



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Mostreig i anàlisi molecular de l'aerosol orgànic a la troposfera baixa: fonts i transformacions

Clara Jaén Flo

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) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.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) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.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) service and by the UB Digital Repository (diposit.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.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Institut de
Diagnosi Ambiental
i Estudis de l'Aigua

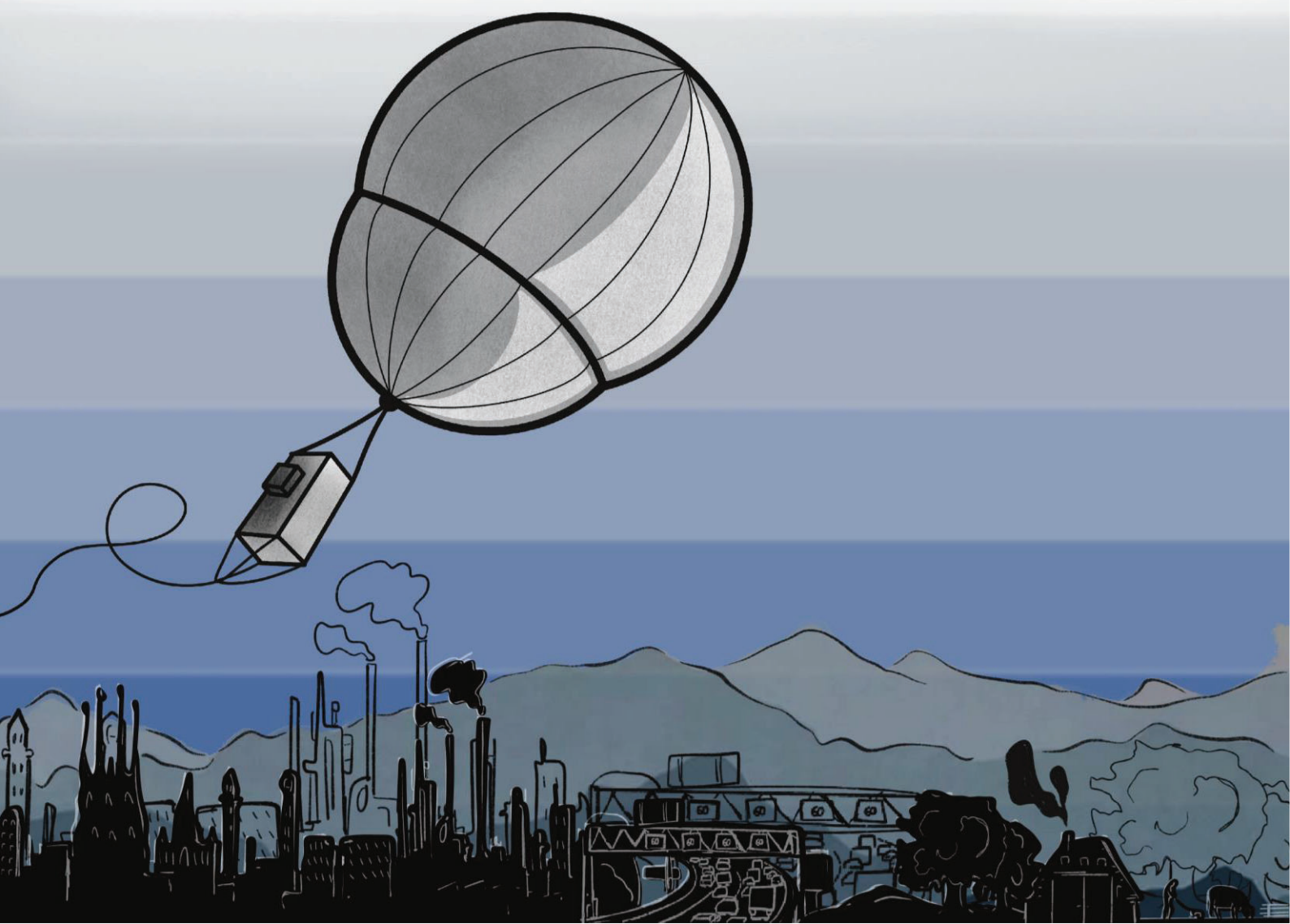


CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Mostreig i anàlisi molecular de l'aerosol orgànic a la troposfera baixa: Fonts i transformacions

◆ ——— Clara Jaén Flo ——— ◆

Tesi Doctoral
2025



Portada per: Marcel Altés Flo



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Universitat de Barcelona

Programa de Doctorat

Química Analítica i Medi Ambient

Mostreig i anàlisi molecular de l'aerosol orgànic a la troposfera baixa: fonts i transformacions

Clara Jaén Flo

Director

Dr. Barend van Drooge

Científic Titular

Director

Dr. Joan Grimalt i Obrador

Professor d'Investigació

Tutora Acadèmica

Dra. Anna Rigol Parera

Professora Titular d'Universitat

Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua,
Consell Superior d'Investigacions Científiques

Departament d'Enginyeria Química
i Química Analítica,
Universitat de Barcelona

Barcelona, maig de 2025

Als que mouen el món guiats per la curiositat

Agraïments

La versió final d'aquesta tesi és el resultat d'anys de feina, d'hores al camp, al laboratori i davant de l'ordinador, de dubtes, de moltes preguntes, i només d'algunes respostes. Però també és fruit del suport i l'acompanyament de moltes persones sense les quals aquest camí hauria estat molt més difícil.

En primer lloc, vull agrair al Dr. Joan Grimalt i al Dr. Barend van Drooge per dirigir aquesta tesi. Gràcies, Barend, per la dedicació, el suport constant i la guia al llarg d'aquest procés. Per estar sempre disponible, per la confiança, la paciència, els consells i per transmetre la teva manera d'enfocar la recerca on tots remem cap a la mateixa direcció. Gràcies per valorar sempre la meva feina i deixar-me treballar amb llibertat. Gràcies, Joan, per l'oportunitat de desenvolupar-me com a científica i, alhora, com a persona. Gràcies per l'ajuda en les diferents etapes de la recerca i per orientar aquesta tesi cap a la seva millor versió.

A la Dra. Anna Rigol, gràcies per la teva orientació i suport al llarg d'aquests anys. I, també, gràcies per haver-me introduït en aquest món ja fa uns quants anys, donant-me una oportunitat tan lluny de casa.

També vull agrair tots aquells que han format part dels diferents projectes i m'han acompanyat en el treball de camp. A més dels directors, gràcies a la Dra. Pilar Fernández, a l'Esther Marco i l'Inma Fernández. Realment, “pescar al cel” ha estat una aventura. Gràcies per la paciència, per estar disponibles a hores intempestives mirant un punt vermell al cel i per fer més amables aquestes hores amb les vostres converses.

Isabel Díez, a tu et dec un agraïment especial. Hem compartit tants moments que no em puc imaginar aquesta tesi sense tu. Gràcies per escoltar-me, confiar en mi i ser sempre la millor companyia durant els llargs dies al laboratori. Gràcies per donar-li a tot un punt d'humor. Espero haver estat un suport igual de fort que el que has estat tu per mi durant aquests anys. Amb la voluntat que tens, no dubtis que arribaràs on vulguis.

No puc deixar d'agrair a la resta de companys del grup de Geoquímica i Contaminació. Gràcies, Raimon Martínez, per tota l'ajuda i per totes les hores discutint i repensant les coses. Ευχαριστώ, Marianda Aretaki, per preocupar-te per com estava cada dia. Gràcies, Natalia Bravo, per ser tan bona escoltant i ajudant. Gràcies als companys de salut, Mercè Garí, Carolina Muñoz, Martí Nogués, Eva Junqué, Alex Caro, Paula Ruíz, Denisse Riqueros, Antonia Merola, Yonting Li, Aurelio Foscari, David Silva i tots els que han passat pel grup al llarg d'aquests anys. També a les noies de paleo, Marta Casado, Yolanda González i Belén Martrat, i a l'equip

d'Espectrometria de Masses, Roser Chaler i Alexandre García. Gràcies a tots per ajudar-me en algun moment, hagi estat amb consells, amb dolços, amb la companyia o amb un simple somriure.

També m'agradaria agrair a tots els coautors dels articles i col·laboradors que han contribuït amb el seu coneixement i suport. Gràcies, Mireia Udina, per introduir-me en el món de la qualitat de l'aire i fer-me veure que la química no està tan allunyada de la meteorologia. Gràcies, Carme Bedia, per totes les aportacions a la toxicologia. Gràcies als companys de Granada i Mallorca. Thanks Professor Roy Harrison for hosting me in Birmingham and always being always available to help. Gràcies, Alfons Puertas, per obrir-nos les portes de l'observatori. Gràcies a les entitats com el Servei Meteorològic de Catalunya, l'Agència de Salut Pública de Barcelona i la Generalitat de Catalunya per facilitar-nos filtres i/o dades.

Gràcies infinites als amics, per ser-hi durant tants anys. Per saber escoltar-me quan em feia falta i també saber quan no volia que se'm preguntés. Gràcies Maria, Pablo, Laura, Elena, Javi, Elias i a la resta del grup. Gràcies a la Cris i la Bet, a la Nuria i el Ferran i també a la Kolla. No puc deixar-me la pinya del CEU, gràcies per fer-me els dies més fàcils, per confiar tant en mi i per acompanyar-me en allò que m'apassiona i que tant he necessitat durant aquests anys.

Per acabar, el meu agraïment de tot cor a tota la família. Als que no van tenir l'oportunitat d'estudiar el que haguessin volgut i als que van haver de marxar lluny de casa per buscar noves oportunitats, aquesta tesi també és vostra. Gràcies als cosins, als tiets, als avis i als que han vingut nous, per estimar-nos i enriquir-nos de les nostres diferències. Gràcies, Marcel, per crear aquesta portada tan bonica. Gràcies als que ja no hi són i als que vindran, heu estat igual de presents. Gràcies, Mama, Papa i Albert, no seria qui soc ni hauria fet aquesta tesi sense vosaltres al costat. Gràcies, Charly, per ser-hi sempre al final del dia i per fer-me sentir capaç fins i tot quan jo ho dubtava. Gràcies a tots per recordar-me que el més importat està fora de les pàgines d'aquesta tesi. Us estimo.

Taula de Continguts

Resum	I
Summary	III
Llista de taules	V
Llista de figures.....	V
Sigles i acrònims	IX
CAPÍTOL 1. Introducció	1
1.1 Partícules en suspensió	3
1.1.1 Fonts i orígens.....	3
1.1.2 Composició	4
1.1.3 Distribució de partícules per mida	9
1.1.4 Impactes sobre la salut.....	12
1.2 Formació d'aerosol secundari	16
1.2.1 Oxidació en fase gas	17
1.2.2 Formació en fase particulada	18
1.3 Paper de la meteorologia en la qualitat de l'aire	19
1.3.1 Pressió atmosfèrica	20
1.3.2 Temperatura i radiació solar	21
1.3.3 Velocitat i direcció del vent	24
1.3.4 Humitat	26
1.3.5 Precipitació	27
1.4 Paper de l'orografia i l'entorn en la qualitat de l'aire	27
1.4.1 Brises en zones costaneres	28
1.4.2 Brises de muntanya.....	29
1.5 Compostos orgànics semi-volàtils a l'aerosol.....	30
1.5.1 n-Alcans.....	31
1.5.2 Hidrocarburs aromàtics policíclics i derivats.....	32
1.5.3 Hopans	37
1.5.4 Sacàrids i poliols.....	38
1.5.5 Àcids dicarboxílics	39
1.5.6 Aerosol secundari biogènic.....	42
1.6 Anàlisi de marcadors en l'aerosol orgànic	43
1.7 Marc legislatiu i antecedents de qualitat de l'aire a Espanya i Europa	47
1.7.1 Qualitat de l'aire a Europa	48
1.7.2 Qualitat de l'aire a Espanya	50
CAPÍTOL 2. Motivació, objectius i estructura.....	53
2.1 Motivació i punt de partida	55
2.2 Objectius	57
2.3 Estructura	58
CAPÍTOL 3. Metodologia.....	61
3.1 Àrees d'estudi	63
3.1.1 Catalunya.....	63
3.1.2 Sierra Nevada.....	68
3.2 Metodologia de mostreig i anàlisi.....	69

3.2.1 Mostreig en superfície.....	69
3.2.2 Mostreig en alçada	71
3.2.3 Dades complementàries	72
3.2.4 Anàlisi de compostos orgànics	72
3.2.4.1 Extracció	72
3.2.4.2 Separació i detecció.....	74
3.2.5 Anàlisi multivariant per l'aportació de fonts.....	78
CAPÍTOL 4. Resultats.....	81
Article 1. Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment.....	83
Material Suplementari Article 1	99
Article 2. Source Apportionment and Toxicity of PM in Urban, Sub-Urban, and Rural Air Quality Network Stations in Catalonia.....	103
Article 3. Oxidative processes of organic molecules in the atmospheric residual layer enhancing the formation of secondary aerosols.....	127
Material Suplementari Article 3	141
Article 4. Origin, transport and processing of organic aerosols at different altitudes in coastal Mediterranean urban areas	165
Material suplementari Article 4.....	189
Article 5. Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain)	199
Material Suplementari Article 5	217
CAPÍTOL 5. Discussió.....	225
5.1 Viabilitat, avantatges i aplicacions de l'anàlisi de volum baix	227
5.2 Dependència espacial i estacional de la composició de l'aerosol orgànic	234
5.3 Dependència de la font en la toxicitat de l'aerosol	241
5.4 Distribució vertical de l'aerosol orgànic	246
5.4.1 Efectes de les inversions de temperatura en la distribució vertical de l'aerosol orgànic.....	247
5.4.2 Efectes de les inversions sobre els aerosols en superfície	253
5.4.3 Oxidació i transport de l'aerosol orgànic	255
5.4.4 Evolució temporal de les inversions d'hivern	261
5.5 Reptes i treball futur	264
CAPÍTOL 6. Conclusions.....	267
Material Suplementari.....	273
Referències	279

Resum

L'aerosol orgànic (OA) representa una fracció molt variable de les partícules en suspensió (PM), i comprendre les seves propietats químiques, físiques i toxicològiques és essencial per millorar la qualitat de l'aire. En les darreres dècades, s'han identificat diversos compostos orgànics que actuen com a marcadors de fonts d'emissió i processos de transformació atmosfèrics i que poden tenir efectes tòxics. Entre aquests es troben els compostos emesos directament a l'atmosfera, l'aerosol orgànic primari (POA), com els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), generats per combustió incompleta de matèria orgànica; els hopans, associats al trànsit rodat; i el levoglucosà, indicador de la crema de biomassa. També s'hi troben compostos formats a l'atmosfera, que constitueixen l'aerosol orgànic secundari (SOA), derivats principalment de l'oxidació de compostos orgànics volàtils com l'isoprè i l' α -pinè. Les condicions meteorològiques influeixen la distribució de tots aquests compostos. No obstant això, el coneixement integrat sobre la composició dels aerosols, les condicions atmosfèriques i els seus efectes sobre la salut humana és limitat, especialment en situacions meteorològiques complexes on la dispersió dels contaminants es veu reduïda.

Aquesta tesi té com a objectiu identificar fonts d'emissió, processos de transformació i patrons de distribució vertical dels aerosols a la troposfera baixa mitjançant l'anàlisi molecular de compostos orgànics presents a les PM en diversos entorns, alçades i condicions atmosfèriques. Primerament, s'ha desenvolupat una metodologia per analitzar PAHs i compostos polars en mostres de volum baix ($<1 \text{ m}^3$) mitjançant GC-MS d'alta resolució. Aquesta tècnica de cost baix ha demostrat ser eficient, amb bona repetibilitat i mostra una bona correlació amb l'anàlisi de volums grans, tot reduint el consum de materials i dissolvents. A més, ha obert la porta a un sistema de mostreig amb globus captius a la troposfera baixa consistent en sondejos de tres hores de duració amb l'objectiu d'estudiar la composició orgànica a dues alçades (superfície i $\sim 400 \text{ m}$). Aquest estudi s'ha dut a terme en entorns industrials, rurals i suburbans i s'ha complementat amb l'anàlisi d'OA a la zona urbana de Barcelona, tot aprofitant la seva orografia.

Les concentracions dels compostos orgànics a diferents alçades mostren una acumulació de POA a la superfície, especialment durant les inversions tèrmiques nocturnes. Aquestes observacions suggereixen que les emissions de trànsit i crema de biomassa es concentren a la capa estable nocturna, amb concentracions que poden diferir fins a un ordre de magnitud a les primeres capes de l'atmosfera. Els compostos secundaris, com alguns PAHs oxigenats i el SOA

biogènic, presenten una distribució més homogènia a la troposfera baixa, amb concentracions sovint més elevades a la capa residual nocturna. A més, les relacions d'aquests amb els seus precursors suggereixen una oxidació més gran en alçada.

En aquesta memòria també s'inclou un estudi conjunt de la composició orgànica de les PM i la toxicitat associada de mostres recollides per autoritats regionals en diverses estacions de monitoratge. Les emissions de vehicles són la font predominant a l'estació urbana de trànsit, mentre que a les zones suburbanes i rurals, la crema de biomassa a l'hivern i el SOA a l'estiu influeixen significativament en la qualitat de l'aire. Les mostres recollides durant l'hivern en zones suburbanes i rurals, riques en aerosols procedents de la crema de biomassa, van provocar la mortalitat més elevada en cèl·lules epitelials pulmonars exposades. Aquests resultats destaquen la necessitat d'estratègies específiques adaptades a cada entorn per millorar la qualitat de l'aire arreu del territori.

Finalment, el treball amplia la perspectiva a un punt elevat a Sierra Nevada (2500 msnm), on s'han identificat diverses fonts i processos a partir de la composició orgànica i inorgànica de les PM. Aquests estan clarament associats a circulacions típiques de zones muntanyoses i de gran escala, com ara el transport de brises de muntanya i les intrusions de pols sahariana. En general, els resultats mostren la forta influència de l'oxidació i del transport d'aerosols de mig i llarg abast sobre la composició química de l'aerosol en aquest lloc elevat.

Paraules clau: Aerosol orgànic, transport atmosfèric, química atmosfèrica, inversió tèrmica, contaminants atmosfèrics.

Summary

The Organic Aerosol (OA) is a variable component of particulate matter (PM), and understanding its chemical, physical, and toxicological properties is essential for improving air quality. Some OA constituents, such as primary organic aerosols (POA) and secondary organic aerosols (SOA), serve as markers for emission sources and atmospheric transformations. Their distribution is strongly influenced by meteorological conditions, and many of these compounds are toxic. However, integrated knowledge of aerosol composition, atmospheric conditions, and their effects on human health remains limited, particularly during complex atmospheric conditions such as stagnation episodes.

This study aims to identify emission sources, transformation processes, and vertical distribution patterns of aerosols in the lower troposphere through molecular analysis of organic compounds in PM across various environments, altitudes, and atmospheric conditions. A methodology is developed to analyse PAHs and polar compounds in low-volume samples ($<1\text{ m}^3$) using high-resolution GC-MS. This technique proves to be accurate, efficient, cost-effective, and demonstrates good repeatability. It also enables the use of a novel sampling methodology with tethered balloons in the lower troposphere, providing valuable insights into organic composition at two different altitudes in industrial, rural, urban and sub-urban environments.

The study finds that POA tends to accumulate near the surface, especially during winter temperature inversions, with higher concentrations of compounds such as PAHs, hopanes, and levoglucosan. SOA exhibits a more homogeneous distribution in the lower troposphere, often with higher concentrations in the nocturnal residual layer. Moreover, their ratios with respect to their precursors suggest increased oxidation at higher altitudes.

The research described in this PhD dissertation also includes an integrated study of PM composition and the associated toxicity of samples collected in monitoring stations. Toxicity tests on lung epithelial cells revealed higher toxicity in winter samples from rural and sub-urban areas, primarily due to biomass burning, than those from urban areas, dominated by traffic emissions. This difference highlights the need for differentiated air quality improvement strategies for urban and rural regions. Finally, the described research is extended to Sierra Nevada, showing the significant influence of medium- and long-range aerosol transport and oxidation on aerosol composition in high-altitude areas.

Llista de taules

Taula 1. Característiques de cada mode. Adaptat de USEPA (2019).....	11
Taula 2. Resum de l'evidència científica sobre efectes de les diferents fraccions de les PM sobre la salut i alguns exemples dels efectes observats. Adaptat de USEPA (2019).....	14
Taula 3. n-Alcans estudiats en aquest treball.	31
Taula 4. Nom, codi, classificació segons activitat cancerígena per la IARC, Factor de Toxicitat Equivalent (TEF) i Factor Equivalent Potencial (PEF) dels diferents PAHs estudiats.	34
Taula 5. Grups i marcadors orgànics principals i els dissolvents i mètodes de separació i detecció més utilitzats per la seva anàlisi.	46
Taula 6. Valors de referència i lindars d'activació, informació i alerta dels contaminants legiscats en referencia a l'aerosol i d'altres gasos rellevants en aquest treball	49
Taula 7. Compostos de la fracció polar en ordre d'elució i la relació m/z dels seus ions de quantificació.	76
Taula 8. Compostos de la fracció apolar en ordre d'elució, la relació m/z dels seus ions de quantificació i les transicions de l'equip en tàndem.	77
Taula 9. Incerteses expandides de la comparació entre mètodes i coeficients de variació (RSD) de l'estudi de repetibilitat de la mostra d'estiu i la mostra d'hivern. ND: No detectat.	229

Llista de figures

Figura 1. Distribució idealitzada en volum i en nombre segons la mida de la partícula seguint les distribucions log-normals proposades per Jaenicke (1993) i Seinfeld & Pandis (2016) per un lloc rural.....	12
Figura 2. Exemple il·lustrat dels diferents nivells de penetració de les diferents fraccions al sistema respiratori.....	13
Figura 3. Esquema simplificat de les possibles reaccions d'oxidació dels VOCs a través de la formació de radicals. Les fletxes negres gruixudes indiquen reaccions que poden reduir significativament la volatilitat i les grises les que poden augmentar-la. Adaptat de Kroll & Seinfeld (2008) i Ziemann & Atkinson (2012).	17
Figura 4. Esquema del comportament atmosfèric sota altes i baixes pressions. Adaptat de Stull (1988).	20
Figura 5. Esquema dels moviments verticals de les masses d'aire en funció de la seva temperatura.	23
Figura 6. Esquema de la variació de temperatura potencial amb l'alçada en condicions estable, neutre i inestable.	23
Figura 7. Comportament de la capa límit en zones d'altres pressions durant les diferents hores del dia. Adaptat de Stull (1988).	24
Figura 8. Imatge de satèl·lit del 7 de Juny de 2024. Imatge obtinguda a NASA Worldview (https://worldview.earthdata.nasa.gov ; Corrected Reflectance (Terra/MODIS)).	25
Figura 9. Moviment de les masses d'aire en les brises costaneres.....	28
Figura 10. Moviment de les masses d'aire en les brises a zones muntanyoses.	29

Figura 11. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics estudiats en aquest treball.	33
Figura 12. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics metilats estudiats en aquest treball.	35
Figura 13. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics oxigenats estudiats en aquest treball.	36
Figura 14. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics nitrogenats estudiats en aquest treball.	37
Figura 15. Estructura dels hopans estudiats en aquest treball.	38
Figura 16. Estructura dels sacàrids i poliols estudiats en aquest treball.	39
Figura 17. Estructura dels àcids dicarboxílics estudiats en aquest treball.	40
Figura 18. Mecanismes possibles de formació i/o degradació de diàcids, oxoàcids o α -dicarbonils en fase aquosa. Adaptat de Pavuluri et al. (2015).	41
Figura 19. Mecanismes proposats per la formació dels compostos secundaris de l'isoprè estudiats. Es mostren els mecanismes preferents en abundància d'òxids de nitrogen i en baixes concentracions d'aquests. Per simplicitat, només es mostren els productes estudiats en aquest treball. Adaptat de Claeys & Maenhaut (2021) i Y. H. Lin et al. (2013).	42
Figura 20. Estructura de l' α -pinè i els seus productes de degradació estudiats en aquest treball.	43
Figura 21. Mapa de la península Ibèrica amb els llocs de mostreig d'aquest treball. Font: Google Earth Pro.	63
Figura 22. Llocs de mostreig a Catalunya i la seva classificació. Font Google Earth Pro.	65
Figura 23. Llocs de mostreig a Barcelona a dues altituds. Font: Google Earth Pro.	66
Figura 24. Entorns dels diferents llocs de mostreig a Catalunya. Font: Google Earth Pro.	67
Figura 25. Lloc de mostreig a Sierra Nevada amb la ciutat de Granada a la part baixa de la serralada. Font: Google Eath Pro.	68
Figura 26. Imatges dels tres captadors d'alt volum fets servir en aquest estudi i exemple d'un filtre recollit per cada equip. a) DHA-80 (Digitel) a l'Observatori Fabra b) CAV-A/MSb (MCV) a Sierra nevada c) CAV-A/R (MCV) a Vic.	70
Figura 27. Imatge del aetalòmetre AE51 (blau), la bomba AirChek XR5000 (negre) i els filtres de volum baix recollits.	70
Figura 28. Imatge del mostreig en alçada amb globus captius i els instruments utilitzats.	71
Figura 29. Esquema de derivatització per a un compost amb grup OH.	73
Figura 30. Descomposició de la matriu de dades normalitzada amb MCR-ALS.	79
Figura 31. Correlacions de les concentracions dels compostos polars estudiats en l'extracció convencional i l'extracció de petites perforacions.	230
Figura 32. Correlacions de les concentracions de tots els compostos analitzats en dos replicats de la mostra d'estiu i en dos replicats de la mostra d'hivern.	231
Figura 33. Freqüències de detecció en mostres de volum alt i baix recollides a la primavera i estiu a Mollerussa, i a l'hivern a Vic i al Vallès.	233
Figura 34. Concentracions del benzo[a]antracè, la suma del SOA de l'isoprè i de l'àcid succínic als llocs estudiats classificat per estació de l'any a les mostres de PM ₁₀ i TSP en superfície.	235
Figura 35. Diagrama de caixes de les concentracions de compostos o grups de compostos seleccionats a tots els estudis inclosos en aquesta tesi. Concentracions només a les PM ₁₀ o TSP en superfície.	236

Figura 36. Correlació entre la concentració de Benzo[a]pirè a les mostres de l'ARTICLE 2 mesurades en aquesta tesi respecte a les mesurades per la Generalitat de Catalunya (GENCAT) i l'Agència de Salut Pública de Barcelona (ASPB).....	237
Figura 37. Correlacions de Pearson entre els compostos estudiats a totes les mostres en superfície i dendrograma de clústers. Només es mostren els compostos analitzats en més d'un article presentat al treball.....	240
Figura 38. Puntuacions de la descomposició per MCR a les mostres de Barcelona, Manlleu, Bellver. També es mostra la TEQ i l'IC50 de cada mostra.	243
Figura 39. Percentatges de càrregues (MCR-ALS) de cada compost present als diferents components.....	243
Figura 40. Diferents correlacions entre la suma de puntuacions, les puntuacions de la crema de Biomassa, la concentració de PM ₁₀ i les IC50 obtingudes.	244
Figura 41. Concentració de diferents compostos marcadors al terra i al globus sota diferents condicions d'estancament: inversió diürna, inversió nocturna i condicions estàndard durant el dia. Les línies uneixen les concentracions al terra i al globus d'un mateix sondeig. Els símbols sobre els claudàtors indiquen la significança del test Wilcoxon per dades per parelles.	248
Figura 42. Concentració de diferents compostos marcadors al punt urbà i al punt en alçada de la ciutat de Barcelona durant el dia i durant la nit. Les línies uneixen les concentracions dels dos llocs en un mateix període de mostreig. Els símbols sobre els claudàtors indiquen la significança del test Wilcoxon per dades per parelles.	250
Figura 43. Índex de disminució (DI) mitjà de les concentracions en alçada respecte a la superfície per la majoria dels compostos marcadors estudiats en condicions d'inversió i condicions estàndard de l'atmosfera a l'ARTICLE 3 (a) i durant el dia i la nit a l'ARTICLE 4 (b).	252
Figura 44. Concentracions al terra d'alguns compostos marcadors en funció de la temperatura en superfície i el gradient de temperatura potencial vertical ($\Delta\theta = \theta_{\text{globus}} - \theta_{\text{terra}}$) per cada sondeig de l'ARTICLE 3.	254
Figura 45. Relacions entre alguns compostos en fase particulada a terra i en alçada al llarg de les diferents campanyes de mostreig. La línia que uneix la parella de dades de cada mostreig està acolorida segons la diferència de temperatura potencial entre les dues alçades. Cal destacar que només es mostren els sondejos on cap dels valors es troba per sota del límit de detecció.	256
Figura 46. Relacions entre alguns compostos en fase particulada a terra i al lloc en alçada per a les dades de l'ARTICLE 4 (Barcelona). Cal destacar que només es mostren els sondejos on cap dels valors dels compostos implicats a la relació es troba per sota del límit de detecció.....	257
Figura 47. Series temporals de diferents variables i concentracions de compostos estudiats a les campanyes d'hivern fetes amb globus captius. Els sondejos es troben ombrejats segons si es van fer sota condicions d'inversió tèrmica (groc) o condicions estàndard (gris). Les línies discontinues no tenen cap significat, s'han afegit per facilitar la visualització. Les dades d'irradiància solar s'han obtingut de l'estació meteorològica de la XEMA més propera; Gurb[V3] pel suburbà i Parets del Vallès[XG] per l'industrial.	263

Sigles i acrònims

Nota: gran part de les sigles i acrònims utilitzats al llarg d'aquesta tesi provenen dels noms en anglès.

agl	Sobre el nivell del terra
AMS	Espectròmetre de masses d'aerosols
AQG	Directrius de qualitat de l'aire
aqSOA	SOA aquós
ASL	Sobre el nivell del mar
ASPB	Agència de Salut Pública de Barcelona
BB	Crema de biomassa
BBOA	Aerosol orgànic de la crema de biomassa
BC	Carboni negre
BCe	Carboni negre equivalent
BLD	Per sota del límit de detecció
BrC	Carboni marró
BSTFA	N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
BVOC	Compostos orgànics volàtils biogènics
CMB	Balanç de masses químic
CPI	Índex de preferència de carboni
DCA	Àcids dicarboxílics
DF	Freqüència de detecció
DI	Índex de disminució
DMEM	Medi Eagle Modificat de Dulbecco
EC	Carboni elemental
EEA	Agència Europea del Medi Ambient
EU	Incertesa expandida
FID	Detector de ionització de flama
FLD	Detector de fluorescència
GC	Cromatografia de gasos
GC-MS	Cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses
GCxGC	GC de dues dimensions
GENCAT	Generalitat de Catalunya
GFS	Sistema de predicció global
HP-5MS	(5 % fenil)-metilpolisiloxà
HPLC	Cromatografia de líquids d'alta resolució
HYSPLIT	Model Híbrid de Trajectòries Lagrangianes Integrades de Partícules Individuals
IA	Aerosol inorgànic
IARC	Agència Internacional de Recerca sobre el Càncer
IC50	Concentració inhibidora mitjana
IDAEA	Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua
INV	Condicions d'inversió tèrmica
IPCC	Grup Intergovernamental d'Experts sobre el Canvi Climàtic
IRTA	Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries
LC	Cromatografia de líquids
LOD	Límit de detecció
MCR-ALS	Resolució de corba multivariant - alternança de mínims quadrats
metil-PAH /mPAH	PAH metilats
MITECO	Ministeri per a la Transició Ecològica
MLOD	Límit de detecció del mètode
MPAN	Nitrat de peroxiacetil de la metacroleïna

msnm	Metres per sobre del nivell del mar
MT/2MT	Metiltetrols
NAM	Nous mètodes analítics
ND	No detectat
nitro-PAH/nPAH	PAH nitrogenats
NO _x	Òxids de nitrogen
NPF	Formació de noves partícules
NVOC	Compostos orgànics no volàtils
OA	Aerosol orgànic
OC	Carboni orgànic
oxy-PAH /OPAH	PAH oxigenats
PAH	Hidrocarburs aromàtics policíclics
PBL	Capa límit planetària
PBLH	Alçada de la capa límit planetària
PCA	Anàlisi de components de principals
PM	Partícules en suspensió
PM _{0.1}	PM amb un diàmetre aerodinàmic de menys de 0.1 µm
PM ₁₀	PM amb un diàmetre aerodinàmic de menys de 10 µm
PM _{2.5}	PM amb un diàmetre aerodinàmic de menys de 2.5 µm
PMF	Factorització de matriu positiva
POA	Aerosol orgànic primari
RSD	Coefficient de variació
SIA	Aerosol inorgànic secundari
SMC/Meteocat	Servei Meteorològic de Catalunya
SOA	Aerosol orgànic secundari
STD	Condicions estàndard
SVOC	Compostos orgànics semivolàtils
TC	Carboni total
TEF	Factor de toxicitat equivalent
TEQ	Quocient de toxicitat equivalent
TMS	Trimetilsilil
TOF	Temps de vol
TSP	Partícules totals en suspensió
UCM	Mescla química no resolta
UE	Unió Europea
USEPA	Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units
VOC	Compostos orgànics volàtils
WHO	Organització Mundial de la Salut
WMB	Conca mediterrània occidental
WPS	Test Wilcoxon de dades per parelles
WRF	Recerca i predicció del temps
WSOA	SOA soluble en aigua
XEMA	Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques
XVPCA	Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica
ZBE	Zones de baixes emissions

An aerial photograph of a vast valley. In the foreground, there are dry, brownish hills with sparse vegetation. The middle ground shows a wide expanse of green fields and a network of roads. In the background, a city is visible, followed by a range of mountains under a clear blue sky. The text 'CAPÍTOL 1. *Introducció*' is superimposed on the upper part of the image.

CAPÍTOL 1. *Introducció*

1.1 Partícules en suspensió

Les partícules en suspensió (PM) són, per definició, partícules sòlides o líquides de substàncies orgàniques o inorgàniques que es troben suspeses a l'atmosfera, excloent-ne l'aigua pura. Aquestes partícules tenen una àmplia gamma de mides, composicions i orígens que donen lloc a mescles complexes de compostos amb diferents propietats físiques i químiques. Les partícules atmosfèriques més grans, al voltant de 100 µm de diàmetre, es poden veure directament amb l'ull humà; en canvi, es necessiten tècniques com la microscòpia electrònica per tal de veure les més petites, al voltant de 100 nm de diàmetre. La presència de PM es considera contaminació atmosfèrica quan la composició natural de l'atmosfera es veu alterada per entrades naturals o antropogèniques de partícules. Els seus impactes s'han observat en molts aspectes del planeta, incloent-hi el forçament climàtic, els ecosistemes, els organismes vius i la salut humana.

La contaminació de l'aire va esdevenir un tema important en les discussions de salut pública després de diversos episodis de contaminació elevada que van tenir lloc a mitjans del segle XX, com els ocorreguts a Meuse Valley (Bèlgica, 1930), Donora (Estats Units, 1948), Poza Rica (Mèxic 1950), i Londres (Anglaterra 1952). Aquests esdeveniments van provocar un nombre significatiu de morts i malalties respiratòries que van evidenciar greus impactes de la contaminació atmosfèrica i la necessitat d'accions científiques i legislatives immediates per a prevenir aquests episodis. Així, es van començar a destinar més recursos a la recerca científica i es van implementar diversos incentius polítics, com ara restriccions a les operacions industrials, tancaments temporals o innovacions tecnològiques. Des de llavors, s'ha utilitzat l'evidència científica per implementar estàndards de qualitat de l'aire i protegir la salut pública i els ecosistemes.

En l'àmbit científic de la qualitat de l'aire, els termes “aerosol” i “partícules en suspensió” s'utilitzen indistintament, tot i que els diferencien algunes particularitats. El terme “aerosol” fa referència a una suspensió de partícules sòlides o líquides dins d'un gas, incloent les dues fases en la definició, mentre que “partícules en suspensió” només fa referència a les partícules i no al gas que les conté. No obstant això, en aquest treball s'utilitzaran com a sinònims d'aquí en endavant.

1.1.1 Fonts i orígens

L'augment de la càrrega de PM a l'atmosfera pot ser de diferents naturaleses. Una possibilitat és que sigui ser deguda a causes naturals com ara l'erosió del sòl, la resuspensió de pols, la formació d'esprai marí, l'activitat volcànica, els incendis forestals, l'esporelació, les

emissions de pol·len o la dispersió de bacteris i virus. Aquestes fonts poden tenir un impacte significatiu en la qualitat de l'aire, però formen part de la naturalesa de la Terra i es coneixen com a fonts naturals. D'altra banda, les contribucions de les activitats humanes, especialment en àrees urbanes i industrials, es consideren fonts antropogèniques i poden impactar des de escala local fins a escala global. Aquestes són un subproducte de molts sectors socials i econòmics com ara el transport (emissions dels motors, pols de carretera, lubricants...), l'agricultura (fumigació, recol·lecció, llaurada, incendis prescrits, vehicles agrícoles...), el residencial (calefacció domèstica, cuina, productes de la llar...), la construcció (demolició, desenvolupament d'edificis...), la indústria (reaccions químiques, fosa i refinament de metalls, combustió de carbó/petroli/gas natural, fabricació, refinament de petroli cru...) o la ramaderia (alimentació, activitat animal...).

Una altra classificació important dels aerosols és segons com entren a l'atmosfera. Aquells que són emesos directament per les fonts que els produeixen s'anomenen aerosols primaris i poden ser d'origen natural o antropogènic. D'altra banda, aquells que es formen a l'atmosfera s'anomenen aerosols secundaris. Aquesta formació es produeix a partir d'aerosols primaris i/o de compostos en fase gas i pot tenir lloc mitjançant reaccions químiques o processos físics com ara la condensació. D'aquesta manera, les estratègies per reduir els contaminants primaris passen principalment per la reducció de les emissions de les fonts i es poden aplicar amb relativa facilitat gràcies a la seva traçabilitat. En canvi, la formació dels contaminants secundaris depèn de les emissions de precursors primaris i de molts factors més, sobretot meteorològics i de la composició de l'aire, fet que dificulta aplicar mesures efectives per reduir el seu impacte.

1.1.2 Composició

La gran varietat de fonts i processos que donen lloc a l'aerosol atmosfèric resulta en composicions molt diverses i dinàmiques d'aquest. És essencial, doncs, conèixer la composició de l'aerosol per tal de conèixer les possibles fonts i les transformacions que hagi pogut patir i poder aplicar mesures de mitigació eficaces. En referència a la composició química de l'aerosol, se'n distingeixen dues fraccions principals; la fracció orgànica i la inorgànica. L'aerosol inorgànic (IA) està format principalment per sals, òxids i metalls. Entre els components més rellevants es troben:

- Sulfat (SO_4^{2-}): Es forma a partir del diòxid de sofre (SO_2) en reaccions d'oxidació en fase gas o heterogènies (C. Liu et al., 2012; Ravishankara, 1982) i ha estat directament relacionat amb l'acidesa de l'aerosol (Waldman et al., 1990). Tot i que també s'ha descrit

la seva emissió directa per fonts com la combustió domèstica (Q. Dai et al., 2019), és un compost majoritàriament secundari i és problemàtic en zones amb gran activitat industrial i en zones amb erupcions volcàniques freqüents (Pattantyus et al., 2018). Sovint es troba en forma de sulfat d'amoni, calci, potassi o sodi, o bé en forma d'àcid sulfúric.

- ▶ Nitrat (NO_3^-): És també un compost secundari format a partir dels òxids de nitrogen (NO_x) en presència d'oxidants en fase gas (OH , NO_3 , i O_3) (Pun & Seigneur, 1999). El més abundant és el nitrat d'amoni que es forma en presència de l'amoníac (NH_3) emès principalment per activitats agrícoles i ramaderes (H. Fu et al., 2020). Per tant, les concentracions més altes les trobem en zones urbanes, industrials i agrícoles.
- ▶ Amoni (NH_4^+): És producte de les reaccions de l' NH_3 amb àcids com el sulfúric (H_2SO_4), nítric (HNO_3) o clorhídric (HCl) per generar les seves respectives sals (Nowak et al., 2010). Per tant, altera l'acidesa dels aerosols, tot modificant les seves propietats.
- ▶ Clorur (Cl^-): La principal font és l'aerosol marí en zones costaneres on es troba en forma de NaCl , però també pot ser emès per volcans, incendis o indústries en diferents formes, entre elles l' HCl (Gunthe et al., 2021; Simpson et al., 2015).
- ▶ Carbonat (CO_3^{2-}): Es troba principalment en forma de carbonat de Calci o Magnesi a causa de la seva presència als sòls o a la seva emissió a la indústria de la construcció o la mineria. A causa de la seva basicitat, neutralitza els àcids presents als aerosols modificant la seva acidesa (Dentener et al., 1996; Seinfeld & Pandis, 2016).
- ▶ Metalls abundants: Aquest grup inclou els metalls que es troben en concentracions més altes a l'atmosfera. Provenen majoritàriament de fonts naturals com ara la pols del sol (p. ex.: Fe, Ca, Mg, K, Al, Si i Mn), l'esprai marí (p. ex.: Ca, Mn, K i Na), l'activitat volcànica (p. ex.: Fe, Mg, K, Ti i Al) o l'erosió de minerals (p. ex.: Ca, Ti i Fe). Tanmateix, també poden ser emesos per activitats humanes com la metal·lúrgia (p. ex.: Fe, Mg i Ti) o altres activitats industrials (p. ex.: Mn i K) (Calabrese et al., 2011; Wu et al., 2007).
- ▶ Metalls traça: Són aquells metalls que es troben en concentracions més petites al medi ambient, però, tot i això, poden tenir efectes significatius per la salut dels organismes que es troben exposats. Aquests efectes inclouen problemes respiratoris, cardiovasculars, neurològics i en el desenvolupament de l'embaràs (Bell et al., 2010; L. C. Chen & Lippmann, 2009; Cory-slechta et al., 2020; Gehring et al., 2015). Poden ser emesos per fonts naturals, però a l'entorn humà la majoria provenen de fonts antropogèniques, ja que estan relacionats amb activitats com la producció d'acer (p. ex.: Cr, Ni, Zn, Mo, Se, Pb i Sn), les plantes petroquímiques (p. ex.: V i Ni), la metal·lúrgia de coure (p. ex.: As, Bi, Ga i Cu), la combustió de carbó (p. ex.: Hg, As, Ni, Cd and Pb) o el trànsit rodat (p. ex.: Zn,

Ba, Cu and Sb per l'abrasió dels frens i pneumàtic, o Ti, Sr i Zr per la resuspensió de les vies pavimentades) (Querol et al., 2007; Senior et al., 2020). La majoria d'aquests metalls es troben en forma de nitrats, sulfats, carbonats o òxids.

Pel que fa a l'aerosol orgànic (OA), aquest engloba una gran quantitat de compostos orgànics amb diferents grups funcionals. Entre els grups més rellevants es troben:

- Hidrocarburs alifàtics: Cadenes de carboni que poden estar units mitjançant enllaços senzills (alcans), dobles (alquens) o triples (alquins). Poden tenir estructures lineals, ramificades o cícliques. Els de cadenes més curtes sovint es troben en fase gasosa en condicions atmosfèriques normals.
- Hidrocarburs aromàtics: Són aquells hidrocarburs amb almenys una estructura cíclica plana amb electrons π deslocalitzats que compleix la regla de Hückel (estructura cíclica plana amb $4n + 2$ electrons π , (Hückel, 1931)). Aquesta estructura aporta estabilitat als hidrocarburs cíclics i fa que tinguin una reactivitat específica. Els anells aromàtics més comuns són de sis carbonis seguint l'estructura del benzè (C_6H_6). Aquells compostos amb un únic anell aromàtic sovint es troben en estat gasós mentre que aquells més grans es troben en la fase particulada.

Dins d'aquests dos grans grups, els compostos orgànics poden tenir heteroàtoms que formen part de diferents grups funcionals. A l'aerosol atmosfèric trobem principalment:

- Compostos oxigenats: Entre els més comuns s'inclouen els alcohols (grup hidroxil; $R-OH$), les cetones (grup carbonil unit a dos carbonis; $R-(CO)-R'$), els aldehids (grup carbonil a un carboni terminal; $R-CHO$), els àcids carboxílics (grups carboxil; $R-COOH$) o els èsters (enllaç èster; $R-COO-R'$).
- Compostos nitrogenats: Sovint es troben en forma d'amines (grup amino, $R-NH_2$), amides (grup carbamoïl; $R-CON-R'R''$), nitrils (grup ciano; $R-CN$), nitrats (èsters de l'àcid nítric; $R-ONO_2$), nitrits (èsters de l'àcid nítrós; $R-ONO$) o nitroderivats (grup nitro; $R-NO_2$).
- Compostos sulfurats: Els més abundants a l'aerosol són els tiols (grup sulfhidril; $R-SH$), els sulfats (èsters de l'àcid sulfúric; $R-OSO_3^-$) i els sulfonats (grup sulfonat; $R-SO_3^-$).
- Compostos fosforats: Normalment en forma de fosfats (èsters de l'àcid fosfòric; $R-OPO_3^{2-}$) o fosfonats (grup fosfonat; $R-PO_3^{2-}$).

Alguns d'aquests compostos orgànics amb heteroàtoms arriben a l'atmosfera per l'ús que en fem els humans, com alguns fosfats, que es fan servir com a plaguicides (Nascimento et al., 2017), alguns sulfats i sulfonats, que es fan servir com tensioactius (Cochran et al., 2016),

o els èsters de l'àcid ftàlic, coneguts com a ftalats, que es fan servir com a plastificants (H. Chen et al., 2019). Tot i això, la gran majoria d'aquests compostos, es formen per reaccions d'oxidació a l'atmosfera en presència d'oxidants forts com l'ozó, l'òxid de nitrogen o els radicals hidroxil ($\cdot\text{OH}$) i nitrat ($\cdot\text{NO}_3$) (Asaoka et al., 2019; H. Zhang et al., 2012).

La contribució de la fracció orgànica i inorgànica a l'aerosol depèn de molts factors com ara la localització geogràfica, l'estació de l'any i les fonts característiques de l'indret. En general, els principals constituents de l'aerosol són els minerals, els ions solubles en aigua i la matèria orgànica (F. Yang et al., 2011). La contribució de la part orgànica pot ser molt variable sovint oscil·lant entre el 20 i el 80 % de la massa total de l'aerosol (Jimenez et al., 2009; Murphy et al., 2006; Putaud et al., 2004; Q. Zhang et al., 2007).

Un aspecte important de l'aerosol és la seva solubilitat en aigua que dependrà principalment de la polaritat. Pel que fa la fracció orgànica, al conjunt de compostos que es dissolen en la fase aquosa se l'anomena aerosol orgànic soluble en aigua (WSOA) i pot representar percentatges elevats de l'OA (Sullivan et al., 2004; Zappoli et al., 1999).

La major part de l'aerosol inorgànic està ben caracteritzat. En canvi, després de dècades de recerca, s'estima que només s'han identificat entre un 10 % i un 30 % dels compostos orgànics presents a l'aerosol (Hoffmann et al., 2011). Això és degut a la gran quantitat de compostos que es poden trobar tan directament emesos com formats a l'atmosfera que tenen propietats fisicoquímiques molt diverses. Per tant, es necessiten tècniques d'anàlisi diferents segons les característiques dels compostos, aspecte que dificulta una caracterització completa de l'aerosol orgànic. A l'apartat 1.5 s'hi troben més detalls sobre els compostos específics estudiats en aquest treball.

A causa de la complexitat de l'anàlisi química a nivell molecular de les PM, s'han definit diversos conceptes relativament fàcils de mesurar que es basen en les diferents propietats físiques i químiques de les diferents fraccions. Això ha permès un monitoratge fàcil de l'aerosol per una primera aproximació a les principals fonts i processos. No hi ha definicions clares d'aquests termes i sovint es defineixen segons la metodologia d'anàlisi. Aquests són:

- Carboni orgànic (OC): Fa referència al carboni present als compostos orgànics de les PM. La majoria dels seus constituents dispersen la radiació solar, tot i que també s'ha observat la seva capacitat per absorbir la llum (Kirchstetter et al., 2004; L. Liu et al., 2022).
- Carboni elemental (EC): Fa referència al carboni elemental present a les PM, normalment en forma d'estructura amorfa similar al grafit (Stevenson, 1982). És un dels principals

constituents del sutge, per tant, producte de fonts de combustió incompleta, tant fòssils com de biomassa. L'EC té una gran capacitat per absorbir la llum (Horvath, 1993). Atès el seu mètode d'anàlisi, també es defineix com la fracció de carboni que s'oxida per sobre d'una determinada temperatura en una atmosfera d'oxigen.

- Carboni negre (BC): Es pot definir com la fracció de l'aerosol que és capaç d'absorbir la llum en l'espectre visible (Bond et al., 2013). Normalment implica el sutge de color negre.
- Carboni marró (BrC): Fracció del carboni orgànic capaç d'absorbir en la regió del blau i l'ultraviolat (Andreae & Gelencsér, 2006).
- Carboni total (TC): És la suma del carboni present a les PM en totes les seves formes. Es calcula amb la suma de l'OC i l'EC.

La determinació de l'OC i EC es fa amb filtres on s'ha recollit PM amb una combinació de tècniques tèrmiques i òptiques. Essencialment, el filtre s'escalfa progressivament en una atmosfera inerta carbonitzant la fracció orgànica per determinar l'OC i posteriorment s'escalfa en una atmosfera amb oxigen per oxidar l'EC. Durant el procés, es monitoritzen variables òptiques per diferenciar correctament les dues etapes (Panteliadis et al., 2015). En molts casos els termes EC i BC s'usen indistintament, però, en determinar-se de maneres diferents, pot haver-hi variacions entre ells. A diferència de l'OC i l'EC, el BC s'analitza per mètodes òptics amb instruments com els aetalòmetres que mesuren l'atenuació d'un raig de llum en passar per un filtre que conté les PM. A vegades, com que no es pot garantir que l'atenuació de la radiació sigui únicament deguda al BC, s'utilitza el concepte de carboni negre equivalent (BC_e). A més, la longitud d'ona i altres paràmetres òptics utilitzats en les determinacions afecten en les mesures, ja que les propietats òptiques de l'aerosol depenen fortament de la composició (Massabò et al., 2015).

El BC, EC, OC i SO_4^{2-} presents a l'atmosfera tenen diversos efectes sobre el sistema climàtic, fet que emfatitza la importància del seu monitoratge i caracterització. La capacitat d'absorbir llum de l'EC i el BC, i fins i tot de l'OC, pot provocar un escalfament de l'atmosfera i contribuir a l'escalfament global (Y. Zhang et al., 2017). De fet, s'estima que el BC és la segona causa de forçament climàtic antropogènic després del CO_2 (Ramanathan & Carmichael, 2008). D'altra banda, part de l'OC i el SO_4^{2-} poden dispersar la llum, tot influint en la visibilitat i en l'albedo de les partícules i generar un refredament de l'atmosfera. A més, poden actuar com a nuclis de condensació en la formació de núvols i també provocar un forçament climàtic (Wolf et al., 2020). És a dir, els efectes derivats de les diferents composicions, distribucions, higroscositats i propietats òptiques dels aerosols poden contribuir en sentit oposats al canvi climàtic. Això fa que l'efecte global dels aerosols al canvi climàtic tingui associada una gran

incertesa. Tot i això, l'informe del IPCC del 2021ⁱ atribueix un efecte de refredament de 0.4 °C als aerosols. A més dels efectes sobre el clima, l'aerosol i els compostos associats poden tenir efecte sobre la salut humana, que depèn de la composició química, però també de la mida de partícula.

1.1.3 Distribució de partícules per mida

Les PM es classifiquen en funció del diàmetre aerodinàmic més gran de la fracció. PM₁₀ es refereix a les partícules amb un diàmetre aerodinàmic de menys de 10 micròmetres (µm), PM_{2.5} a menys de 2.5 µm, PM₁ a menys d'1 µm i PM_{0.1} a partícules de fins a 0.1 µm, que també es coneixen com a partícules ultrafines. El diàmetre aerodinàmic d'una partícula es defineix com el diàmetre que té una esfera d'aigua ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) amb la mateixa velocitat de deposició gravitacional en l'aire que la partícula en qüestió. Per posar en perspectiva aquestes mides, el cabell humà té un diàmetre mitjà de 70 µm, notablement major a la fracció més gran esmentada anteriorment. Les partícules més grans, al voltant de 10 µm, es troben en la mateixa escala que les partícules de pols, els grans de pol·len o les espores dels fongs. Les partícules al voltant de 2.5 µm són similars en mida als bacteris i la fracció ultrafina podria ser comparable als virus i les molècules grans.

La mida de les PM té diferents implicacions en termes d'impacte al sistema terrestre i als humans. Per exemple, pot determinar els processos de deposició i transport dominants i també impactar en la reducció de la visibilitat i el forçament del clima de maneres diferents. A més, la mida de les partícules té una gran rellevància a l'hora de determinar els efectes sobre la salut humana. La mida de les partícules depèn fortament de l'origen i el procés de formació, fet que implica diferents composicions per a cada marge de mida de partícules. Per diferenciar-los, el total de partícules en suspensió (TSP) es divideix en modes caracteritzats per diferents composicions i abundàncies, com es mostra en l'exemple idealitzat de la Figura 1. Aquests tres modes són:

- Mode nucleació: Aquest mode comprèn les partícules amb diàmetres aerodinàmics més petits de 0.1 µm, per tant, també es coneix com a mode ultrafi. Aquestes partícules s'originen principalment mitjançant processos de conversió de gas a partícules quan els compostos orgànics volàtils (VOC) nucleen en superar la pressió de vapor de saturació a una temperatura específica. Així, aquestes partícules es produeixen típicament en

ⁱ The Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. (Consulta: 09/10/2024)

processos de combustió a temperatures altes com els que es produeixen en instal·lacions industrials, motors o erupcions volcàniques. Les partícules incloses en aquest mode són dominants en el nombre de partícules, però representen una fracció petita de la concentració de massa relativa de PM. Tenen una vida atmosfèrica relativament curta, ja que coagulen per formar molècules més grans o col·lapsen ràpidament a superfícies a causa del moviment brownià que descriuen (Kim et al., 2006). La nucleació per formar partícules noves es produeix en atmosferes amb càrregues baixes d'aerosols, ja que els vapors condensaran preferentment en partícules preexistents si n'hi ha suficients a l'ambient (Weber et al., 1997).

- Mode d'acumulació: Aquest mode comprèn partícules amb mides que van des de 0.1 a 2.5 μm i constitueixen una fracció important de la massa de PM. Es poden formar per emissions directes, coagulació de partícules més petites, reaccions atmosfèriques o condensació de vapors. De fet, aquest mode implica una gran disponibilitat de superfícies per facilitar la reactivitat, la condensació i el creixement de les partícules. El nom del mode és degut a les vides atmosfèriques llargues d'aquestes partícules que s'acaben acumulant amb el temps. A causa de la seva mida intermèdia, aquestes partícules tenen taxes de difusió i deposició baixes i romanen suspeses a l'atmosfera durant períodes llargs sent distribuïdes de forma més homogènia a escales regionals i fins i tot global (Mariraj Mohan, 2016). A més, la deposició humida deguda a la pluja és poc eficient en aquest mode (Y. Wang et al., 2021). La seva composició pot incloure sals inorgàniques, metalls pesants i compostos orgànics.
- Mode gruixut: Inclou les partícules més grans de les PM, aquelles amb diàmetres aerodinàmics més grans de 2.5 μm . La seva concentració màxima de massa relativa està al voltant de les partícules amb diàmetres de 10 μm . Normalment, s'originen a partir de processos mecànics i físics, tot incloent-hi la pedreria, el trencament d'ones marítimes, la molta, l'esporelació i la resuspensió. Alguns exemples de partícules gruixudes són l'espri del mar, el pol·len, el material geològic, les espores i la pols del sòl o de la carretera. Les partícules incloses en aquest mode tenen una permanència curta a l'atmosfera, ja que es dipositen ràpidament per gravitació. El seu impacte va des de l'àmbit local fins al regional.

La distribució en nombre de partícules i en volum que mostra la Figura 1 és un exemple idealitzat en un lloc rural on aquestes variables segueixen la suma de distribucions log-normals centrades en tres modes. Veiem que la majoria de partícules tenen una mida inclosa en el mode nucleació, però la gran part del percentatge en massa (expressat en volum) es troba al mode gruixut i mode acumulació, ja que les partícules petites contribueixen molt poc al pes de les PM

atès el seu poc volum. Tanmateix, aquestes distribucions poden ser diferents en altres entorns segons com de properes siguin les fonts directes. Per exemple, en entorns urbans el nombre de partícules del mode nucleació és més elevat a causa de la proximitat a les fonts de combustió. A més, la distribució en massa es troba més repartida entre els modes acumulació i gruix (Seinfeld & Pandis, 2016). Les característiques principals de cada mode es troben resumides a la Taula 1.

Taula 1. Característiques de cada mode. Adaptat de USEPA (2019).

	Nucleació	Acumulació	Gruix
Principals vies de formació	Combustió Piròlisi Nucleació Condensació i adsorció (Conversió gas-partícula)	Conversió gas-partícula Coagulació Evaporació de gotes Reaccions de gasos a o sobre partícules	Forçament mecànic de sòlids (molta, abrasió de superfícies, etc.) Evaporació d'esprai marí Suspensió de pols
Fonts primàries dominants	Combustió de combustibles fòssils i biomassa Processos a altes temperatures (foses, molins d'acer, etc.)	Combustió de combustibles fòssils i biomassa Processos a altes temperatures (foses, molins d'acer, etc.)	Resuspensió de pols industrial i del sòl Suspensió de sòls (agricultura, mineria, carreteres sense asfaltar) Construcció i demolició Combustió de petroli i carbó Esprai marí Fonts biològiques
Composició química típica	Sulfats EC Metalls Compostos orgànics poc volàtils	Sulfats/nitrats/amoni EC Compostos orgànics poc i moderadament volàtils Metalls pesants Aigua	Material de l'escorça terrestre Cendra Nitrats/clorurs/sulfats Sal marina Pol·len i espores Detritus vegetals i animals Pols de sòls i carreteres
Principals vies d'eliminació	Coagulació Difusió a superfícies i gotes Evaporació Reaccions químiques	Deposició humida Deposició seca Difusió a superfícies	Deposició humida Deposició seca
Interval de transport	<1-10 km	10-100 km	<1-1000 km
Temps de residència (troposfera)	De minuts a hores	De dies a setmanes	De minuts a hores

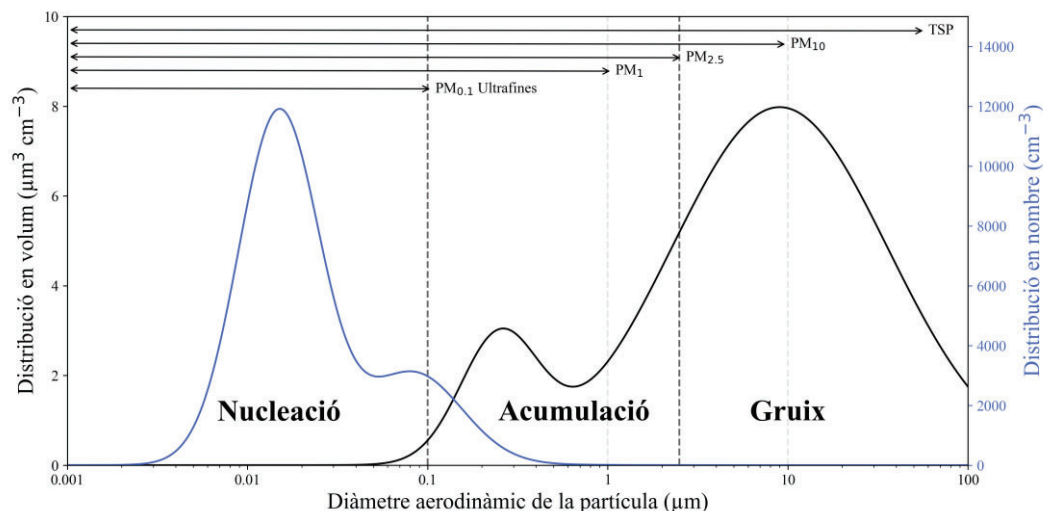


Figura 1. Distribució idealitzada en volum i en nombre segons la mida de la partícula seguint les distribucions log-normals proposades per Jaenicke (1993) i Seinfeld & Pandis (2016) per un lloc rural.

1.1.4 Impactes sobre la salut

Pel que fa a la salut humana, la mida és un factor clau que pot determinar els efectes nocius, ja que les diferents fraccions poden penetrar a diferents profunditats a la via respiratòria, induint diversos efectes sobre la salut (Figura 2). Les partícules més grans s'instal·len a les membranes nasofaríniques quan s'inhalen, tot dipositant-se a la part superior de la via respiratòria. Les partícules de mides mitjanes poden penetrar fins als bronquíols terminals que són, en molts casos, punts calents de deposició de partícules i el lloc de major acumulació i destrucció de teixits. El mode ultrafi arriba fàcilment a la regió alveolar i pot entrar al torrent sanguini després de passar les parets alveolars, podent arribar a altres òrgans i teixits vitals (Peters et al., 2006). A més, hi ha evidències de que les partícules més petites que es troben a les cavitats nasals poden viatjar al cervell a través dels nervis olfactors, tot augmentant el risc de desenvolupar malalties neurodegeneratives (Oberdörster et al., 2004; Shang et al., 2021). Per tant, la fracció ultrafina, inclosa en totes les altres fraccions, és d'especial preocupació a causa d'aquesta capacitat de transferència en el cos humà. En general, l'exposició humana a PM s'ha relacionat amb un augment de la demanda d'assistència mèdica a causa d'incidències més altes d'ictus, asma, malalties mentals, càncer de pulmó, diabetis i infarts, entre altres (J. Chen & Hoek, 2020; Díaz-Robles et al., 2014; Tsai et al., 2019).

Hi ha diverses classificacions a l'hora d'avaluar els efectes de les PM. Una d'elles és segons la durada de l'exposició que, generalment, es divideix en exposicions de curta durada i de llarga durada. Les de curta durada inclouen períodes de temps entre poques hores i pocs dies

i normalment es tracta d'exposicions a nivells alts de contaminants amb efectes aguts a curt termini. En canvi, les exposicions de llarga durada avaluen els efectes crònics d'una exposició prolongada en el temps (mesos fins a anys) a nivells baixos o moderats.

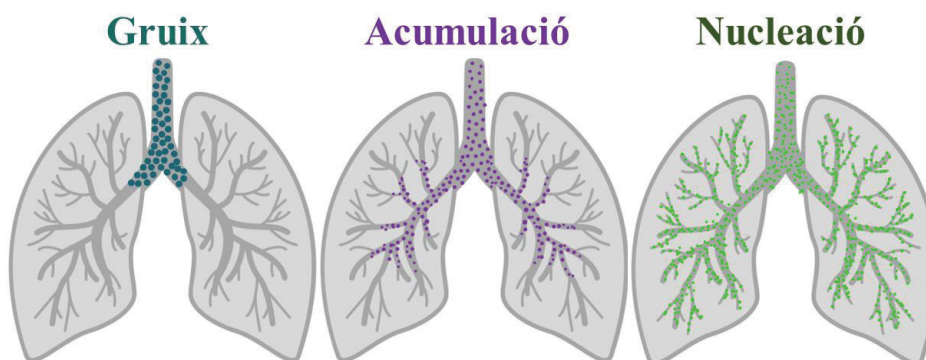


Figura 2. Exemple il·lustrat dels diferents nivells de penetració de les diferents fraccions al sistema respiratori.

La majoria d'estudis de toxicitat es centren en un òrgan o regió del cos humà i sovint classifiquen els efectes en diferents categories entre les quals trobem el metabolisme i els sistemes respiratori, cardiovascular, nerviós i reproductiu. Amb la quantitat d'estudis publicats avaluant la toxicitat de les fraccions de PM, l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (USEPA) ha classificat la relació entre l'exposició a PM i els efectes nocius segons l'evidència científica que hi ha al respecte. Les categories d'efecte es poden definir com: hi ha una relació causal evident (C), hi ha una relació causal probable (P), hi ha surgències d'una relació causal (S), no és probable que hi hagi relació causal (N) i evidències inadequades per inferir la presència o absència de relació (I). A la Taula 2 hi ha un resum del pes de les evidències dels efectes nocius segons la fracció de PM, el sistema que afecta i l'exposició estudiada basat en l'informe USEPA (2019). A més, també es mostra l'evidència disponible envers el desenvolupament de càncer i la mortalitat. Així doncs, veiem que en la majoria de les categories hi ha relació causal provada, probable o suficient en almenys una de les fraccions, normalment PM_{2.5}, tot posant de manifest els efectes nocius de l'exposició a PM. Pel que fa a la fracció ultrafina, l'informe reporta indicis d'una relació causal o bé evidència inadequada. Tot i això, des de la publicació d'aquest informe s'han publicat una gran quantitat d'estudis en relació amb la toxicitat de les partícules ultrafines on es descriuen efectes adversos (Bouma et al., 2023; Jones et al., 2024).

Taula 2. Resum de l'evidència científica sobre efectes de les diferents fraccions de les PM sobre la salut i alguns exemples dels efectes observats. Adaptat de USEPA (2019).

Categoria	Exposició	PM_{2.5}	PM_{10-2.5}	Ultrafines	Exemples d'efectes observats
Respiratori	Curta	P	S	S	Exacerbació de l'asma Irritació Inflamació pulmonar
	Llarga	P	I	I	Desenvolupament d'asma Disminució accelerada de la funció pulmonar Infeccions respiratòries
Cardiovascular	Curta	C	S	S	Insuficiència cardíaca Malalties coronàries Disfunció endotelial
	Llarga	C	S	I	Ictus Progressió de l'ateroesclerosi Hipertensió
Metabòlic	Curta	S	I	I	Inflamació al teixit adipós visceral Inflamació al fetge Efectes a la homeòstasi de la insulina i glucosa
	Llarga	S	S	I	Augment d'incidència de diabetis Inflamació sistemàtica Resistència a la insulina
Sistema nerviós	Llarga	P	S	S	Neurodegeneració Efectes cognitius Afectació al neurodesenvolupament
Reproductiu	Llarga	S	I	I	Defectes de naixement Infertilitat Naixement prematur
Desenvolupament de càncer	Llarga	P	S	I	Augment de la incidència Genotoxicitat Aberracions cromosòmiques
Mortalitat	Curta	C	S	I	Augment de la mortalitat
	Llarga	C	S	I	Augment de la mortalitat

C: hi ha una relació causal evident; P: hi ha una relació causal probable; S: hi ha surgències d'una relació causal; N: no és probable que hi hagi relació causal; I: evidències inadequades per inferir la presència o absència de relació.

Els estudis per valorar la toxicitat poden ser de molts tipus diferents. Se'n distingeixen tres categories principals:

- Estudis epidemiològics: Estudien dades de salut d'una població exposada. Generalment mostren efectes a llarg termini.
- Assajos toxicològics: Són proves específiques per avaluar els efectes tòxics de les PM fent exposicions a dosis controlades. Normalment, s'estudien els efectes de diferents components de les PM per separat. N'hi ha dos tipus principals:

- *In vivo*: S'exposen animals vius per tal d'estudiar els efectes als organismes en conjunt. Es poden avaluar variables com la inflamació o dany pulmonar, el funcionament cognitiu o els efectes al sistema immunitari.
- *In vitro*: S'exposen cèl·lules o teixits fora de l'organisme i s'observen les respostes biològiques que es produeixen com ara la presència de marcadors d'inflamació o estrès oxidatiu.
- Estudis *In silico*: Es basen en simulacions computacionals per predir la toxicitat, normalment de molècules específiques.

Tradicionalment, els més utilitzats han estat els estudis *in vivo*, però, per evitar el patiment d'animals, els assajos *in vitro* s'utilitzen cada vegada més. La majoria d'aquests Nous Mètodes Analítics (NAM) impliquen cultius monocapa de cèl·lules primàries pulmonars o línies cel·lulars (A549 o BEAS-2B), tot i que cada cop es fan servir més cultius cel·lulars complexos com ara esferoides tridimensionals (Ferraz et al., 2016). Un dels paràmetres més estudiats és la viabilitat cel·lular, que es basa en mesurar amb fluorescència l'activitat enzimàtica després d'un període d'exposició concret. A més, les tecnologies òmiques (transcriptòmica, proteòmica i metabolòmica) combinades amb assajos toxicològics proporcionen una visió més àmplia de les respostes cel·lulars a l'agressió per compostos nocius. De totes maneres, quan s'avalua l'exposició a PM és necessari conèixer la composició d'aquestes per tal de poder relacionar els efectes observats amb els compostos que els poden causar. Hi ha pocs estudis en l'actualitat que combinin estudis toxicològics amb caracteritzacions i aportacions de fonts de PM tot i que proporcionen informació molt valuosa (Ho et al., 2019; Niu et al., 2021; Villasclaras et al., 2022).

D'altra banda, els estudis que descriuen la toxicitat d'alguns compostos o grups de compostos han estat útils per estimar la toxicitat de la PM sabent només la seva composició. Per exemple, amb grups de compostos amb estructura similar sovint es fan servir Factors de Toxicitat Equivalent (TEF) per expressar la toxicitat amb un únic valor anomenat Toxicitat Equivalent (TEQ). Aquests factors sovint s'estableixen com la toxicitat de cada compost de manera individual respecte al compost més tòxic del grup. De manera similar, es poden calcular també altres factors com el potencial carcinogènic o l'índex de perillositat, aquest últim té en compte la dosi d'exposició respecte a una dosi de referència establerta com a segura (O'Dell et al., 2020). Altres estudis fan servir grans bases de dades d'estudis toxicològics per establir aquells compostos presents a les PM més perjudicials per a la salut, com per exemple la base de dades ToxCast desenvolupada per la USEPA (Judson et al., 2010; Qiao et al., 2022).

Una altra manera d'avaluar el risc que suposa l'exposició a PM de composició coneguda es pot fer a partir dels nivells trobats dels contaminats respecte a aquells establerts per la legislació local com a nivells de referència o bé aquells establerts per la Organització Mundial de la Salut (WHO) com a segurs (World Health Organization, 2021). Malauradament, la gran majoria de compostos que es troben en les PM no es contemplen en aquestes directives.

1.2 Formació d'aerosol secundari

A l'atmosfera es troben una gran varietat de compostos orgànics amb estructures i propietats molt diferents. La propietat física més important que determina l'estat en el qual trobem el compost és la pressió de vapor. Aquesta es defineix com la pressió que exerceix el vapor d'una substància que es troba en equilibri termodinàmic amb la seva fase líquida en un sistema tancat i a una temperatura determinada. El seu valor depèn principalment de l'estructura de la substància i les forces intermoleculars. Com a regla general, entre compostos amb naturalesa similar i a igual temperatura, com més gran és el pes molecular més petita serà la pressió de vapor. La pressió de vapor augmenta amb la temperatura, ja que, a major temperatura, les molècules en fase líquida tenen més energia per passar a la fase gas.

Els compostos orgànics amb pressions de vapor elevades es troben principalment en fase gas i s'anomenen compostos orgànics volàtils (VOC), els que tenen pressions de vapor baixes es troben principalment en fase particulada i s'anomenen compostos orgànics no volàtils (NVOC), i els que tenen pressions de vapor intermèdies es consideren compostos orgànics semi-volàtils (SVOC) i es poden trobar en ambdues fases en proporcions diverses segons la temperatura ambiental. Per tant, un factor clau en la formació d'aerosol secundari és la volatilitat dels productes que es troben a l'atmosfera i les seves reaccions.

La formació de l'aerosol secundari sovint implica la formació de compostos oxigenats que poden representar una fracció important de les PM (Jimenez et al., 2009). Aquest envelliment pot contribuir notablement al potencial oxidatiu de l'aerosol, agreujant els efectes sobre la salut (Daellenbach et al., 2020; Villasclaras et al., 2022). Per tant, és molt important conèixer els mecanismes de reacció que formen productes no-volàtils o semivolàtils que poden condensar en partícules existents o formar-ne de noves en processos de nucleació. La caracterització d'aquesta formació secundària també és rellevant per als models climàtics i de qualitat de l'aire, que encara presenten diferències significatives entre el SOA mesurat i l'obtingut dels models (Ciarelli et al., 2017), fet que resulta en una reproducció incorrecta de molts processos a l'atmosfera. El mecanisme més descrit és la formació de SOA mitjançant

l'oxidació de VOCs en presència d'oxidants atmosfèrics, però també hi pot haver transformacions químiques de productes inicialment en fase particulada.

1.2.1 Oxidació en fase gas

L'oxidació en fase gas generarà productes més o menys volàtils segons la importància relativa de les reaccions que trenquen l'esquelet de carboni dels compostos orgànics (augmenta la volatilitat) vers aquelles que afegeixen grups funcionals (redueix la volatilitat). Generalment, els mecanismes de reacció inclouen la formació de radicals alquil o radicals alquil substituïts, com es mostra a l'esquema simplificat de la Figura 3. Inicialment, els VOCs es fotodissocien o reaccionen amb O_3 o els radicals OH , NO_3 o Cl , tot donant lloc a radicals alquil. Els principals mecanismes d'aquestes reaccions són:

- ▶ Abstracció d'un àtom d'hidrogen dels enllaços C-H pels radicals OH , NO_3 o per un àtom de Cl .
- ▶ Addició a un doble enllaç dels radicals OH o NO_3 , d'un àtom de Cl o de l' O_3 (amb un ozònid com a intermedi).
- ▶ Addició del radical OH a l'anell aromàtic d'un compost per formar un adducte OH -aromàtic.

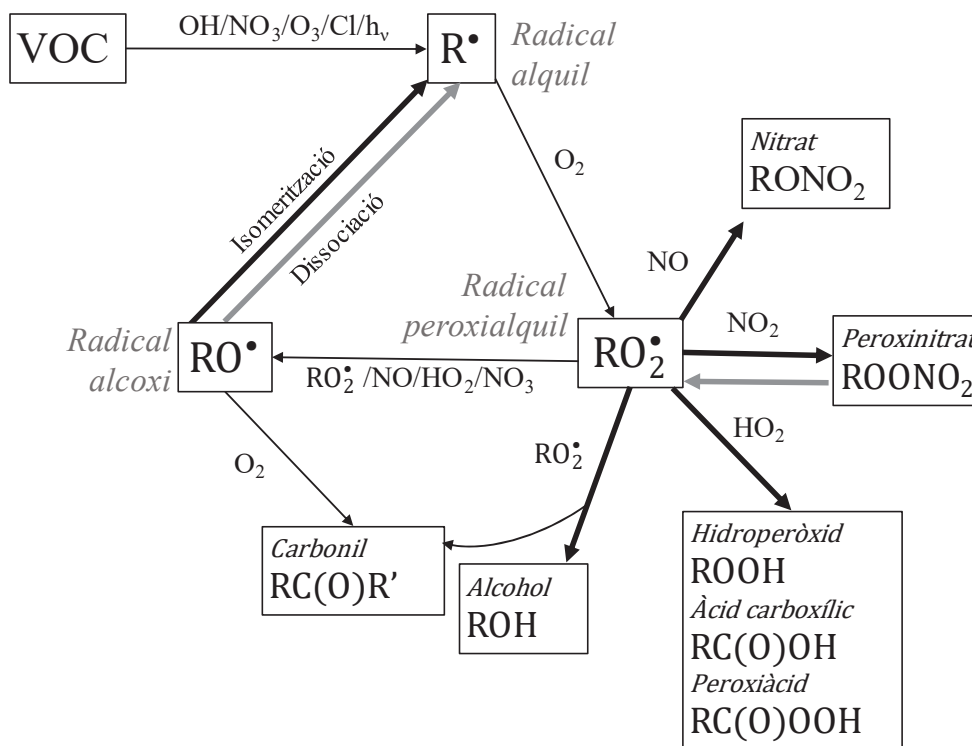


Figura 3. Esquema simplificat de les possibles reaccions d'oxidació dels VOCs a través de la formació de radicals. Les fletxes negres gruixudes indiquen reaccions que poden reduir significativament la volatilitat i les grises les que poden augmentar-la. Adaptat de Kroll & Seinfeld (2008) i Ziemann & Atkinson (2012).

Aquestes reaccions depenen dels substituents i dels impediments estèrics de la molècula i determinaran l'estructura i volatilitat del producte (Ziemann & Atkinson, 2012).

A la troposfera, els radicals alquil formats reaccionen ràpidament amb l'oxigen present per formar radicals peroxialquil, que són molt importants en la formació de compostos secundaris. Aquests poden reaccionar amb HO_2 per produir hidroperòxids, àcids carboxílics o peroxiàcids, tot depenent de l'estructura inicial del radical. En presència d'òxids de nitrogen, formen nitrats o peroxinitrats i també poden reaccionar entre ells per generar carbonils i alcohols. Altres reaccions del radical peroxialquil amb alguns d'aquests compostos formen radicals alcoxi que alhora poden patir reaccions de dissociació o isomerització, o bé reaccionar amb l'oxigen per formar un carbonil (Atkinson, 2007). Moltes d'aquestes reaccions impliquen la reducció de volatilitat de la molècula i la formació d'aerosol secundari. El rendiment de la formació d'aquest aerosol secundari depèn de molts factors, com ara els VOCs presents, la presència de sulfat antropogènic, d'òxids de nitrogen o les condicions atmosfèriques com la temperatura i la humitat i de la interacció entre ells (S. Liu et al., 2024). El conjunt de factors determinarà el mecanisme preferent de formació i els productes resultants.

Generalment, durant el dia, la formació de SOA prové principalment de la presència de radicals hidroxil i ozó mentre que durant la nit el radical nitrats és més important (Mahilang et al., 2021). D'altra banda, el Cl atòmic pot tenir un paper rellevant en zones marines i costaneres (Gorham et al., 2010). Pel que fa als òxids de nitrogen, poden tenir papers oposats segons les condicions. Per exemple, poden afavorir la formació de SOA a partir d'hidrocarburs de cadena llarga, mentre que en l'oxidació dels més petits s'hi observen tendències oposades (Ng et al., 2007). D'altra banda, la formació d' HNO_3 , proporciona medi àcid que pot actuar com a catalitzador de manera similar al SO_2 i la formació d' H_2SO_4 (S. Liu et al., 2024).

1.2.2 Formació en fase particulada

La formació d'aerosol secundari en fase particulada inclou les reaccions de transformació que tenen lloc directament als aerosols, ja siguin heterogènies (es donen a la superfície de les partícules) o multifase (dins de les fases presents a l'aerosol, normalment a la fase aquosa) (Ravishankara, 1982).

Les reaccions heterogènies més comunes són reaccions d'oxidació amb radicals similars a les que es produeixen en fase gas que es mostren a la Figura 3. L'atmosfera té una gran capacitat oxidativa, també pot oxidar els compostos orgànics en fase particulada que hi entren en contacte. Aquestes reaccions consten de diverses etapes: la difusió dels oxidants gasosos cap a la superfície de les partícules, la transferència d'aquests cap a la fase condensada sigui a la

superfície o al gruix de la partícula, la reacció a la superfície o la dissolució dels productes al gruix de la partícula (George & Abbatt, 2010). Algunes d'aquestes reaccions poden formar compostos més volàtils que passarien a la fase gasosa, però també poden formar compostos de major pes molecular i contribuir a l'envelliment de l'aerosol. L'acció de la llum sobre les partícules també pot comportar una oxidació de l'aerosol mitjançant processos fotolítics tant en la fracció orgànica com inorgànica (R. Zhang et al., 2021), tot i que aquest procés també pot comportar una pèrdua d'aerosol secundari (Zawadowicz et al., 2020).

D'altra banda, les reaccions d'acreció són reaccions associatives no oxidatives on les molècules es combinen entre elles per generar compostos de major pes molecular, tot augmentant així la massa de l'aerosol secundari (Barsanti & Pankow, 2004). L'esquema general d'aquestes reaccions és complicat, però inclouen reaccions com les condensacions aldòliques, la formació d'organosulfats o la formació d'èsters i amides a partir d'àcids carboxílics, alcohols i amines (Kroll & Seinfeld, 2008). Aquestes reaccions poden tenir lloc en fase gas o en fase particulada i ser homogènies o heterogènies (Barsanti & Pankow, 2004), però són particularment rellevants en fase particulada perquè poden formar compostos secundaris de cadenes més llargues (Kroll & Seinfeld, 2008). Moltes d'aquestes reaccions generen més rendiments en mitjans àcids i, per tant, guanyen importància en presència d'àcid sulfúric o nítric (Jang et al., 2002).

Tant les reaccions d'oxidació com les d'acreció també poden tenir lloc en fase aquosa. El conjunt de processos i reaccions involucrades es coneix com a formació de SOA aquós (aqSOA) i és un dels mecanismes de formació de SOA més importants. Té lloc a les gotes dels núvols o boires o a la fase aquosa de les partícules. Per això, depèn principalment de la solubilitat dels VOCs i la disponibilitat d'aigua en fase líquida. Inicialment, els precursors es dissolen en les gotes on reaccionen per generar compostos de menor volatilitat. Quan l'aigua present s'evapora, aquests compostos romanen en fase particulada en forma d'aerosol secundari (El-Sayed et al., 2016). Entre els precursors més comuns s'hi troben dicarbonils com el glioxal i el metilglioxal i altres àcids, alcohols i aldehids de baix pes molecular. Les vies de reacció d'aquests compostos dins de la fase aquosa inclouen la fotòlisi, la catàlisi àcida, l'oligomerització i les reaccions amb radicals i amb altres espècies inorgàniques, tot generant principalment àcids orgànics, oligòmers i organosulfats (McNeill, 2015).

1.3 Paper de la meteorologia en la qualitat de l'aire

La meteorologia juga un paper molt important en l'acumulació, distribució o formació dels aerosols. Donades unes emissions a l'atmosfera, les condicions meteorològiques són un

factor clau que determinarà la generació d'episodis d'elevada contaminació, la seva evolució i intensitat. De fet, la majoria d'alertes sanitàries degudes a la mala qualitat de l'aire que tenen lloc en zones habitades es deuen principalment a canvis en les condicions meteorològiques, ja que les emissions pràcticament no varien en períodes curts de temps. L'estudi conjunt de variables meteorològiques i mesures de contaminants atmosfèrics a través d'anàlisi de mostres proporciona un marc complet dels processos i interaccions entre les emissions, la dispersió dels contaminants i la química involucrada. Tot i que en molts casos es coneixen els efectes que tenen les condicions meteorològiques en els paràmetres de qualitat de l'aire més monitorats, la interacció amb la fracció orgànica no està tan descrita i pot ser diferent en l'ample marge de compostos que s'inclou en aquesta fracció.

El terme meteorològic “capa límit planetària (PBL)” fa referència a la massa d'aire que està en contacte amb la superfície terrestre del planeta i que es veu influenciada pels forçaments d'aquesta entre els quals s'inclouen l'escalfament, la transpiració, el fregament, la topografia i les emissions. La seva alçada (PBLH) varia entre els 100 i 3000 metres sobre la superfície. És on s'emeten la majoria dels contaminants i el seu comportament és clau en l'estudi de la qualitat de l'aire. Aquest apartat presenta les principals interaccions entre diferents factors meteorològics i la qualitat de l'aire, particularment els que afecten la capa límit.

1.3.1 Pressió atmosfèrica

La pressió atmosfèrica pot afectar indirectament la qualitat de l'aire a través de l'impacte en els patrons meteorològics i la dispersió de contaminants, ja que les masses d'aire es mouen d'altres a baixes pressions. De manera simplificada, se'n distingeixen dues condicions diferenciades (Figura 4):

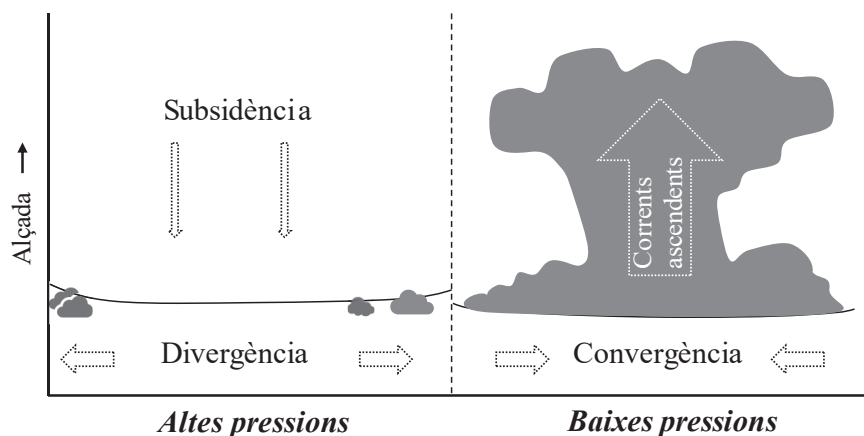


Figura 4. Esquema del comportament atmosfèric sota altes i baixes pressions. Adaptat de Stull (1988).

- Anticicló (nucli d'altres pressions): A les zones dominades per anticiclons s'hi observa subsidència i divergència de les masses d'aire, tot limitant els moviments verticals i la formació de núvols. Aquestes condicions donen lloc a períodes amb poc vent horitzontal i capes límit habitualment baixes, que responen a cicles diaris marcats per la radiació solar. Tanmateix, en èpoques hivernals, poden afavorir la formació de boires persistents, especialment en zones amb una orografia marcada.
- Cicló (nucli de baixes pressions): A les zones de baixes pressions, que també s'anomenen depressions atmosfèriques, s'hi observa convergència de masses d'aire. Això provoca moviments ascendants, vents horitzontals i la formació de nuvolositat i precipitació que facilita la dispersió i deposició de contaminants. En aquestes condicions, la capa límit queda menys definida i, sovint, la seva alçada es pren a la base dels núvols tot i que la influència de la superfície arriba al cim d'aquests.

1.3.2 Temperatura i radiació solar

La temperatura ambiental és clau en molts processos que tenen lloc a l'atmosfera tan directa com indirectament. Es tracta d'una magnitud escalar que està relacionada amb l'energia interna del sistema i, per tant, afecta la volatilitat de molts compostos i la seva partició entre la fase gasosa i la fase particulada. A major temperatura, major és la pressió de vapor d'una substància i l'equilibri es troba més desplaçat cap a la fase gasosa. Així, molts compostos semi-volàtils tenen una variació estacional que fa que es trobin més o menys presents a l'aerosol segons la temperatura ambient.

També en relació amb l'energia disponible, la temperatura és un factor clau en la variació de les constants de reacció que poden tenir lloc a l'atmosfera. Generalment, les velocitats de reaccions de formació i creixement de SOA es veuen afavorides per la temperatura. Tot i això, la dependència de la formació de SOA amb la temperatura no és del tot clara, ja que sovint aquestes reaccions presenten rendiments majors a temperatures més baixes degut a la partició gas-partícula dels productes semivolàtils (Clark et al., 2016). En canvi, la formació de productes de major pes molecular pot presentar dependències positives amb la temperatura, com ara la dels productes altament oxigenats formats en l'oxidació de l' α -pinè (Simon et al., 2020). De manera similar, la formació d'ozó, contaminant secundari clarament relacionat amb les estacions càlides, també presenta correlacions positives amb la temperatura fent que augmenti la capacitat oxidant de l'atmosfera (Gu et al., 2020; Jaén et al., 2021). A més, habitualment, les altes temperatures ambientals es deuen a una major radiació solar durant l'estació càlida que també afavoreix la formació de compostos secundaris mitjançant la fotòlisi.

Les emissions de diferents compostos primaris també depenen de la temperatura ambiental. Per exemple, durant els mesos més freds s'emeten més compostos relacionats amb la combustió, degut principalment a l'augment de crema de biomassa tant en l'agricultura com en l'ús de calefaccions domèstiques. Addicionalment, la combustió és menys eficient a temperatures ambientals baixes, provocant canvis en les emissions dels vehicles (Chan et al., 2013). D'altra banda, la producció i emissió de molts VOCs biogènics es veu afavorida per la temperatura i la radiació solar (Laothawornkitkul et al., 2009). Per exemple, l'isoprè és un compost que es forma durant la fotosíntesi de les plantes i, per tant, serà més abundant durant les hores de sol (B. S. Lee & Wang, 2006). A més, la temperatura facilita la seva difusió des del cloroplast cap a l'atmosfera (Monson et al., 2012). De manera similar, l' α -pinè s'emmagatzema en teixits especialitzats en moltes espècies coníferes i s'allibera amb més facilitat en augmentar la temperatura de les fulles (Blanch et al., 2011). Així, l'augment d'emissió de compostos volàtils a temperatures elevades sovint implica major formació de SOA biogènic en les estacions càlides.

La temperatura també pot afectar l'aerosol atmosfèric de manera indirecta. Per exemple, les temperatures elevades sovint estan relacionades amb condicions anticiclòniques d'estancament d'aire que poden esdevenir onades de calor. Durant aquests períodes hi ha una forta radiació solar incident i, en períodes prolongats, la sequera pot facilitar la iniciació i propagació d'incendis forestals així com una major abrasió del sòl, tot augmentant l'emissió de partícules a l'atmosfera.

La temperatura d'una massa d'aire també pot determinar la dispersió vertical dels contaminants dins la capa límit, fent variar les concentracions i la composició d'aerosol a la troposfera. Una parcel·la d'aire es defineix com una massa d'aire amb intercanvi de matèria i d'energia negligible amb l'exterior que es pot deformar en moure's verticalment a l'atmosfera. La flotabilitat d'aquesta parcel·la depèn de la seva densitat respecte a l'entorn (Figura 5). Per comparar la flotabilitat de diferents parcel·les independentment de l'altitud a la que es troben es fa servir la temperatura potencial (θ). Aquesta es defineix com la temperatura que tindria una parcel·la d'aire en descendir adiabàticament fins un nivell de referència (P_0), normalment 1000 hPa. Es calcula segons la temperatura i la pressió amb la fórmula:

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{R}{C_p}}; \text{ on } R \text{ és la constant dels gasos ideals i } C_p \text{ la calor específica.}$$

Així, quan una parcel·la ascendeix, la seva temperatura disminueix adiabàticament, però la seva temperatura potencial roman constant. Per tant, si la temperatura potencial d'una parcel·la és més gran que la de l'entorn, continuarà ascendint a causa de la seva menor densitat. Per contra, si és menor, la parcel·la tendirà a descendir.

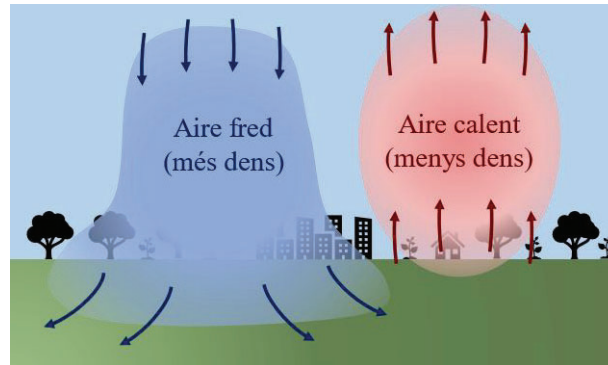


Figura 5. Esquema dels moviments verticals de les masses d'aire en funció de la seva temperatura.

La temperatura potencial és una eina essencial per a predir i comprendre el moviment vertical i avaluar l'estabilitat de l'atmosfera. Tal i com es mostra a Figura 6, en condicions estables, la temperatura potencial augmenta amb l'alçada, inhibint els moviments verticals. Quan θ és constant en la vertical, es considera atmosfera neutra, mentre que quan θ disminueix amb l'alçada es troba en condicions d'inestabilitat.

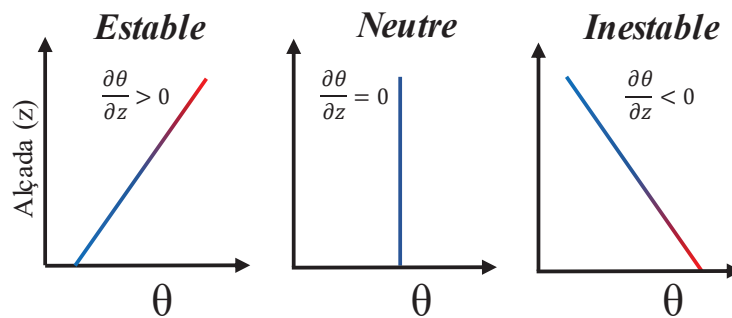


Figura 6. Esquema de la variació de temperatura potencial amb l'alçada en condicions estable, neutre i inestable.

La principal barreja vertical a la troposfera es produeix pels moviments verticals de les parcel·les a diferents temperatures. En condicions anticiclòniques, això provoca una variació diària de la capa límit marcada per la radiació solar com la descrita a la Figura 7. Durant les hores de sol, el terra absorbeix la radiació solar i escalfa l'aire en contacte amb aquest amb la radiació infraroja que emet. Aquestes parcel·les càlides ascendeixen mentre que les parcel·les més fredes a la part superior descendeixen, creant turbulència vertical d'origen tèrmic. Aquesta turbulència és capaç de dispersar en volums grans d'aire els contaminants emesos a prop de la

superfície dins del que s'anomena capa de barreja convectiva. A la nit, el refredament radiatiu de la superfície terrestre inhibeix aquests moviments verticals, donant lloc a una capa límit nocturna de menor alçada que es caracteritza per l'estabilitat, poc vent i turbulència esporàdica. Per sobre d'aquesta capa nocturna s'hi troba l'anomenada capa residual, on queda l'aire que formava part de la capa de barreja en una zona estable i normalment estratificada, on poden quedar-hi contaminants acumulats.

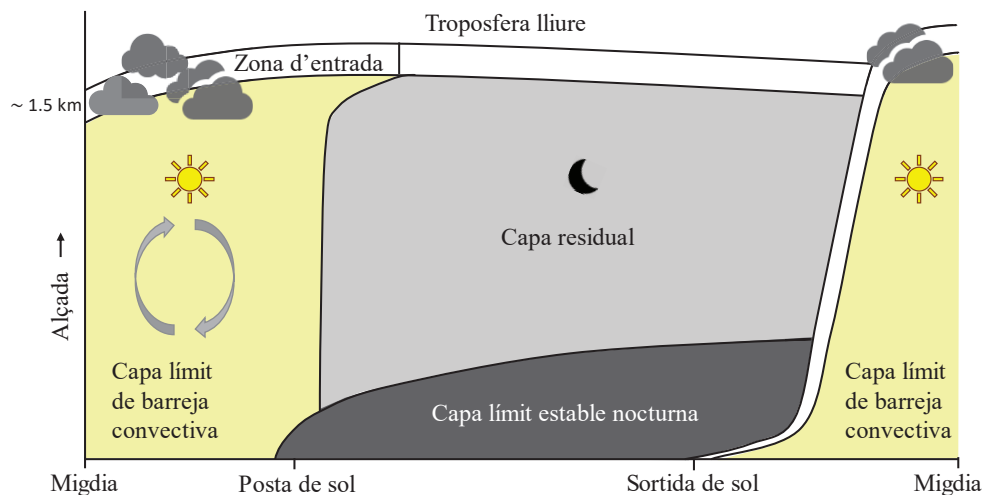


Figura 7. Comportament de la capa límit en zones d'altres pressions durant les diferents hores del dia. Adaptat de Stull (1988).

En condicions estàndard, la temperatura disminueix amb l'alçada, fet que afavoreix els moviments verticals. En canvi, quan la temperatura augmenta amb l'alçada es produeix una inversió de temperatura. Aquestes es formen més fàcilment a la nit quan l'aire a prop de la superfície es refreda. Les inversions provoquen una gran estabilitat a la capa d'aire, evitant la dispersió contaminants emesos dins de la capa. Aquesta situació és una de les principals causes dels episodis d'elevada contaminació, ja que la dinàmica es pot repetir durant dies, tot arribant a concentracions perjudicials per a la salut humana.

1.3.3 Velocitat i direcció del vent

El vent a la capa límit es pot dividir en tres categories principals: la turbulència, les ones i el vent mig. La turbulència o transport vertical s'ha explicat a l'apartat anterior, les ones fan referència a fluctuacions en la direcció i velocitat del vent que sovint tenen lloc a la capa nocturna, i el vent mig correspon al vent horitzontal. De manera similar a la dispersió vertical, el vent horitzontal també és clau en la dispersió i transport dels contaminants atmosfèrics tant a escales locals com regionals. Velocitats de vent elevades faciliten la dilució de contaminants per barreja amb diferents masses d'aire, tot reduint la concentració local. Aquesta ventilació distribueix de manera més uniforme els contaminants a l'atmosfera. En canvi, en condicions

d'estabilitat atmosfèrica, quan la velocitat del vent és baixa, els contaminants s'acumulen a prop de les fonts d'emissió i la dispersió principal és vertical. Les velocitats típiques del vent oscil·len entre 2 i 10 m/s i la seva interacció amb l'orografia i els obstacles pot realçar la turbulència.

El vent horitzontal és un factor molt important en el transport de curta, mitjana i llarga distància de contaminants. Durant el transport, els compostos es poden degradar o transformar, tot canviant la composició tant de la fase gasosa com de la particulada. Així, els compostos persistents es poden transportar distàncies llargues fins als llocs més remots del planeta (Luarte et al., 2023; Prats et al., 2022). Un dels exemples més clars de transport d'aerosols a la península Ibèrica són les intrusions de pols saharianes que es troben sovint en el nostre territori. Tenen lloc quan el vent bufa des del nord d'Àfrica cap a la península Ibèrica durant diversos dies consecutius i són capaces de transportar partícules de pols que han estat suspeses a l'atmosfera per les tempestes de sorra del desert, tal com es veu en la imatge de satèl·lit de la Figura 8. Aquest fenomen és el causant d'un gran nombre d'episodis de PM₁₀ al sud d'Europa, ja que normalment es transporten partícules grans. De manera similar, el transport a escala regional és clau en el transport del pol·len o del fum d'incendis forestals, tot creant un impacte important lluny de les zones d'emissió. A escala més local, la direcció del vent també s'ha de tenir en compte, per exemple, a l'hora d'estudiar l'impacte d'indústries o altres fonts d'emissió a zones habitades.

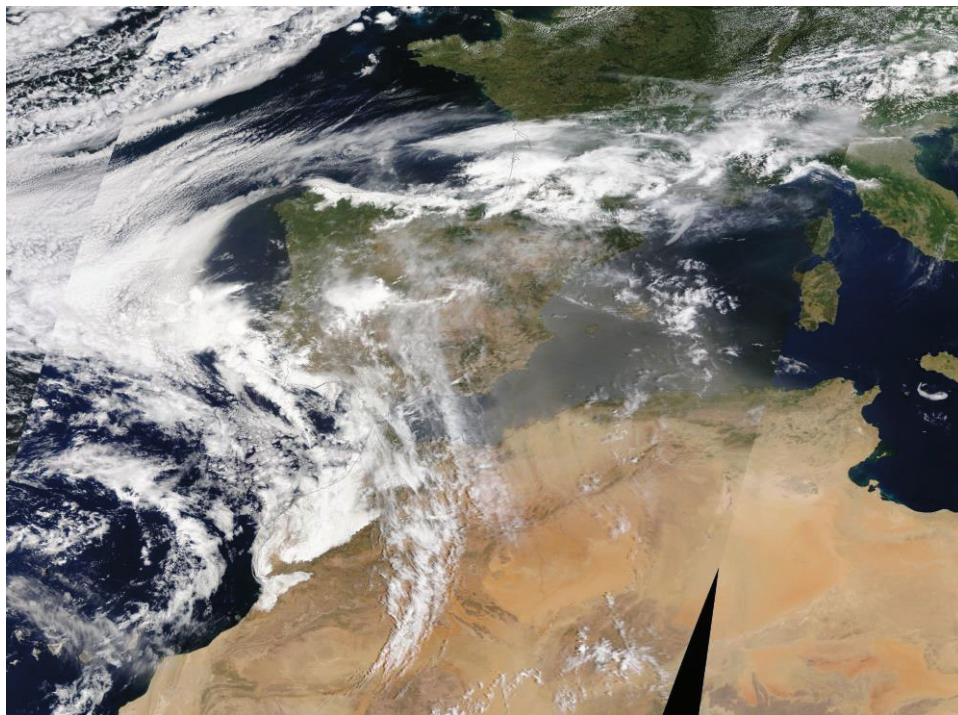


Figura 8. Imatge de satèl·lit del 7 de Juny de 2024. Imatge obtinguda a NASA Worldview (<https://worldview.earthdata.nasa.gov>; Corrected Reflectance (Terra/MODIS)).

L'estudi del transport en episodis concrets sovint comporta models que integren dades meteorològiques per predir o estudiar l'origen o la trajectòria que seguirà una parcel·la d'aire. Un dels més utilitzats és el model HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Stein et al., 2015). En aquest treball s'han estudiat les retrotrajectories en els diferents punts de mostreig. És a dir, s'ha traçat la trajectòria que ha seguit una massa d'aire que es troba en un instant concret al nostre punt de mostreig durant les hores anteriors a aquest instant. Així, podem obtenir informació de l'origen de la massa d'aire i els seus llocs de pas durant el transport. Per dur a terme aquests càlculs, el model HYSPLIT necessita un arxiu d'entrada amb dades meteorològiques. L'elecció d'aquest arxiu, així com l'alçada sobre el nivell del terra on iniciar el càlcul de la retrotrajectoria, són clau per una correcta representació de l'estat de l'atmosfera i de la massa d'aire que es vol estudiar. Per aquesta elecció, és necessari considerar la resolució espacial de l'arxiu meteorològic, ja que representarà millor l'orografia com més gran sigui la resolució (menor distància entre dades). També, per al càlcul de trajectòries en períodes de temps ja passats, és preferible utilitzar dades meteorològiques de reanàlisi. Aquestes incorporen dades reals a l'arxiu meteorològic i sovint representen la realitat de manera més acurada que els arxius de predicció. Per tant, les condicions del càlcul en cada cas depenen de la disponibilitat d'arxius meteorològics i les característiques de l'entorn.

D'altra banda, el vent també pot afectar les emissions o la deposició de contaminants. El vent afavoreix l'emissió de VOCs a través d'evaporació, com els VOCs que es troben a diferents solvents o dissolts en plantes de tractaments d'aigua (Chao, 2009; Meng et al., 2008; Oskouie et al., 2008; Tagliaferri et al., 2021). A més, el vent augmenta la interacció entre els aerosols i les superfícies, tot augmentant la deposició seca, però també pot provocar la resuspensió de les partícules més grans per erosió del sòl (B. Zhang et al., 2018).

1.3.4 Humitat

La humitat també afecta la qualitat de l'aire en diversos aspectes, particularment en el que es refereix als aerosols. Un dels efectes més important està relacionat amb la higroscopicitat, que és la capacitat de l'aerosol d'absorbir aigua a mesura que augmenta la humitat relativa ambiental. Aquesta absorció fa augmentar la massa i el volum de l'aerosol, fet que afavoreix la dispersió de la llum i redueix la visibilitat (Titos et al., 2021). També pot fer variar la deposició al sistema respiratori, tot afectant els possibles impactes sobre la salut (X. Chen et al., 2019). La higroscopicitat de l'aerosol depèn principalment de la seva composició, sent les partícules amb major concentració d'aerosol secundari, tant orgànic com inorgànic, les que presenten una major higroscopicitat (S. Zhang et al., 2023). A més, sota les mateixes

condicions d'humitat, les partícules amb una major higroscopicitat són més propenses a formar nuclis de condensació de núvols, tot allargant així la vida útil dels núvols i endarrerint la precipitació (Ray et al., 2024).

Un altre factor important de l'aquesta aigua absorbida en els aerosols és en la formació d'aerosol secundari que dona lloc a l'aqSOA, tal com s'ha explicat a l'apartat 1.2.2. Humitats relatives elevades també poden afavorir la formació de SIA, en facilitar la dissolució de l'àcid nítric o l'amoniàc que formarà nitrat i amoni en fase particulada més ràpidament (Han et al., 2016). A part dels contaminants secundaris, la humitat pot ser un factor clau en les emissions d'alguns contaminants primaris. Per exemple, nivells alts d'humitat proporcionen les condicions ideals per al creixement de floridura i altres fongs que poden alliberar espores a l'aire (O'Gorman & Fuller, 2008). També s'ha observat que la humitat afavoreix l'emissió de VOCs en materials de construcció, tot generant un problema de qualitat de l'aire en atmosferes interiors (Markowicz & Larsson, 2015).

1.3.5 Precipitació

L'efecte principal de la precipitació sobre la qualitat de l'aire és el de neteja per deposició humida. La precipitació, sigui pluja o neu, col·lideix i captura partícules que després cauen a terra, tot provocant una reducció de la concentració d'aerosols a l'atmosfera. De manera similar, també dissol els gasos solubles en aigua com poden ser el diòxid de sofre, òxids de nitrogen o amoniàc, amb el que es modifica l'acidesa de la precipitació. Aquesta deposició humida pot tenir impactes ecològics en dipositar-se als sòls o masses d'aigua (Duan et al., 2016). La intensitat de precipitació, durada, mida i solubilitat dels contaminants són factors importants dels efectes d'aquest fenomen. D'altra banda, els episodis de pluja s'han relacionat amb una quantitat de bioaerosols alta, com ara dels traçadors de pol·len o de fongs, tant durant com després de la precipitació (Ila Gosselin et al., 2016; Rathnayake et al., 2017).

De manera indirecta, la precipitació sovint fa augmentar la humitat ambiental i els efectes esmentats anteriorment. Així mateix, la pluja pot reduir la resuspensió del sòl, tot reduint la quantitat de partícules gruixudes en l'aire. Això és particularment beneficiós en regions àrides i semiàrides.

1.4 Paper de l'orografia i l'entorn en la qualitat de l'aire

L'orografia té un paper fonamental en el clima d'un indret, perquè influeix en la temperatura, humitat, vent i estabilitat de l'atmosfera. Per tant, influeix en la dispersió dels contaminants, i cal avaluar quins són els seus efectes quan es volen implementar mesures

eficients per disminuir el seu impacte. En el moviment de les masses d'aire, l'orografia pot actuar com a barrera o canalització, i determinar el transport de contaminants o l'acumulació d'aquests en àrees específiques. També pot influir en els patrons de precipitació.

Les dinàmiques dels episodis de contaminació són molt diferents en zones continentals, costaneres o muntanyoses. En absència de fenòmens dominants a gran escala, en zones continentals l'estructura vertical de l'atmosfera ve determinada pel forçament radiatiu de la superfície o les depressions. En canvi, en zones muntanyoses, les brises de muntanya determinen el transport i acumulació de contaminants a escala local mentre que en zones costaneres ho fan les brises marines.

1.4.1 Brises en zones costaneres

Les brises en zones costaneres són fenòmens de vent tèrmic locals que tenen lloc a prop de grans masses d'aigua com mars, oceans o grans llacs i que s'originen per la diferència de temperatura entre el terra i l'aigua (Figura 9). El terra té una capacitat calorífica menor que l'aigua, és a dir, requereix menys energia per escalfar-se. Per tant, durant les hores de sol, el terra calent escalfa l'aire en contacte amb aquest, que és més càlid i menys dens que l'aire en contacte amb l'aigua. Això provoca l'ascens de l'aire càlid sobre la superfície creant una zona de baixes pressions. El gradient de pressions horitzontal fa que l'aire més fred i dens sobre l'aigua es desplaci cap a terra per reemplaçar l'aire ascendent. Aquest vent de mar cap a terra s'anomena marinada o brisa diürna. Normalment, s'inicia al final del matí i és més intensa a la tarda quan la diferència de temperatures entre terra i mar és més gran. Aquest fenomen és més acusat durant les estacions càlides, quan l'escalfament radiatiu és major. En alçada, sovint s'observa el corrent de retorn creant una circulació tancada. En canvi, durant la nit, s'observa la circulació oposada, ja que el terra es refreda més ràpidament que l'aigua i l'aire fred en contacte amb el terra es desplaça cap al mar. Aquest vent de terra cap a mar s'anomena terral o brisa nocturna i normalment és de menor intensitat que la marinada perquè les diferències tèrmiques entre terra i aigua no són tan acusades.

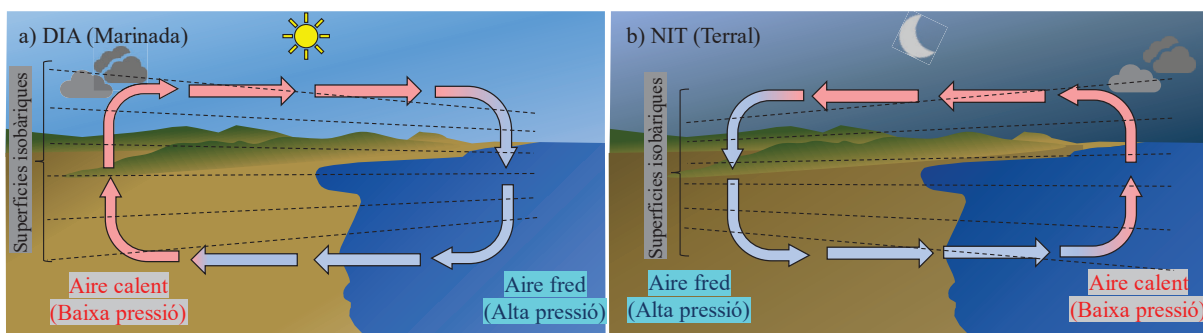


Figura 9. Moviment de les masses d'aire en les brises costaneres.

La marinada és un gran amortidor tèrmic, ja que produeix un descens de la temperatura i augment de la humitat. Aquest aire humit provinent del mar pot formar nuvolositat i, fins i tot, precipitació en trobar-se obstacles orogràfics que forcen l'ascens de la massa d'aire. Així, les brises tenen un gran efecte sobre la qualitat de l'aire a les zones costaneres. Són un factor important en la dispersió i deposició de contaminants, ja que els moviments verticals induïts per les brises modifiquen la capa límit i poden ajudar a trencar les inversions de temperatura. En general, durant el dia, el transport d'aire més net del mar cap a terra té un efecte de neteja a la costa, però també pot implicar un transport de la contaminació cap a zones d'interior i arribar a suposar un problema de qualitat de l'aire als llocs receptors, particularment en el transport d'emissions portuàries o dels precursors de contaminants secundaris (Jaén et al., 2021; Tseng et al., 2024). D'altra banda, el desenvolupament de les brises en condicions anticiclòniques pot provocar la recirculació dels contaminants que queden atrapats en les circulacions tancades, tot afavorint la formació i acumulació de contaminants secundaris com ara l'ozó (Jaén et al., 2021; Massagué et al., 2024). A més, la presència d'esprai marí a la marinada també pot afavorir la formació secundària (J. Dai et al., 2020; G. Wang et al., 2022), així com la barreja de masses d'aire que es produeix, fenomen que sovint està relacionat amb la formació de partícules noves (Fernández-Camacho et al., 2010; Y. G. Lee et al., 2008).

1.4.2 Brises de muntanya

Les brises de muntanya també són un vent tèrmic originat per l'escalfament diferencial entre els cims i les valls a causa de la diferència en la insolació (Figura 10). Durant el dia, el sol escalfa amb més intensitat els cims i els vessants exposats al sol, fent que l'aire calent que s'hi troba en contacte ascendeixi. En canvi, el terra a la vall circumdant no s'escalfa tan ràpidament i la diferència de pressió que es genera provoca un ascens de les masses d'aire que es troben a les valls o zones baixes de les muntanyes. Aquest vent ascendent que es desplaça de les valls

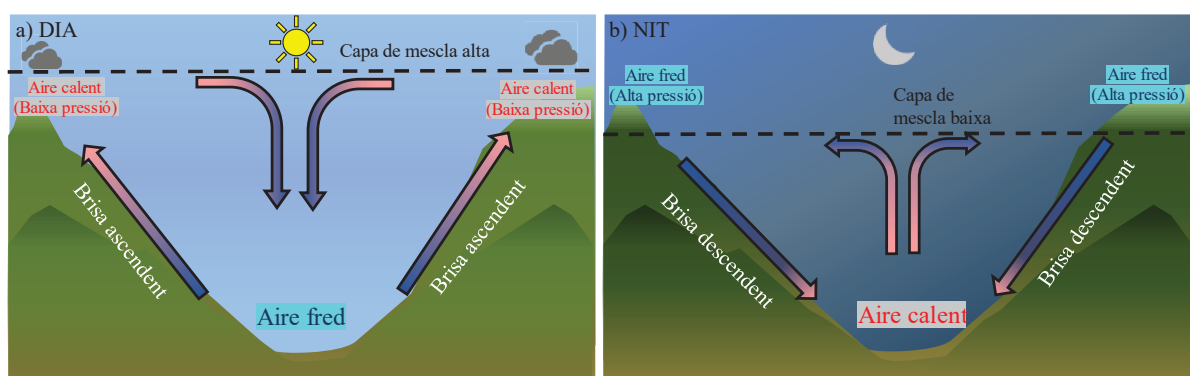


Figura 10. Moviment de les masses d'aire en les brises a zones muntanyoses.

als cims pels vessants s'anomena brisa de vall o vent anabàtic. A la nit, el procés s'inverteix, els vessants es refreden més ràpidament i l'aire fred crea un corrent descendent pels vessants que desplaça l'aire càlid que es troba als llocs més baixos. Aquest vent descendent s'anomena brisa de muntanya o vent catabàtic.

Aquesta dinàmica de brises afavoreix la formació d'inversions de temperatura a les zones muntanyoses, ja que, a la nit, el descens de l'aire fred i el desplaçament vertical de l'aire càlid pot donar lloc a la formació d'inversions quan s'assoleix l'estabilitat. En valls poblades, les emissions que s'emeten en aquestes condicions poden quedar atrapades en aquesta inversió i suposar una exposició perjudicial de la població. La circulació de les brises en aquestes zones també afavoreix el transport de les emissions de les zones baixes més poblades a zones d'alta muntanya més remotes durant el dia, fet que pot afectar els ecosistemes que es troben en aquests llocs més verges (Diémoz et al., 2019). A més, de manera similar als llocs costaners, en condicions d'estabilitat sinòptica es poden crear recirculacions de contaminants primaris i secundaris, tot empitjorant la qualitat de l'aire en aquests indrets (Nter Baumbach & Vogt, 1999).

1.5 Compostos orgànics semi-volàtils a l'aerosol

En aquest treball s'ha caracteritzat la composició orgànica de les PM estudiant compostos que s'inclouen majoritàriament en el grup de semi-volàtils, tot centrant-nos en els compostos marcadors. Aquests marcadors es troben associats a fonts específiques i permeten relacionar certes emissions a fonts concretes de PM gràcies a la seva especificitat i estabilitat a l'atmosfera. Per això, aquests compostos també es poden anomenar compostos traçadors de fonts. Tanmateix, el terme marcador també es pot referir a aquells compostos associats a processos de formació secundaris específics que, estrictament, no es poden denominar traçadors. Els marcadors estudiats en aquest treball es poden dividir en grups segons les seves característiques. Aquests són:

1.5.1 n-Alcans

Es tracta de cadenes lineals de carbonis units per enllaços simples. Són compostos no polars amb fórmula general C_nH_{2n+2} que poden tenir origen natural o antropogènic. Aquells amb cadenes curtes ($n < 12$) es troben principalment en fase gas, mentre que entre $n = 13$ i $n = 30$ es consideren alcans semi-volàtils. Generalment, s'estudien els alcans lineals perquè se separen bé mitjançant tècniques cromatogràfiques, mentre que les cadenes llargues ramificades sovint s'agrupen al que s'anomena mescla química no resolta (UCM). Els alcans estudiats en aquest treball contenen entre 22 i 34 carbonis. El nom complet, el codi, la fórmula i el pes molecular d'aquests compostos es descriuen a la Taula 3.

Taula 3. n-Alcans estudiats en aquest treball.

Nom	Codi	Fórmula	Pes molecular (u^*)
<i>n</i> -Docosà	nC22	$C_{22}H_{46}$	310
<i>n</i> -Tricosà	nC23	$C_{23}H_{48}$	324
<i>n</i> -Tetracosà	nC24	$C_{24}H_{50}$	338
<i>n</i> -Pentacosà	nC25	$C_{25}H_{52}$	352
<i>n</i> -Hexacosà	nC26	$C_{26}H_{54}$	366
<i>n</i> -Heptacosà	nC27	$C_{27}H_{56}$	380
<i>n</i> -Octocosà	nC28	$C_{28}H_{58}$	394
<i>n</i> -Nonacosà	nC29	$C_{29}H_{60}$	408
<i>n</i> -Tricontà	nC30	$C_{30}H_{62}$	422
<i>n</i> -Hentricontà	nC31	$C_{31}H_{64}$	436
<i>n</i> -Dotricontà	nC32	$C_{32}H_{66}$	450
<i>n</i> -Tritricontà	nC33	$C_{33}H_{68}$	464
<i>n</i> -Tetratricontà	nC34	$C_{34}H_{70}$	478

*Unitat de massa atòmica

La contribució relativa dels n-alcans pot donar informació de les fonts de PM. Els alcans d'origen vegetal tenen generalment un nombre de carbonis imparell, ja que les vies biosintètiques afavoreixen la seva formació. En canvi, els que s'emeten d'activitats antropogèniques, com la combustió de combustibles fòssils, tenen igual contribució d'alcans parells i imparells (Rogge, Hildemann, et al., 1993). D'aquesta manera, l'Índex de Preferència de Carboni (CPI) es calcula com la relació entre la suma d'alcans imparells i la suma d'alcans parells. Aquest índex indica una major contribució de combustió fòssil si és proper a 1 i major contribució d'emissions vegetals si és major a 1 (Simoneit et al., 1991).

Els alcans de cadena llarga que es troben a les PM són generalment estables, però aquells de cadena curta ($n < 16$) reaccionen amb més facilitat, tot formant radicals lliures i contribueixen a la formació de l'aerosol secundari (Atkinson et al., 2008; Y. Bin Lim & Ziemann, 2005).

1.5.2 Hidrocarburs aromàtics policíclics i derivats

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) són hidrocarburs formats per més d'un anell aromàtic emesos durant la combustió incompleta de la matèria orgànica (Howsam & Jones, 1998). Les principals fonts naturals d'aquests compostos són els incendis forestals i les erupcions volcàniques (Wentworth et al., 2018), mentre que les contribucions antropogèniques resulten de nombrosos processos de combustió com ara el transport motoritzat, el consum de tabac, la calefacció domèstica, les incineradores, les cremes agrícoles, les activitats culinàries, les fàbriques o les centrals elèctriques. En resum, tots aquells processos que impliquin la combustió de biomassa o combustibles fòssils com el carbó, el petroli o el gas. Aquests processos sovint formen partícules amb diàmetres inferiors a 1 µm emeses a temperatures altes (Seinfeld & Pandis, 2016) i, a mesura que els compostos emesos en fase gas es refreden, condensen a la fase particulada, podent ser transportats a distàncies llargues (Mu et al., 2018). Per tant, aquests compostos es poden trobar al sòl, l'aigua i l'aire.

En general, els més abundants a les PM són els PAH no substituïts. Les estructures dels estudiats en aquest treball es mostren a la Figura 11. Aquests compostos contenen entre 2 i 7 anells aromàtics, sent els més abundants en aire ambient els que tenen entre 4 i 6 anells com el fluorantè, els benzo[fluorantens o el benzo[a]pirè (Van Drooge & Grimalt, 2015), tot i que la composició relativa depèn molt del tipus de combustible i l'eficiència de la combustió. Són compostos apolars poc solubles en aigua però solubles en molts dissolvents orgànics.

El seu estudi és important i necessari, ja que poden ser mutagènics, carcinogènics, actuar com disruptors endocrins o perjudicar el neurodesenvolupament (Mortamais et al., 2017). De fet, l'Agència Internacional de Recerca sobre el Càncer (IARC) ha classificat la majoria d'aquests compostos segons la seva activitat cancerígena com a: carcinogen pels humans (grup 1), probable carcinogen en humans (grup 2A), possible carcinogen en humans (2B) i no classificable com a carcinogen en humans (grup 3) (Taula 4). Aquesta activitat carcinogènica depèn principalment de la seva estructura (Vendrame et al., 2001).

Els PAHs representen una part important de la toxicitat associada a les PM. Un criteri acceptat per estimar la toxicitat potencial conjunta dels PAHs és mitjançant les concentracions de benzo[a]pirè. Així el criteri establert per Nisbet & Lagoy (1992) assigna un TEF d'1 al benzo[a]pirè i un valor entre 5 i 0.001 a la resta de compostos segons la toxicitat que presenten (Taula 4). De manera similar, l'Agència per a Substàncies Tòxiques i el Registre de Malalties (ATSDR) defineix els factors de potencial equivalent (PEF) per avaluar el potencial relatiu dels PAHs i els seus derivats (Taula 4).

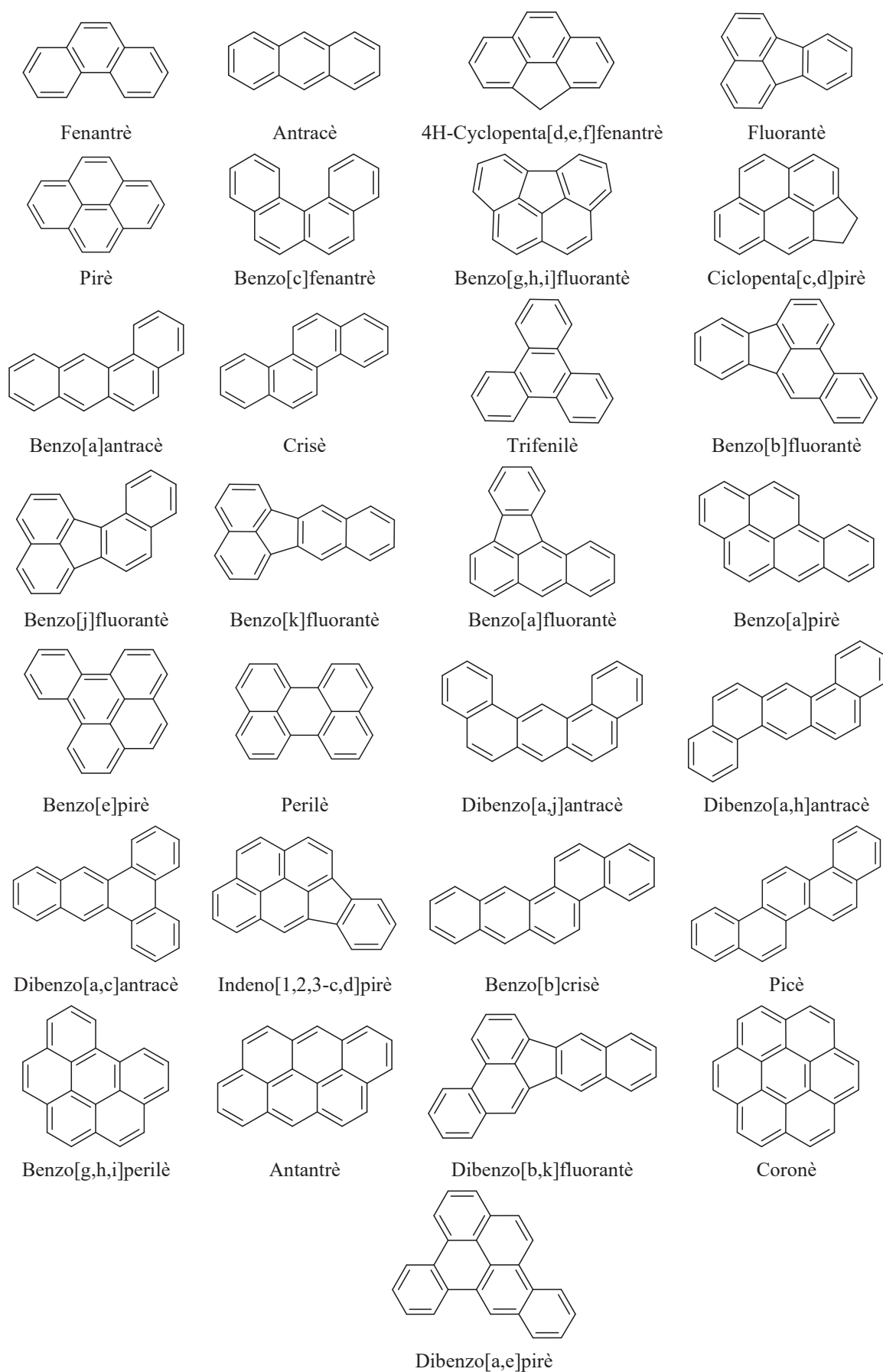


Figura 11. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics estudiats en aquest treball.

Taula 4. Nom, codi, classificació segons activitat cancerígena per la IARC, Factor de Toxicitat Equivalent (TEF) i Factor Equivalent Potencial (PEF) dels diferents PAHs estudiats.

Nom	Codi	Classificació IARC ^{ii*}	TEF (Nisbet & Lagoy, 1992)	PEF ATSDR ⁱⁱⁱ
Fenantrè	PHE	3	0.001	
Antracè	ANT	2B	0.01	
4H-Cyclopenta[def]fenantrè	4HCPPHE			
Fluorantè	FL	3	0.001	
Pirè	PYR	3	0.001	
Benzo[c]fenantrè	BCPHE	2B		
Benzo[g,h,i]fluorantè	BGHIFL	3		
Ciclopenta[c,d]pirè	CPPYR	2A		
Benzo[a]antracè	BAA	2B	0.1	0.1
Crisè	C	2B	0.01	0.01
Trifenilè	T	3		
Benzo[b]fluorantè	BBFL	2B	0.1	0.1
Benzo[j]fluorantè	BJFL	2B		0.1
Benzo[k]fluorantè	BKFL	2B	0.1	0.1
Benzo[a]fluorantè	BAFL	3		
Benzo[a]pirè	BAP	1	1	1
Benzo[e]pirè	BEP	3		
Perilè	PYL	3		
Dibenzo[a,j]antracè	DBAJANT	3		
Indeno[1,2,3-c,d]pirè	IP	2B	0.1	0.1
Dibenzo[a,h]antracè	DBAHANT	2A	5	
Dibenzo[a,c]antracè	DBACANT	3		
Benzo[b]crisè	BBC	3		
Picè	PIC	3		
Benzo[g,h,i]perilè	BGHIP	3	0.01	
Antantrè	ANTHAN	3		
Dibenzo[b,k]fluoranthene	DBFL			
Coronè	COR	3		
Dibenzo[a,e]pirè	DBPYR	3		

*1 carcinogen en humans; 2A probable carcinogen en humans; 2B possible carcinogen en humans; 3 no classificable com a carcinogen en humans

L'any 1976, la USEPA va proposar una llista de 16 hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs) prioritaris, que ha estat àmpliament utilitzada com a referència en estudis mediambientals i en la definició de polítiques de qualitat de l'aire. Aquesta llista inclou exclusivament PAHs no substituïts, i s'ha demostrat clarament insuficient per a una avaluació

ⁱⁱ International Agency for Research on Cancer. List of Classifications. Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–138 <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>. (Consulta: 25/06/2024)

ⁱⁱⁱ [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2022. Guidance for Calculating Benzo(a)pyrene Equivalents for Cancer Evaluations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. April 14. <https://www.atsdr.cdc.gov/pha-guidance/resources/ATSDR-PAH-Guidance-508.pdf>

completa de l'exposició i dels riscos ambientals associats. Amb els avenços en el coneixement i les tècniques analítiques, s'ha posat de manifest que hi ha molts compostos amb una toxicitat significativa i una presència abundant al medi que no hi estan representats, com ara PAHs de massa molecular elevada o derivats (Andersson & Achten, 2015). Els compostos derivats dels PAHs són aquells que tenen grups funcionals als anells aromàtics, com ara substitucions alquil, nitro, carbonil, amino o hidroxil. També són importants perquè poden tenir efectes adversos similars als dels PAHs no substituïts. De fet, alguns estudis demostren que poden presentar toxicitats més elevades a causa del seu efecte directe a l'organisme mentre els no substituïts requereixen activació enzimàtica (Abbas et al., 2018; H. Yu, 2002). En aquesta memòria de tesi, s'ha ampliat el nombre de PAH no substituïts considerats a la llista de prioritaris, i també s'han estudiat diversos PAH metilats, oxigenats i nitrogenats, que es presenten a continuació.

Els PAHs metilats són aquells que tenen un grup alquil substituint un hidrogen en algun dels carbonis dels anells aromàtics. Les estructures dels estudiats en aquest treball es mostren a la Figura 12. Aquests compostos no s'estudien tan regularment, però alguns estudis epidemiològics han observat que aquests derivats poden tenir toxicitats i potencials mutagènics majors que els seus homòlegs no substituïts. (Lam et al., 2018; Marvanová et al., 2008).

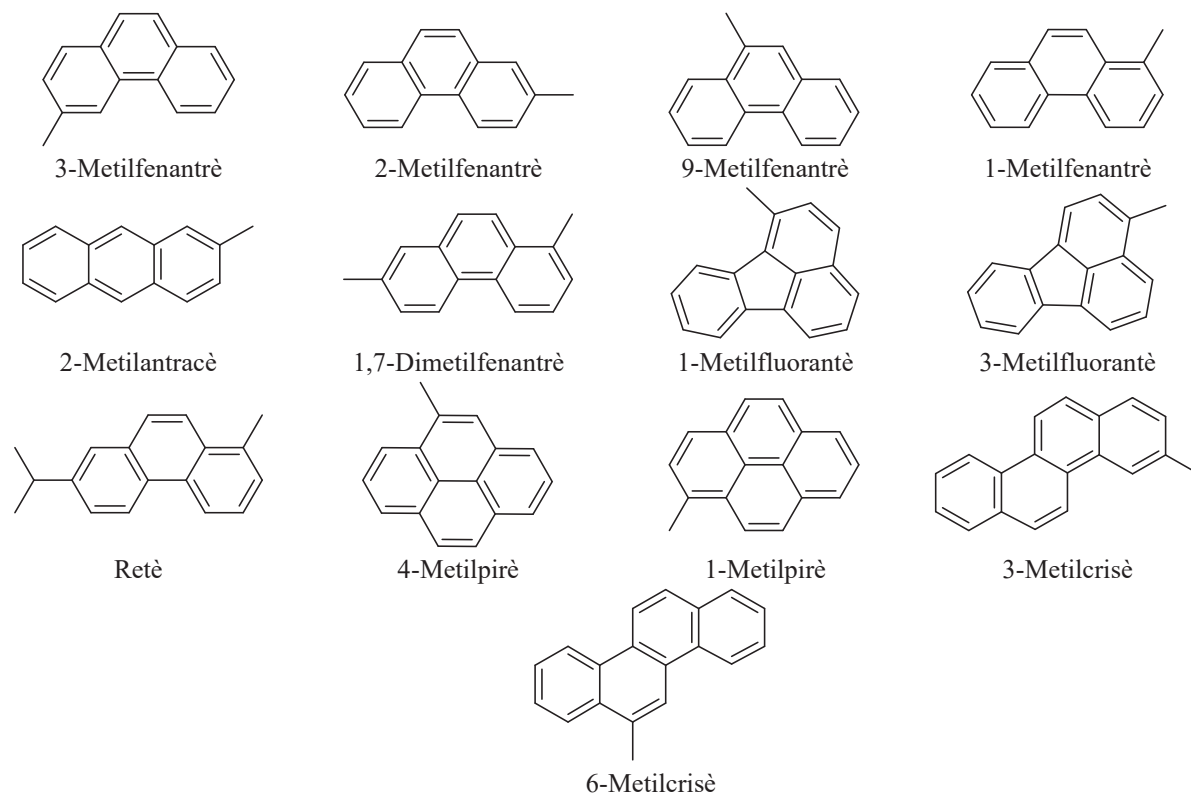


Figura 12. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics metilats estudiats en aquest treball.

Generalment, presenten correlacions bones amb els PAHs no substituïts, ja que comparteixen la majoria de les fonts d'emissió. Tot i això, els metil-PAHs solen estar més associats a fonts petrogèniques, mentre que els no substituïts dominen a les pirogèniques (Simó et al., 1997). A part dels compostos que tenen un o dos grups metil, en aquest treball també s'ha estudiat el retè, que té un grup isopropil a la posició 7 (1-metil-7-isopropilfenantrè). Aquest compost s'observa en grans quantitats en el fum de la combustió de fusta tova, particularment de la fusta d'arbres coníferes com el pi. S'origina a partir de la degradació tèrmica de les resines presents a la fusta i sovint es fa servir com a traçador de la crema de pi (Ramdahl, 1983), tot i que també és emès en menor quantitat per altres tipus de fusta (McDonald et al., 2000).

Els PAHs que contenen àtoms d'oxigen en la seva estructura s'anomenen PAHs oxigenats (oxy-PAH). En aquest treball s'han estudiat 7 compostos amb un o dos grups carbonil, que es mostren a la Figura 13. S'anomenen quinones aquells que tenen un nombre parell de grups carbonil, tot formant una estructura cíclica de diona completament conjugada. Com els PAHs no substituïts, els oxigenats poden ser directament emesos en emissions primàries, però també poden formar-se a l'atmosfera mitjançant reaccions fotoquímiques (Alam et al., 2014; Keyte et al., 2013). Aquest procés oxidatiu sovint implica una toxicitat major i increment del potencial oxidatiu de l'aerosol (Daellenbach et al., 2020; Nordin et al., 2015).

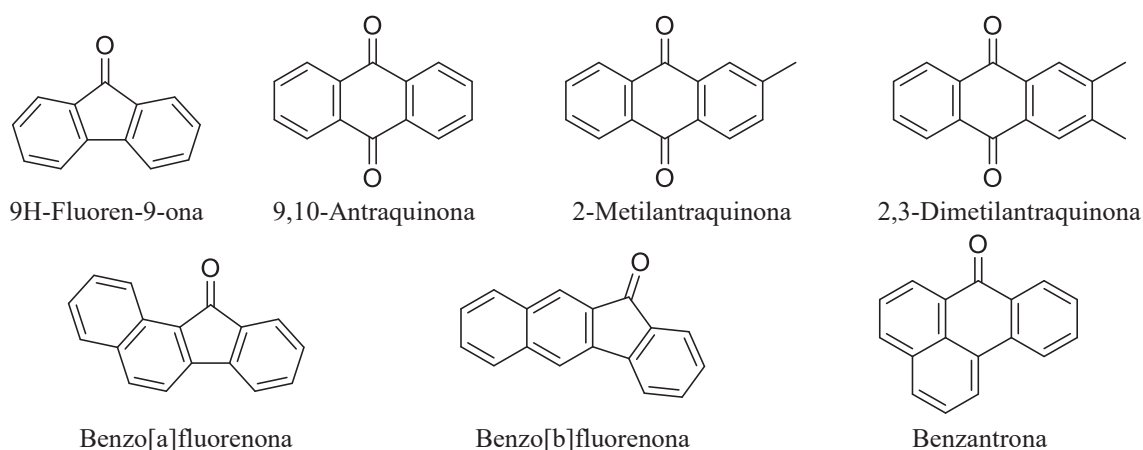


Figura 13. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics oxigenats estudiats en aquest treball.

Entre els compostos oxy-PAHs més descrits s'hi troba la fluorenona, que s'emet en la crema de biomassa o pels vehicles tant dièsel com de benzina (Oda et al., 1998; Rogge, Hildemann, et al., 1993), i en estudis al laboratori s'ha observat la seva formació en reaccions en fase gas entre el fenantrè o el fluorè i oxidants com l'OH, el NO₃ o l'O₃ (Keyte et al., 2013; Kojima et al., 2010; Rogge, Hildemann, et al., 1993). De manera similar, l'antraquinona és

emesa essencialment per les mateixes fonts, però la seva formació en cambres es du a terme principalment en reaccions heterogènies entre els oxidants i l'antracè absorbit en superfícies aquoses o partícules de MgO o SiO₂ (J. Ma et al., 2011; Mmereki et al., 2004). Evidència presentada per diversos estudis toxicològics més recents indica que aquests compostos afecten diferents funcions cel·lulars (de Oliveira Galvão et al., 2020; L. Wang et al., 2023) i que és necessari el seu estudi conjuntament amb els PAHs.

Els nitro-PAH són aquells derivats dels PAHs que contenen almenys un grup funcional nitro als anells aromàtics. Com la resta de PAHs, es poden generar durant la combustió incompleta i la piròlisi de combustibles fòssils i biomassa, però també es poden formar a l'atmosfera a partir de reaccions en fase gas dels PAHs amb oxidants atmosfèrics (Atkinson & Arey, 1994; Dimashki et al., 2000) o per la reacció heterogènia dels PAHs en fase particulada (Keyte et al., 2013). Els efectes adversos provocats pels nitro-PAHs inclouen efectes mutagènics o genotòxics, carcinogenicitat, efectes citotòxics aguts i crònics, així com l'apoptosi (Bandowe & Meusel, 2017). En aquest treball s'han estudiat dos d'aquests compostos (Figura 14). Tot i les seves diverses fonts d'emissió i processos de formació, el 9-nitroantracè s'associa habitualment amb les emissions derivades de la crema de biomassa (Chuesaard et al., 2014), mentre que el 2-nitrofluorè es relaciona principalment amb la combustió de dièsel (Borillo et al., 2018).

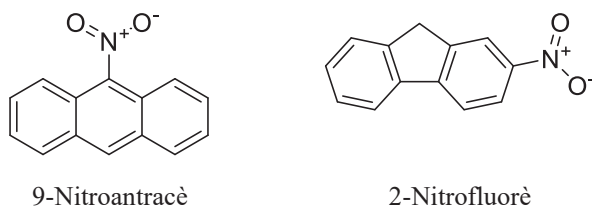


Figura 14. Estructura dels hidrocarburs aromàtics policíclics nitrogenats estudiats en aquest treball.

1.5.3 Hopans

Aquests compostos són triterpenoides pentacíclics, dos dels quals s'han estudiat en aquest treball (Figura 15). Són compostos derivats d'esteroides i triterpenoides biosintetitzats pels bacteris fa milions d'anys que han estat dipositats en sediments durant períodes llargs, transformant-se en els compostos que avui en dia trobem als olis lubricants de motors (Rogge, Hildemann, et al., 1993; Schauer et al., 2007). S'emeten com a residus no cremats pels tubs d'escapament de vehicles i, per tant, es fan servir com a traçadors de les emissions del trànsit (Van Drooge & Grimalt, 2015).

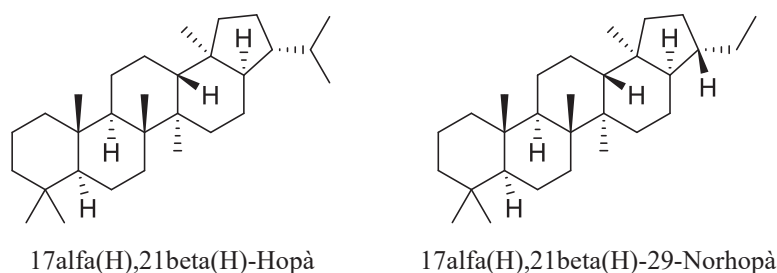


Figura 15. Estructura dels hopans estudiats en aquest treball.

1.5.4 Sacàrids i poliols

En aquest treball s'han estudiat diversos sacàrids i poliols que no presenten toxicitat per ells mateixos, però que són indicadors de certes fonts i la seva presència pot ajudar a caracteritzar les PM. Entre els més importants s'hi troben els anhidro-sacàrids levoglucosà (LEV), galactosà (GAL) i mannosà (MANNO) (Figura 16). Els anhidro-sacàrids són sacàrids en els quals s'ha eliminat una o més molècules d'aigua entre dos grups hidroxil de la mateixa molècula, tot donant lloc a un nou enllaç heterocíclic. En els tres compostos estudiats es tracta d'enllaços 1-6, resultant en una estructura de piranosa, que es formen en la piròlisi de carbohidrats que contenen els seus monòmers corresponents. Per tant, el levoglucosà (1,6-anhidro-beta-glucopiranosà) es forma en la piròlisi la cel·lulosa, formada per molècules de beta-glucosa, mentre que el galactosà (1,6-anhydro-beta-galactopiranosà) i mannosà (1,6-Anhydro-beta-mannopiranosà) es formen en la piròlisi de l'hemicel·lulosa amb residus de galactosa i manosa (Shafizadeh et al., 1979; Werner et al., 2014). La cel·lulosa i l'hemicel·lulosa són els principals constituents de la biomassa, juntament amb la lignina. Per tant, aquests compostos es troben en gran abundància al fum de la crema de biomassa i han estat usats àmpliament com a traçadors d'aquesta font (Simoneit, 2002), ja que no es produeixen en la combustió del carbó i altre tipus de combustibles (Oros & Simoneit, 2000). A més, la proporció en què trobem aquests tres compostos pot ser indicadora del tipus de biomassa cremada (Fabbri et al., 2009).

Dins del grup dels sacàrids també s'han estudiat dos isòmers de la glucosa, el monosacàrid més abundant a les plantes vasculars (CowIE & Hedges, 1984). Aquests compostos es troben als aerosols a causa del seu origen vegetal, tot incloent-hi el pol·len, fragments de fulles i altres emissions del sòl. Per tant, s'usen com a traçadors d'emissions directes de la vegetació (Axelrod et al., 2021; Jia & Fraser, 2011; Samaké, Jaffrezo, Favez, Weber, Jacob, Canete, et al., 2019). De manera similar, els poliols mannitol, sorbitol, arabitol i meso-eritritol també s'associen amb fonts biogèniques primàries, ja que es troben a les espores bacterianes i fúngiques i a altres materials vegetals (Bauer et al., 2008; Burshtein et al., 2011). Aquest conjunt de compostos biogènics primaris es poden introduir a l'atmosfera mitjançant

erosió natural del sòl en forma de partícules que contenen biota, la resuspensió de pols o pràctiques agrícoles. Tanmateix, alguns estudis també relacionen aquests compostos amb la crema de biomassa (Medeiros & Simoneit, 2008; Nirmalkar et al., 2019; Simoneit et al., 2004; Vincenti et al., 2022)

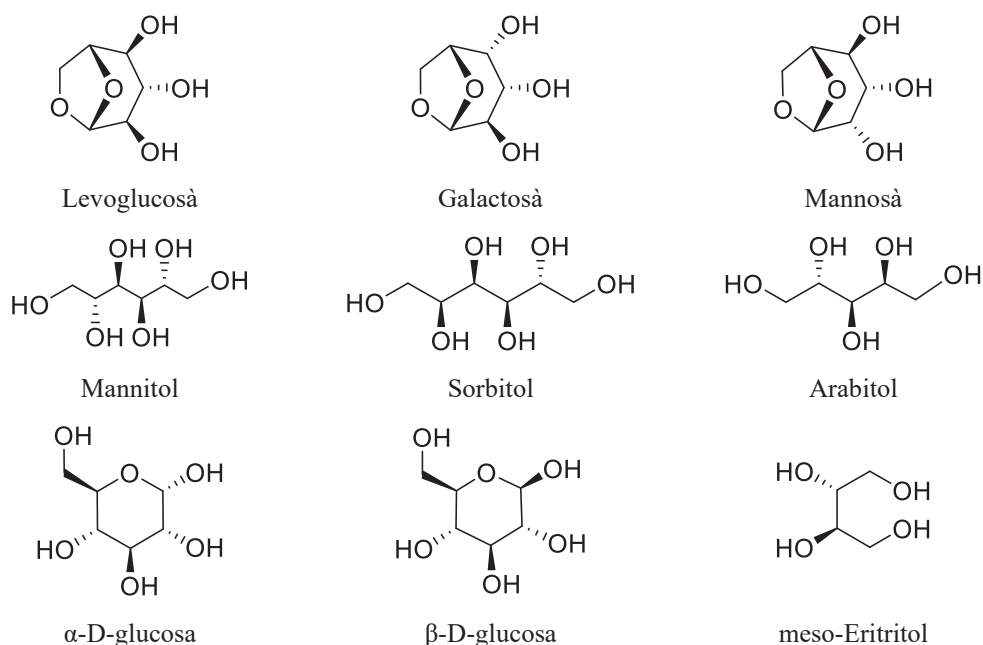


Figura 16. Estructura dels sacàrids i poliols estudiats en aquest treball.

1.5.5 Àcids dicarboxílics

En aquest treball s'han estudiat 11 àcids dicarboxílics (Figura 17), dels quals 8 són compostos lineals no ramificats amb diferent nombre d'àtoms de carboni (de C₂ a C₉), dos contenen grups hidroxil a l'estructura (àcids màlic i tartàric) i un conté un anell aromàtic (àcid ftàlic). Aquests compostos s'emeten directament per algunes fonts com ara el trànsit, la cuina d'aliments o el mar, però la seva presència a l'atmosfera es deu principalment a la formació secundària (Kerminen et al., 2000; Link et al., 2021; Paulot et al., 2011; Schauer et al., 2002). És difícil associar-los amb fonts concretes perquè tenen precursors en una gran varietat de fonts tant naturals com antropogèniques, entre les quals trobem els vehicles motoritzats, la crema de biomassa o la cuina de carn (Cao et al., 2017; Kunwar & Kawamura, 2014; Lui et al., 2023; Rogge et al., 1991; H. Xu et al., 2020).

A causa de la seva polaritat són compostos amb pressions de vapor baixes i solubles en aigua que poden representar una fracció important del WSOA (Saxena & Hildemann, 1996). Per tant, poden afectar la higroscòpia dels aerosols i juguen un paper important en la seva capacitat d'actuar com a nuclis de condensació de núvols (Fang et al., 2020; Prenni et al., 2001;

Xiong et al., 2022), per exemple, formant enllaços amb l'àcid sulfúric o l'amoniac (Y. Lin et al., 2019; W. Xu & Zhang, 2012). Generalment, el compost més abundant en els aerosols és el de cadena més curta, l'àcid oxàlic (C_2), seguit pel malònic (C_3) i el succínic (C_4) (Hoque et al., 2020; Kawamura & Ikushima, 1993).

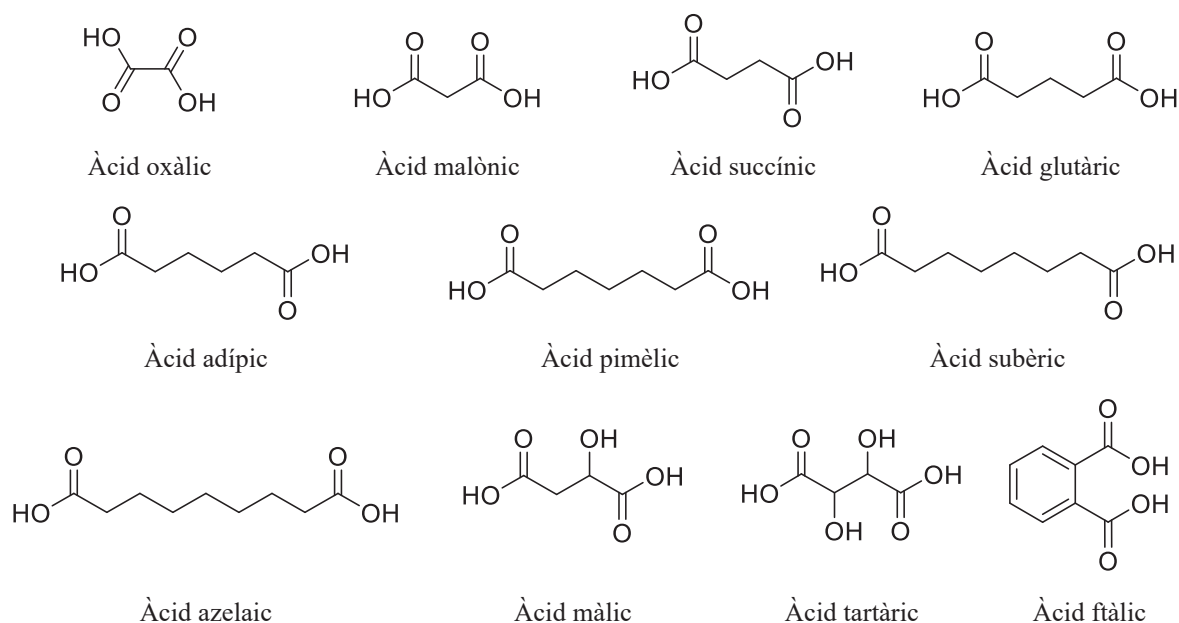


Figura 17. Estructura dels àcids dicarboxílics estudiats en aquest treball.

Una de les principals vies de formació d'àcids dicarboxílics a l'atmosfera es produeix en fase aquosa a partir de l'oxidació de precursors orgànics volàtils com els àcids grassos, les olefines i els hidrocarburs aromàtics. A partir de les relacions observades entre els diferents compostos segons el temps d'irradiació, Pavuluri et al., 2015 van proposar l'esquema pel processament fotoquímic de l'aerosol aquós que es mostra a la Figura 18. Allà, s'hi mostra la gran quantitat de compostos presents a l'atmosfera que poden donar lloc als àcids dicarboxílics. Un dels compostos estudiats d'aquest grup en aquest treball és l'àcid oleic ($C_{18}H_{34}O_2$), que és un àcid gras insaturat de 18 carbonis amb un enllaç doble al carboni 9. Es pot trobar a les emissions de plantes vasculars, a l'aerosol marí, la crema de biomassa o a les emissions de cuines (P. Q. Fu et al., 2013; He et al., 2004; Nolte et al., 2001).

D'altra banda, compostos que no es mostren en aquest esquema, com l'àcid màlic o el tartàric, també es formen per vies similars, com ara l'ozonòlisi de l'isoprè i altres olefines cícliques (Claeys et al., 2004; Gao et al., 2004), tot i que sovint es descriuen com a intermediaris de processos d'oxidació a l'atmosfera (Kawamura & Ikushima, 1993). Pel que fa a l'àcid ftàlic, és un compost que es forma principalment en l'oxidació del naftalè en reaccions que obren un dels anells aromàtics (Kautzman et al., 2010).

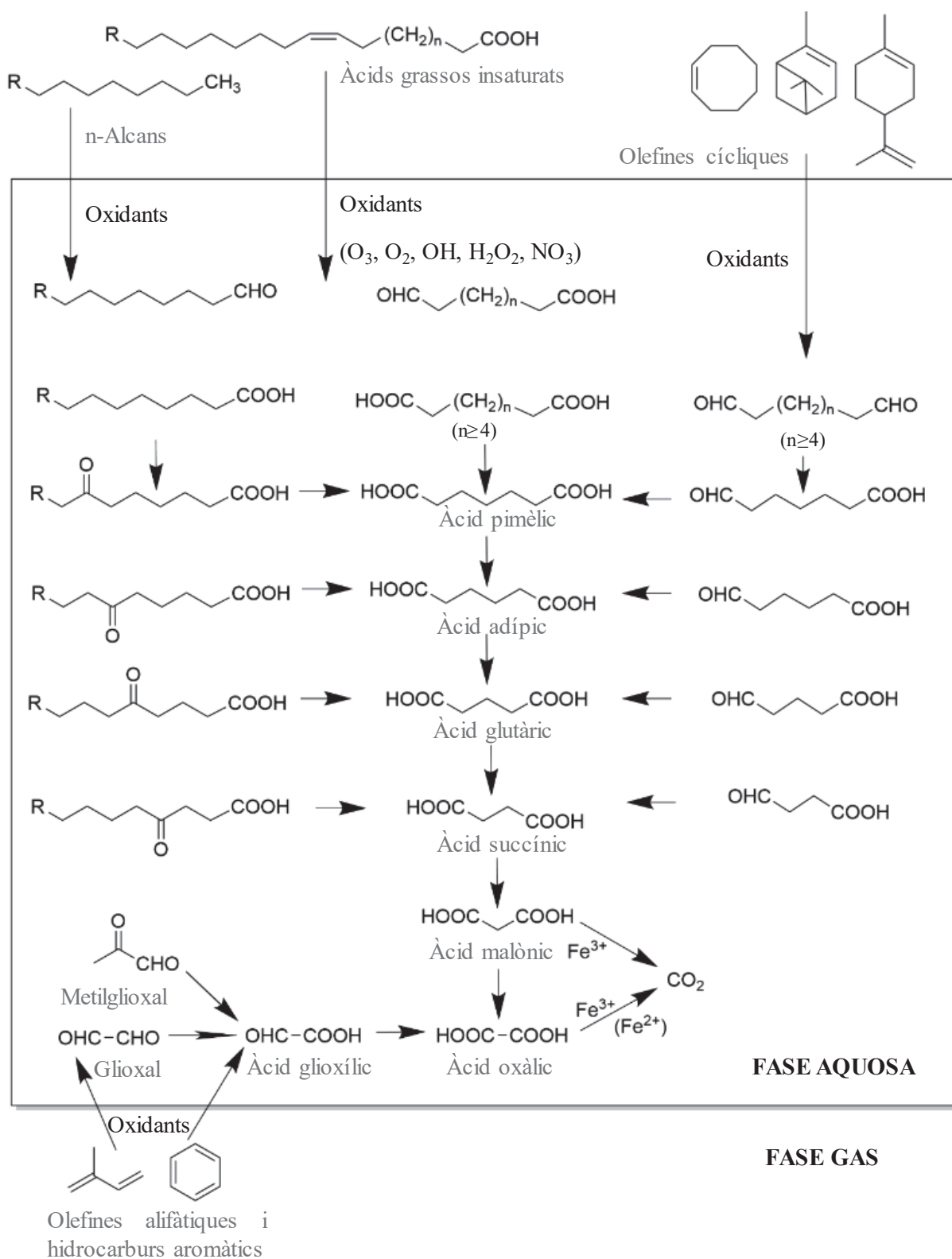


Figura 18. Mecanismes possibles de formació i/o degradació de diàcids, oxoàcids o α -dicarbonils en fase aquosa. Adaptat de Pavuluri et al. (2015).

1.5.6 Aerosol secundari biogènic

A escala global, la formació de SOA es deu principalment a l'oxidació dels VOC biogènics, que pot ésser dominant fins i tot en zones urbanes (Hallquist et al., 2009; Pfannerstill et al., 2024). Per tant, és molt important conèixer la contribució del SOA biogènic en els diferents entorns. L'isoprè i l' α -pinè són dos dels VOCs biogènics més abundants a l'atmosfera. Provenen de les emissions de la vegetació terrestre i de les coníferes, respectivament (Guenther et al., 2006; Janson, 1993). Aquests compostos són característics de zones amb aquesta vegetació i són molt estacionals, tenen una forta dependència amb la temperatura, tal com s'ha explicat a l'apartat 1.3.2 (Loreto et al., 1996; Pétron et al., 2001). En aquesta memòria de tesi, s'han estudiat 6 productes de degradació que es produeixen en l'oxidació d'aquests compostos pels diferents oxidants de l'atmosfera de manera similar a la descrita a l'apartat 1.2.1 per a un VOC genèric.

Pel que fa als compostos derivats de l'isoprè, s'han estudiat l'àcid 2-metilglicèric, el 2-metiltreitol i el 2-metileritritol. Els dos últims es coneixen com a metiltetrols (Claeys et al., 2004) i es formen per mitjà de diferents mecanismes que es poden veure afectats per la presència d'altres compostos a l'atmosfera. Tal com es mostra a la Figura 19, en l'oxidació de l'isoprè pel radical OH en abundància d'òxids de nitrogen (NO_x), el mecanisme preferent forma l'àcid 2-metilglicèric amb el nitrat de peroxiacetil de la metacroleïna (MPAN) com a producte intermedi. En canvi, en atmosferes amb menor càrrega de NO_x , el mecanisme preferent forma els metiltetrols mitjançant la formació d'epoxidiols (Surratt et al., 2010). En general, la reacció

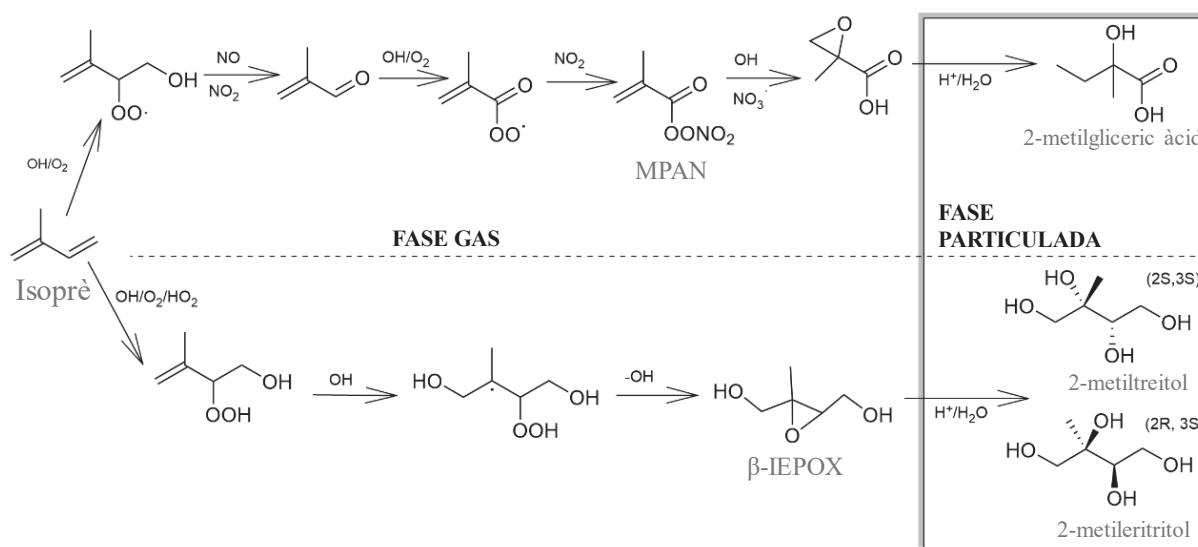


Figura 19. Mecanismes proposats per la formació dels compostos secundaris de l'isoprè estudiats. Es mostren els mecanismes preferents en abundància d'òxids de nitrogen i en baixes concentracions d'aquests. Per simplicitat, només es mostren els productes estudiats en aquest treball. Adaptat de Claeys & Maenhaut (2021) i Y. H. Lin et al. (2013).

amb el radical OH és la més afavorida i és la que es mostra a la Figura 19, tot i que també pot reaccionar amb altres oxidants com l'O₃ i l'NO₃ (Calvert et al., 2000; Kleindienst et al., 2007).

L'oxidació de l' α -pinè també pot generar una gran varietat de compostos secundaris. Els compostos estudiats en aquest treball són l'àcid cis-pinònic, l'àcid 3-hidroxiglutàric i l'àcid 3-metil-1,2,3-butantricarboxílic (MBTCA) (Figura 20). L'àcid cis-pinònic es considera producte de primera generació de l'oxidació de l' α -pinè perquè es forma pel trencament inicial del doble enllaç a l'estructura cíclica. Els altres dos compostos són productes de l'oxidació posterior d'aquest àcid i, per tant, es consideren SOA envellit de l' α -pinè (Claeys et al., 2007, 2011).

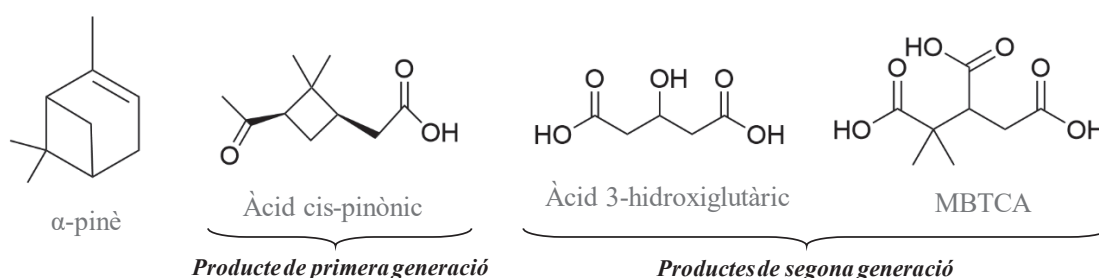


Figura 20. Estructura de l' α -pinè i els seus productes de degradació estudiats en aquest treball.

1.6 Anàlisi de marcadors en l'aerosol orgànic

El mostratge actiu de l'aerosol atmosfèric consisteix en fer passar aire a través d'uns filtres on les PM queden retingudes amb l'ajuda de bombes d'aspiració durant un període determinat de temps. L'anàlisi posterior comporta extreure els filtres amb dissolvents, es duen a terme els procediments de neteja necessaris i l'extracte s'injecta a un sistema de separació acoblat a un sistema de detecció com, per exemple, la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS).

Els compostos marcadors esmentats a l'apartat anterior són d'interès especial en l'anàlisi de l'aerosol orgànic. Aquests representen una fracció petita de la massa total d'aerosol orgànic (sovint < 5 %), però la seva anàlisi a nivell molecular és crucial per avaluar la presència i les contribucions de diferents fonts i processos secundaris que generen PM. Durant les últimes dècades, s'han desenvolupat nombroses metodologies per tal d'analitzar el màxim nombre d'aquests compostos, però la gran varietat de propietats que presenten suposa un gran repte analític que requereix d'equipament amb una alta sensibilitat i selectivitat.

Pel mostratge, existeixen diverses metodologies estandarditzades (Directiva 1999/30/EC^{iv}, Directiva 2008/50/EC^v, UNE-EN 12341:2015^{vi}) sobretot en referència a la massa de PM. L'ús d'aquestes permet la comparació de dades i sèries temporals de mesures obtingudes per diferents institucions i en diferents parts del món. En canvi, per a l'anàlisi de la fracció orgànica, només existeixen metodologies estandarditzades per compostos específics com els PAHs i el levoglucosà (CEN/ TS 16645:2014^{vii}, CEN/TS 18044:2024^{viii}, UNE-EN 15549:2008^{ix}, EPA TO-13A^x, ISO 12884:2000^{xi}, ISO 16362:2005^{xii}). Aquestes segueixen el procediment explicat anteriorment, mitjançant cromatografia de gasos o de líquids acoblades a detectors d'espectrometria de masses o de fluorescència. En canvi, per la resta de compostos orgànics no existeix una metodologia unificada.

La Taula 5 mostra un resum dels dissolvents i mètodes de separació i detecció més utilitzats per la quantificació de diferents grups de compostos marcadors. Els diferents mètodes existents per a un mateix grup haurien de ser equivalents dins del marge de la incertesa pròpia d'aquests procediments analítics. Això es compleix per la majoria de contaminants primaris com els PAHs i el levoglucosà dels quals es disposa de patrons analítics, fet que facilita el desenvolupament i la comparació de metodologies. En canvi, per alguns compostos, majoritàriament els secundaris, no existeixen patrons, la qual cosa dificulta l'equivalència entre mètodes. Idealment, els mètodes han de ser capaços d'analitzar el major nombre de compostos possibles i cobrir el major marge de propietats físico-químiques, en particular la polaritat i la volatilitat. Tot i així, a vegades, l'anàlisi de compostos específics pot comprometre la

^{iv} Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Official Journal L 163, 29/06/1999 P. 0041 – 0060. <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/30/oj>

^v 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. Official Journal L 152, 11.6.2008, p. 1-44 <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>

^{vi} UNE-EN 12341:2015: Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} mass concentration of suspended particulate matter

^{vii} CEN/TS 16645:2014: Ambient air - Method for the measurement of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene.

^{viii} CEN/TS 18044:2024: Ambient air. Determination of the concentration of levoglucosan. Chromatographic method.

^{ix} UNE-EN 15549:2008: Air quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air.

^x EPA TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). US Environmental Protection Agency. EPA/625/R-96/010b, 1999

^{xi} ISO 12884:2000: Ambient air — Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons — Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses.

^{xii} ISO 16362:2005: Ambient air — Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography.

quantificació correcta d'altres compostos amb diferents propietats i, també, necessitar anàlisis addicionals, tot requerint una major quantitat de mostra.

L'elecció dels dissolvents en l'extracció i els mètodes de separació i detecció són els principals factors crítics en el desenvolupament del mètode més adient per analitzar els compostos diana escollits. Els dissolvents més utilitzats són el diclorometà, el metanol, l'hexà i el toluè. Les separacions per cromatografia de líquids (LC) i cromatografia de gasos (GC) són les més emprades, malgrat que l'ús de GC per la separació de molts compostos polars requereix d'una derivatització prèvia de la mostra. Per aquesta derivatització, sovint s'usa el N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) que reacciona amb els compostos polars per reemplaçar els hidrògens làbils per grups trimetilsilil (TMS). Per una millor separació, també es pot fer servir GC de dues dimensions (GCxGC), que combina dues columnes amb diferents selectivitats. A més, per compostos polars amb grups funcionals que es poden ionitzar en solució, la cromatografia iònica també és un dels mètodes de separació possibles.

Respecte als mètodes de detecció, l'espectrometria de masses (MS) és el més emprat ja que es pot utilitzar per la detecció d'un gran nombre de compostos tot proporcionant informació estructural d'aquests. Així mateix, sistemes d'alta resolució que utilitzen l'espectrometria de masses com el MS en tàndem o el temps de vol (TOF) proporcionen una alta sensibilitat que permet l'anàlisi de contaminants a concentracions molt baixes. D'altra banda, el detector d'ionització de flama (FID) no proporciona informació estructural, mentre que el detector de fluorescència (FLD) només és útil per un nombre limitat de compostos.

Les anàlisis de filtres a nivell molecular amb diferents metodologies són el que s'anomenen tècniques *off-line*. Aquestes proporcionen informació químicament detallada però amb una resolució temporal d'hores a dies degut a la necessitat del mostreig de partícules sobre un filtre. En canvi, les tècniques *on-line* proporcionen informació de la composició de l'aire en continu i quasi en temps real amb una resolució de minuts. Això permet descriure tendències diürnes, fluctuacions, episodis de curta durada i tendències de sèries temporals llargues. No obstant això, les tècniques *on-line* tenen menor sensibilitat (poc volum de mostra) i una especificitat química molt baixa, oferint informació d'amplis grups de compostos però no a nivell molecular, com és el cas d'un dels equips *on-line* més utilitats: l'espectròmetre de masses d'aerosols (AMS).

Taula 5. Grups i marcadors orgànics principals i els dissolvents i mètodes de separació i detecció més utilitzats per la seva anàlisi.

Grup	Font/Precursors	Compostos marcadors	Dissolvent	Separació/Detecció	Referències
POA	PAH	Trànsit Crema de biomassa Combustió	Diclorometà Hexà Acetona Toluè	GC-MS GC-MS/MS GC-FID HPLC-FID HPLC-FLD LC-MS GCxGC-TOFMS TD-GCxGC-MS	Aretaki et al., 2024; Fontal et al., 2015; Geldenhuys et al., 2015; Khedidji et al., 2017; Okuda et al., 2006; Schauer et al., 2007; van Drooge et al., 2009, 2023; Van Drooge & Grimalt, 2015; CEN/ TS 16645:2014; UNE-EN 15549:2008; EPA TO-13A; ISO 12884:2000; ISO 16362:2005
	Hopans	Trànsit	17alfa(H),21beta(H)-Hopà 17alfa(H),21beta(H)-29-Norhopà	GC-MS GC-FID	(Alier et al., 2013; Schauer et al., 2007; Van Drooge & Grimalt, 2015)
	n-alcans	Combustió Detritus de vegetació Pols del sòl	nC20 – nC25 nC27, nC29, nC31	GC-MS GC-FID	(Alier et al., 2013; Schauer et al., 2007; Van Drooge & Grimalt, 2015)
	Sacàrids	Crema de biomassa Detritus de vegetació Pols del sòl Espores bacterianes i fúngiques	Diclorometà Metanol Aigua	GC-MS (BSTFA) GC-MS/MS (BSTFA) LC-MS HPLC-PAD IC-PAD TD-GCxGC-MS	Fine et al., 2004; Fontal et al., 2015; Y. Ma et al., 2010; Medeiros & Simoneit, 2007; Samaké, Jaffrezo, Favez, Weber, Jacob, Albinet, et al., 2019; Van Drooge & Grimalt, 2015; Q. Yu et al., 2021; CEN/TS 18044:2024
	Àcids i poliols	VOCs biogènics i antropogènics Naftalè (combustió) Àcid oleic (cuina) Isoprè (plantes vasculares) α -pinè (pins)	Diclorometà Metanol Aigua Acetona	GC-MS (BSTFA) GC-MS/MS (BSTFA) LC-MS HPLC-PAD IC-PAD	(Alier et al., 2013; Claeys et al., 2004, 2007; Claeys & Maenhaut, 2021; El Haddad et al., 2011; Fine et al., 2004; Heald et al., 2010; Kubátová et al., 2000; Medeiros & Simoneit, 2007; Palm et al., 2018; Paulot et al., 2011; Q. Yu et al., 2021)
SOA		àcid succínic, àcid glutàric, àcid màlic àcid fàlic àcid azelaic àcid 2-metilglàcic, 2-metiltreitol, 2-metileritritol àcid cis-pinònic, àcid 3-hidroxiglutàric, MBTCA			

Tot i els avantatges de les tècniques *on-line*, les tècniques *off-line* són necessàries donada la informació química específica que proporcionen, que permet diferenciar les diferents fonts d'emissió i la seva contribució i estudiar les reaccions que tenen lloc a l'atmosfera en més detall. De fet, la innovació i millora en la selectivitat i sensibilitat dels equips de separació i detecció obre camí a l'anàlisi detallada de mostres amb poca quantitat d'aerosol. És a dir, l'anàlisi de les mostres recollides en un període curt de temps que permet ampliar la resolució temporal d'aquestes dades, o bé l'anàlisi de fraccions petites dels filtres que simplifiquen el procediment analític i redueixen l'ús de dissolvents i de temps de treball. D'aquesta manera, la planificació de l'estudi és essencial tenint en compte els objectius i recursos disponibles i assumint les limitacions i compromisos del mètode d'anàlisi escollit.

1.7 Marc legislatiu i antecedents de qualitat de l'aire a Espanya i Europa

Malgrat les millores globals, la contaminació atmosfèrica a Europa continua sent un dels majors riscos ambientals per a la salut pública. El Desembre del 2024 va entrar en vigor la nova Directiva Europea 2024/2881^{xiii}, que és una adaptació de les directives anteriors que estaven en vigor a l'inici d'aquesta tesi i durant la major part del seu transcurs. Aquestes directives són:

- Directiva 2008/50/CE^v del Parlament Europeu i del Consell, de 21 de maig de 2008, relativa a la qualitat de l'aire ambient i a una atmosfera més neta a Europa.
- Directiva 2004/107/CE^{xiv} del Parlament Europeu i del Consell, de 15 de desembre de 2004, relativa a l'arsènic, el cadmi, el mercuri, el níquel i els hidrocarburs aromàtics policíclics en l'aire ambient.
- Directiva 2015/1480/UE^{xv}, de la Comissió, de 28 d'agost de 2015, per la qual es modifiquen diversos annexos de les Directives 2004/107/CE i 2008/50/CE del Parlament Europeu i del Consell en les quals s'estableixen les normes relatives als mètodes de referència, la validació de dades i la ubicació dels punts de mostreig per a l'avaluació de la qualitat de l'aire ambient.

^{xiii} Directive (EU) 2024/2881 of the European Parliament and of the Council of 23 October 2024 on ambient air quality and cleaner air for Europe (recast). Official Journal L, 2024/2881, 20.11.2024 <http://data.europa.eu/eli/dir/2024/2881/oj>

^{xiv} Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal L 23, 26.1.2005, p. 3–16

^{xv} Commission Directive (EU) 2015/1480 of 28 August 2015 amending several annexes to Directives 2004/107/EC and 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council laying down the rules concerning reference methods, data validation and location of sampling points for the assessment of ambient air quality (Text with EEA relevance). Official Journal L 226, 29.8.2015, p. 4–11

Aquestes normatives marquen unes directrius de qualitat de l'aire dissenyades per protegir la salut humana i el medi ambient dels efectes de la contaminació atmosfèrica. Les directrius estableixen límits per a diversos contaminants de l'aire basats en proves científiques que vinculen l'exposició a determinats contaminants amb resultats adversos per a la salut. Malgrat això, mentre que la UE estableix límits legalment vinculants per a aquests contaminants, la WHO sovint recomana directrius més estrictes basant-se en dades sanitàries més recents. Per tant, les directrius de la WHO es consideren més protectores de la salut pública. La Taula 6 mostra els valors de referència marcats per la legislació Europea (fins 2024) i la WHO en referència a les PM, conjuntament amb els valors d'alguns contaminants gasosos de rellevància en aquest treball. Cal destacar que la majoria dels compostos estudiats en aquest treball descrits a l'apartat 1.5 no es troben legislats tot i tenir efectes nocius coneguts o ser marcadors de fonts d'emissió i processos de transformació a l'atmosfera.

1.7.1 Qualitat de l'aire a Europa

Actualment, les principals problemàtiques a Europa en quant a qualitat de l'aire són degudes al NO₂ i les PM₁₀ ja a que experimenten nombroses superacions dels estàndards de la Unió Europea i de la WHO. Entre 2014 i 2020, el 64 % de les superacions dels estàndards europeus del NO₂ van estar relacionades amb el trànsit rodat. Pel que a les PM₁₀, la calefacció domèstica va ser responsable del 14 % de les superacions d'aquest contaminant ^{xvi}.

L'avaluació de la qualitat de l'aire a Europa els anys 2021 i 2022^{xvii} demostra que, malgrat les millores constants, els excessos de les normes de qualitat de l'aire són comuns en tota la UE, amb concentracions molt per sobre de les recomanades per la WHO. L'any 2021, el 97 % de la població urbana va estar exposada a nivells de partícules en suspensió per sobre d'aquestes recomanacions. Les concentracions més altes d'aquest contaminant es van enregistrar al centre-est d'Europa i Itàlia, en gran part a causa de l'ús de combustibles sòlids per a la calefacció domèstica i ús industrial. A més, l'avaluació indica que els nivells d'ozó i diòxid de nitrogen superen els nivells de directrius de l'WHO en tots els països europeus, essent a les regions mediterrània i Europa central on s'observen concentracions d'ozó especialment altes.

^{xvi} European Environment Agency. Briefing: Managing air quality in Europe. <https://www.eea.europa.eu/publications/managing-air-quality-in-europe> (Consulta: 01/10/2024)

^{xvii} European Environment Agency. Briefing: Europe's air quality status 2023. <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023> (Consulta: 01/10/2024)

Taula 6. Valors de referència i llindars d'activació, informació i alerta dels contaminants legistats en referencia a l'aerosol i d'altres gasos rellevants en aquest treball

Contaminant	Nom	Temps d'avaluació	Valor UE**	WHO AQGs 2021	Comentaris
PM ₁₀	VLd (valor límit diari)	24 hores	50 µg/m³	45 µg/m³	No més de 35 vegades en un any civil
	VLa (valor límit anual)	1 any civil	40 µg/m³	15 µg/m³	
	Llindar d'activació	24 hores	40 µg/m³	-	
	Llindar d'informació	24 hores	50 µg/m³	-	
	Llindar d'alerta	24 hores	80 µg/m³	-	
PM _{2.5}	VLd (valor límit diari)	24 hores	-	15 µg/m³	
	VLa (valor límit anual)	1 any civil	25 µg/m³	5 µg/m³	
	Llindar d'activació	24 hores	25 µg/m³	-	
	Llindar d'informació	24 hores	35 µg/m³	-	
	Llindar d'alerta	24 hores	50 µg/m³	-	
As(PM ₁₀)	VOa (valor objectiu anual)	1 any civil	6 ng/m³	6.6* ng/m³	
BaP(PM ₁₀)	VOa (valor objectiu anual)	1 any civil	1 ng/m³	0.12* ng/m³	
Cd(PM ₁₀)	VOa (valor objectiu anual)	1 any civil	5 ng/m³	5 ng/m³	
Ni(PM ₁₀)	VOa (valor objectiu anual)	1 any civil	20 ng/m³	25* ng/m³	
Pb(PM ₁₀)	VLa (valor límit anual)	1 any civil	500 ng/m³	500 ng/m³	
O ₃	VOPS (valor objectiu per a la protecció de la salut humana)	Màxima diària de les mitjanes 8 h mòbils	120 µg/m³	100 µg/m³	No més de 25 dies per cada any civil en mitjana en un període de 3 anys
	OLTPS (objectiu a llarg termini per a la protecció de la salut humana)	Màxima diària de les mitjanes 8 h mòbils, mitjana 3 anys	120 µg/m³	-	
	Llindar d'activació	Mitjana 8 hores	120 µg/m³	-	
	Llindar d'informació	1 hora	180 µg/m³	-	
	Llindar d'alerta	1 hora	240 µg/m³	-	Durant 3 hores consecutives
NO ₂	VLh (valor límit horari)	1 hora	200 µg/m³	-	No més de 18 vegades en un any civil
	VLd (valor límit diari)	24 hores	-	25 µg/m³	
	VLa (valor límit anual)	1 any civil	40 µg/m³	10 µg/m³	
	Llindar d'activació	1 hora	180 µg/m³	-	
	Llindar d'informació	1 hora	200 µg/m³	-	
	Llindar d'alerta	1 hora	400 µg/m³	-	Durant 3 hores consecutives

*Valor de referència no inclòs en les pautes de qualitat de l'aire. **Fins 2024

En els últims anys, s'han centrat molts esforços en la gestió i millora de la qualitat de l'aire. Entre 2014 i 2020 es van implementar 944 plans de qualitat de l'aire en resposta a la superació dels estàndards, principalment en zones urbanes^{xvi}. Tot i la millora observada, durant el transcurs d'aquesta tesi s'ha redactat i aprovat la nova Directiva 2024/2881 per tal de reduir l'impacte de la mala qualitat de l'aire dins del pla d'acció *Contaminació Zero*. Aquesta nova directiva alinea les normes de qualitat de l'aire amb les directrius més estrictes de la WHO i pretén reduir els impactes sobre la salut derivats de la contaminació atmosfèrica i establir objectius més ambiciosos per a reduir les emissions de contaminants clau com les PM_{2.5}, l'NO₂ i l'amoníac. A més, la Directiva pretén establir el dret a un aire net, millorar l'accés públic a la informació sobre la qualitat de l'aire i proporcionar suport financer i tècnic per ajudar els estats membres a la transició cap a tecnologies més netes. En aquesta nova directiva del 2024 s'hi han inclòs alguns dels marcadors orgànics estudiats en aquest treball com a traçadors de fonts rellevants, com és el cas del levoglucosà com a indicador de la crema de biomassa vegetal. En aquesta memòria de tesi es proporcionaran evidències de la importància de la monitorització dels marcadors orgànics tant primaris com secundaris per la gestió de la qualitat de l'aire i es discuteix la importància que han tingut els resultats obtinguts en les consideracions d'aquesta normativa nova.

1.7.2 Qualitat de l'aire a Espanya

En l'àmbit estatal, el marc legislatiu envers la qualitat de l'aire a Espanya inclou una sèrie de lleis, Reial Decrets i ordres per adaptar la normativa europea a l'estat espanyol i poder avaluar, gestionar i millorar la qualitat de l'aire de manera homogènia i coordinada a tot el territori. Les administracions públiques implicades en la gestió de la qualitat de l'aire a Espanya són les xarxes de les comunitats i ciutats autònomes, les xarxes d'entitats locals i la xarxa EMEP/VAG/CAMP encarregada de zones remotes. Per tal d'optimitzar el nombre de punts de mesura, el territori de les xarxes es divideix en zones o aglomeracions que es defineixen com a àrees de qualitat d'aire semblant. L'elecció dels emplaçaments dels punts de mesura dins d'aquestes zones es basa en diferents factors, entre els quals es troben el tipus i distribució de les fonts emissores, la magnitud de la població afectada o les característiques meteorològiques, geogràfiques i orogràfiques. Les estacions de mesura es classifiquen segons l'ocupació del sòl en urbanes, suburbanes o rurals i segons el tipus de fonts emissores en industrials, de trànsit o de fons.

Pel que fa a el context dels contaminants legislats a Espanya els darrers anys, es poden destacar diverses tendències (MITECO, 2023). Els nivells de diòxid de nitrogen han disminuït

en l'àmbit general, especialment en zones urbanes i de trànsit, gràcies a canvis en la mobilitat i mesures com les Zones de Baixes Emissions (ZBE). D'altra banda, l'ozó presenta una tendència decreixent en zones rurals i creixent en àrees urbanes. Aquest contaminant secundari és més present als mesos estivals, en contrast amb l'NO₂ que és més abundant als mesos de tardor i hivern. Les PM₁₀ també presenten una tendència decreixent que és més acusada a partir del 2008, especialment en zones urbanes i suburbanes, possiblement deguda a la regulació del trànsit. Per les PM_{2.5}, aquesta baixada és més notable a partir del 2013 i també més apreciable en zones urbanes. Les mitjanes anuals del benzo[a]pirè es troben generalment molt per sota del valor legislat però amb una lleugera tendència ascendent els darrers anys. No obstant, els valors més elevats d'aquest contaminant, l'únic PAH legislat, es registren a zones suburbanes i a les estacions de tipus industrials i rurals. Aquests valors són especialment elevats als mesos de novembre a febrer, tot indicant un augment de combustió i/o acumulació de contaminants en la capa límit atmosfèrica.

Actualment, l'estat espanyol encara presenta diverses problemàtiques en relació amb la mala qualitat de l'aire. A les ciutats grans el problema principal és l'NO₂ emès pel trànsit, mentre que l'O₃ presenta un problema en l'època estival, sobretot en zones suburbanes i rurals allunyades de les fonts d'emissió dels precursors. Aquests episodis d'ozó poden estar relacionats amb diferents fenomenologies com la fumigació des de capes altes de l'atmosfera, els episodis de recirculació produïts per les brises, el transport local o regional de precursors combinat amb la formació fotoquímica d'ozó o fins i tot el transport de llarga distància d'ozó i/o dels seus precursors (Jaén et al., 2021; Querol et al., 2017). Per aquesta raó, les concentracions més elevades d'aquest contaminant es registren en estacions rurals de fons localitzades al voltant de Madrid, Andalusia, Catalunya, C. Valenciana, i les illes Balears, així com a les zones muntanyoses de la costa mediterrània (MITECO, 2022). Pel que fa les PM, els episodis que registren les concentracions més elevades estan relacionats amb les intrusions de pols saharianes. Si no es té en compte aquesta aportació natural, els nivells més alts es troben en zones industrials com la de Bailén (Andalusia) o en zones amb llargs períodes d'estancaments d'aire com ara Villanueva del Arzobispo (Andalusia) i la plana de Vic (Catalunya).

CAPÍTOL 2. *Motivació, objectius i estructura*



2.1 Motivació i punt de partida

Les xarxes de vigilància i monitoratge de la qualitat de l'aire són eines útils per controlar el compliment de la legislació vigent, però resulten insuficients per explicar molts dels processos que tenen lloc a l'atmosfera, especialment els relacionats amb els compostos orgànics. En aquest sentit, l'anàlisi de la composició orgànica a escala molecular és fonamental per entendre millor aquests mecanismes.

Estudis previs han demostrat que els diversos components de les PM poden tenir efectes molt diferents sobre la salut humana (Kelly & Fussell, 2012; Marchetti et al., 2019), fet que indica que la seva toxicitat no depèn només de la concentració de PM, sinó sobretot de la composició química. Això posa de manifest la importància de conèixer la naturalesa química de les PM per identificar-ne les fonts més perjudicials i desenvolupar polítiques més eficaces per reduir l'impacte de la contaminació atmosfèrica. Tot i la seva importància, molts estudis no estableixen una relació clara entre els components químics específics i els efectes observats als organismes exposats o a escala biomolecular. És cert que estudis més recents han començat a integrar l'anàlisi de fonts de PM amb assajos toxicològics per identificar quines fonts són més nocives per a la salut (Ho et al., 2019; Niu et al., 2021; Turap et al., 2018). Malgrat aquests avenços, encara es coneix poc sobre els mecanismes biològics que desencadena l'exposició a mesclures complexes o a l'aerosol secundari, la toxicitat del qual està molt menys estudiada que la de l'aerosol primari (S. Y. Zhang et al., 2017). A més, sovint es desconeix fins a quin punt els volums d'aire inhalats poden generar danys significatius en l'àmbit cel·lular.

Les directives que constitueixen el marc legal actual pel control de la contaminació atmosfèrica a la UE han permès una reducció significativa de NO₂, PM₁₀, i benzo[a]pirè en zones urbanes, principalment gràcies al control del trànsit, que és una de les principals fonts d'emissió en aquests entorns. Tanmateix, en àrees suburbanes, rurals o industrials, aquesta millora no ha estat tan evident i, fins i tot, s'hi observen problemes creixents relacionats amb les concentracions de PM i benzo[a]pirè. Això posa de manifest la manca d'informació sobre les problemàtiques específiques d'aquestes zones, com quina és la contribució de les emissions per crema de biomassa al total de PM, benzo[a]pirè i altres compostos orgànics, així com el seu paper en la formació de compostos orgànics secundaris. També manca comprendre quines altres fonts o productes del transport poden ser rellevants en aquests llocs i com afecten la toxicitat dels aerosols. Cal, per tant, ampliar el coneixement científic en aquests entorns per adaptar millor les estratègies de control i assegurar una protecció efectiva de la salut i el medi ambient arreu del territori.

D'altra banda, com ja s'ha esmentat, els episodis de major exposició a concentracions perjudicials per a la salut solen estar relacionats amb canvis en les condicions meteorològiques, que influeixen en l'acumulació de POA i determinen les zones de formació predominant de SOA. El transport horitzontal i l'estabilitat vertical de l'atmosfera poden portar a la formació de compostos secundaris lluny de les fonts d'emissió primàries, així com a alçades allunyades de la superfície (Du et al., 2022; R. H. H. Janssen et al., 2017; Shrivastava et al., 2019; Zhao et al., 2023). Aquesta complexitat en la distribució dels aerosols atmosfèrics deixa buits importants en la nostra comprensió, sobretot pel que fa a la variació diària dins de la capa límit atmosfèrica.

Estudis previs han investigat la composició vertical de l'atmosfera mitjançant torres, globus captius o avions instrumentats, però la majoria se centren en contaminants gasosos, BC i altres paràmetres físics, utilitzant sovint tècniques *on-line*. Aquests estudis han descrit fenòmens com els pics de BC i O₃ a 100-200 metres sobre el nivell del terra, o processos de nucleació dins la capa límit (Carnerero et al., 2018; Minguillón et al., 2015; Querol et al., 2017, 2018; Yus-Díez et al., 2021). També han observat una acumulació d'ozó en capes residuals nocturnes que, amb la variació de la capa de mescla, es pot introduir a la capa límit durant el dia. Aquest comportament pot crear una recirculació i acumulació d'aquest fort oxidant (Jaén et al., 2021; Massagué et al., 2021) i facilitar la formació d'aerosol secundari en alçada. No obstant això, manca molta informació de la distribució vertical de l'aerosol orgànic a escala molecular per tal d'entendre la interacció entre l'aerosol i les condicions meteorològiques i poder descriure els processos d'acumulació i formació que tenen lloc dins de la capa límit. Aquesta memòria de tesi es planteja abordar alguna d'aquestes mancances, tot proporcionant informació detallada de la composició orgànica de l'aerosol recollit sota la influència de condicions meteorològiques contrastades, en diferents localitzacions i a diferents alçades.

Ampliant la perspectiva cap a regions més extenses de la troposfera baixa, l'estudi d'àrees remotes o semi-remotes, com les zones muntanyoses d'elevada altitud, esdevé fonamental per comprendre la qualitat de l'aire a escala global, especialment a les capes més pròximes a la superfície. Aquests llocs ofereixen informació sobre les condicions de fons de l'atmosfera i sobre les transformacions que experimenten els contaminants transportats des de regions llunyanes. Tanmateix, els estudis en aquestes zones són menys freqüents a causa de les dificultats logístiques associades a la presa de mostra, però aporten dades de gran valor que poden complementar el coneixement sobre la dinàmica de la contaminació dins de la capa límit atmosfèrica. Per tal de maximitzar el rendiment d'aquest mostratge, sovint costós, aquests estudis pretenen caracteritzar el ventall més ampli possible de components de les PM, incloent-

ne tant la fracció orgànica com la inorgànica. D'altra banda, les brises de muntanya que afecten aquests indrets poden modificar les condicions locals de qualitat de l'aire, tot posant en qüestió la seva capacitat per representar les condicions de la troposfera lliure. En aquest context, aquesta memòria inclou un estudi realitzat a Sierra Nevada amb l'objectiu d'abordar aquestes qüestions i identificar les fonts primàries, els processos secundaris i els mecanismes de transport que afecten aquestes regions, així com avaluar-ne la representativitat com a punts característics de la troposfera lliure.

2.2 Objectius

La composició orgànica dels aerosols atmosfèrics continua sent en gran part desconeguda, tot i que nombrosos estudis han demostrat que molts dels efectes tòxics associats a les PM estan estretament relacionats amb la presència de compostos orgànics. No obstant això, el coneixement integrat de la composició dels aerosols, les condicions meteorològiques i els seus efectes sobre la salut humana encara és limitat, especialment en situacions atmosfèriques complexes. Una d'aquestes situacions són els episodis d'estancament atmosfèric, durant els quals la dispersió dels contaminants queda fortament reduïda. Això no només comporta una acumulació de compostos primaris a les capes baixes de l'atmosfera, sinó que modifica els processos de formació de derivats fotoquímics, que poden ser més tòxics que els seus precursors.

Tot i la seva importància, la informació disponible sobre les distribucions específiques dels contaminants orgànics durant aquests episodis és pràcticament inexistent. Entendre com es transformen aquests compostos i com es distribueixen verticalment durant les condicions d'estancament és essencial per avaluar amb precisió els riscos i dissenyar estratègies de mitigació eficaces. Per avançar en aquest coneixement, no n'hi ha prou amb l'estudi dels nivells de contaminants a superfície, sinó que és necessari l'estudi de la composició a diferents alçades de la troposfera baixa, on es produeixen interaccions clau entre les emissions locals, els processos de transformació química i la dinàmica atmosfèrica. Aquesta perspectiva vertical permet definir la distribució dels contaminants primaris, identificar i descriure els processos de formació de compostos secundaris i estudiar l'efecte del transport atmosfèric tant a escala local com regional.

L'objectiu principal d'aquesta tesi és establir les fonts d'emissió d'aerosols principals en diferents entorns, la seva toxicitat associada i com aquestes emissions i els compostos secundaris es distribueixen a la troposfera baixa sota diferents condicions meteorològiques. Amb aquesta finalitat, s'han plantejat els objectius específics següents:

- Optimitzar l'anàlisi de compostos orgànics en filtres d'aerosols per tal de reduir costos, material i temps de treball.
- Establir les fonts d'emissió principals i la toxicitat associada de l'aerosol en diferents entorns mitjançant compostos marcadors amb la finalitat de proporcionar la informació necessària per a establir estratègies de mitigació adaptades a l'entorn. En particular, estudiar els efectes sobre la salut de l'aerosol secundari, l'aerosol provinent de la crema de biomassa i dels efectes de la interacció de les diferents fonts en la toxicitat.
- Desenvolupar i millorar un sistema de cost baix per recollir mostres en alçada utilitzant globus captius i la seva anàlisi posterior de compostos orgànics a nivell molecular.
- Estudiar la distribució i composició de l'aerosol orgànic a dues alçades en condicions contrastades d'estabilitat atmosfèrica en entorns representatius amb diferents característiques.
- Estudiar l'efecte de l'estabilitat atmosfèrica en la composició i la toxicitat de l'aerosol en superfície.
- Establir la variació diürna de la composició de l'aerosol en un lloc d'alta muntanya com a representatiu de la troposfera mitjana i identificar els efectes del transport de curta i llarga distància en aquestes alçades.

Els resultats presentats en aquest treball pretenen millorar el coneixement de l'estructura de la composició orgànica de la troposfera baixa tant en la distribució dels compostos primaris com els patrons de formació dels secundaris. Aquest coneixement ajudarà a plantejar les estratègies per a fer front als riscos als quals s'exposa la població en episodis d'elevada contaminació i adaptar aquestes estratègies a l'entorn per tal que siguin tan eficaçes com sigui possible. També pretén mostrar estratègies de mostreig i anàlisi de cost baix eficaçes i obrir la porta a l'estudi detallat de la composició de la troposfera baixa.

2.3 Estructura

Aquesta memòria està estructurada en 6 capítols. El CAPÍTOL 1 introdueix la problemàtica de l'aerosol atmosfèric com a contaminant, tot identificant les principals fonts d'origen, els compostos químics presents en la seva composició i les característiques associades a les diferents mides de partícula. També es destaca la importància d'analitzar la composició i

entendre els impactes potencials sobre la salut humana. A continuació, s'hi estableixen les bases de la formació de l'aerosol secundari, tant a través dels processos d'oxidació en fase gas com de la seva formació en fase particulada. El capítol també aprofundeix en el paper de la meteorologia en la qualitat de l'aire, s'explica com variables com la pressió atmosfèrica, la temperatura, la radiació solar, el vent, la humitat, la precipitació i les brises poden influir en la concentració i dispersió dels contaminants dins la capa límit planetària. A més, es presenten els compostos marcadors semi-volàtils estudiats en el marc d'aquesta tesi, juntament amb les seves estructures i característiques principals. Finalment, es descriuen els mètodes analítics utilitzats per determinar aquests compostos i s'estableix el marc legislatiu i científic en què s'emmarca el treball.

El CAPÍTOL 2 exposa la motivació i el punt de partida de la tesi, així com els seus objectius, centrant-se en el buit de coneixement existent en la recerca actual. També s'hi detallen els objectius específics que guien el desenvolupament del treball i es descriu l'estructura del document, tot oferint una visió general del contingut de cada capítol.

El CAPÍTOL 3 descriu les característiques principals de les àrees d'estudi, així com la metodologia emprada per al mostreig i l'anàlisi de les mostres i detalla el tractament de dades aplicat.

El CAPÍTOL 4 presenta els principals resultats de la tesi, estructurats en forma de publicacions en revistes científiques indexades. Si s'escau, cada publicació s'acompanya del material suplementari corresponent, amb l'objectiu de complementar i ampliar la informació recollida a l'article.

El CAPÍTOL 5 ofereix una discussió crítica dels resultats en conjunt estructurada en diferents apartats en relació als objectius plantejats seguit d'una reflexió dels reptes plantejats i el treball futur.

El CAPÍTOL 6 recull les conclusions generals de la tesi, resumeix les troballes principals i descriu la seva rellevància dins del camp d'estudi.

Per últim, la tesi conclou amb el material suplementari i les referències citades al llarg del treball.

CAPÍTOL 3. *Metodologia*



3.1 Àrees d'estudi

En aquest treball s'han analitzat mostres de diverses ubicacions de la península Ibèrica (Figura 21), la majoria recollides en indrets dins de Catalunya però també algunes a Sierra Nevada, Andalusia. En aquest apartat es presenten els llocs de mostreig i les seves característiques.



Figura 21. Mapa de la península Ibèrica amb els llocs de mostreig d'aquest treball. Font: Google Earth Pro.

3.1.1 Catalunya

A Catalunya l'avaluació de la qualitat de l'aire es du a terme amb la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) d'acord amb la legislació vigent tal com s'ha explicat a l'apartat 1.7. Les estacions d'aquesta xarxa disposen d'equips automàtics (SO_2 , H_2S , NO , NO_2 , NO_x , CO , O_3 , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1 , C_6H_6 i $\text{Hg}_{(\text{g})}$) i manuals (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, C_6H_6 , dibenzo-p-dioxines, furans, Cl_2 , HCl , $\text{Pb}_{(\text{PM}_{10})}$, $\text{Cd}_{(\text{PM}_{10})}$, $\text{As}_{(\text{PM}_{10})}$, $\text{N}_{(\text{PM}_{10})}$ i $\text{PAHs}_{(\text{PM}_{10})}$). En aquest treball s'han analitzat filtres de PM_{10} recollits en les següents estacions de la XVPCA (Figura 22):

- **Barcelona** (Eixample; 41.38532°N ; 2.15380°E ; 26 msnm): És una estació urbana de trànsit situada en un dels districtes més centrals de la ciutat, caracteritzat per carrers amples i avingudes que permeten un flux de trànsit motoritzat gran. Es tracta d'una zona amb una densitat de població i de trànsit alta amb una Intensitat Mitjana Diària (IMD) de vehicles

de 84.252 ^{xviii}. Aquesta estació sovint registra els valors de NO₂ més elevats de Catalunya, tot incomplint el valor límit anual per a la protecció de la salut de 40 µg/m³ en nombroses ocasions. El 2019, la mitjana anual de NO₂ en aquesta estació va ser de 50 µg/m³ (GENCAT, 2019). La ciutat, situada a la costa Mediterrània, té una gran influència marítima on la circulació establerta per la marinada i el flux sinòptic produeixen episodis de recirculació (Soler et al., 2015) que poden afavorir la formació d'aerosols secundaris.

- ▶ **Manlleu** (42.00331°N; 2.28730°E; 460 msnm): És una estació suburbana de fons que es troba situada a la Plana de Vic. Aquesta és una plana d'uns 10 km d'amplada (est-oest) envoltada de muntanyes d'alçada mitjana que connecta amb grans ciutats com Barcelona o Girona per valls fluvials. L'ús principal del sòl a la plana és per a camps de conreu, granges de bestiar i instal·lacions industrials de carn. L'estació es troba al centre de la ciutat de Manlleu, que té una densitat de 1230 habitants/km² ^{xix}. A causa de la seva ubicació i orografia, la plana pot rebre la contaminació de les zones costaneres més poblades portades per brises marines durant l'estiu, mentre que, a l'hivern, l'aire fred queda retintut a la zona provocant fortes inversions de temperatura. En conseqüència, aquesta estació registra una de les concentracions més elevades d'ozó, PM₁₀ i benzo[a]pirè del sud d'Europa (Jaén et al., 2021).
- ▶ **Bellver de Cerdanya** (42.36828°N; 1.77680°E; 1060 msnm): És una estació rural de fons situada a una petita població de 23 habitants/km² ^{xx}. Aquesta es troba en una gran vall als Pirineus catalans amb orientació est-oest envoltada de muntanyes de gairebé 3000 m d'altitud. Aquesta situació geogràfica és ideal per a estudiar com els contaminants atmosfèrics es comporten en àrees muntanyenques, on fenòmens meteorològics com les inversions tèrmiques poden influir en l'acumulació de contaminants a la vall. La seva funció principal és mesurar la qualitat de l'aire en un entorn on no hi ha fonts locals significatives de contaminació, però on és possible observar la contaminació de fons que arriba des d'altres àrees. Tot i que és una àrea de baixa població, la vall de la Cerdanya rep molts turistes, especialment a l'hivern a causa de la proximitat d'estacions d'esquí. Això pot generar augments temporals en les emissions a causa del trànsit i activitats relacionades.

^{xviii} Ajuntament de Barcelona. Volum de trànsit a les principals vies (2019). https://ajuntament.barcelona.cat/estadistica/catala/Estadistiques_per_temes/Transport_i_mobilitat/Mobilitat/Circulacio/Volum_transit/v1.htm (consulta: 04/10/2024).

^{xix} Institut d'Estadística de Catalunya. El municipi en xifres: Manlleu (Osona). <https://www.idescat.cat/emex/?id=081120> (consulta: 09/09/2024)

^{xx} Institut d'Estadística de Catalunya. El municipi en xifres: Bellver de Cerdanya (Cerdanya). https://www.idescat.cat/emex/?id=250518&utm_campaign=cercador&utm_medium=sugg&utm_source=Idescat&utm_term=bellver&utm_content=emex (consulta: 09/09/2024)



Figura 22. Llocs de mostreig a Catalunya i la seva classificació. Font Google Earth Pro.

A més dels filtres de la XVPCA, s'han recollit mostres amb equips propis a les proximitats d'altres estacions de la xarxa situades a (Figura 22):

- **Vic** (41.937455° N; 2.242173° E; 486 msnm): Aquest punt de mostreig també es troba a la plana de Vic i està situat 8 km al sud-oest de l'estació de Manlleu. El lloc de mostreig es troba a 100 m de l'estació de la XVPCA "Vic (estadi)" classificada com a suburbana de fons. Per tant, és representativa d'un entorn similar a Manlleu, tot i que aquesta última es troba més endins de la plana, a menor alçada i més propera al riu Ter, fet que pot provocar petites diferències.
- **El Vallès Occidental** (41.538072° N; 2.199919° E; 92 msnm): Aquest punt de mostreig es troba en una àrea moderadament poblada a menys de 15 km al nord de Barcelona. Tot i que el lloc està situat en una zona protegida amb algun camp de conreu, està envoltat d'11 parcs industrials i es troba a 500 m de l'autopista mediterrània AP-7. A més, als voltants també s'hi poden trobar àrees residencials. Es tracta, doncs, d'un punt influenciat per diversos tipus d'emissions. De fet, l'àrea es troba entre els llocs amb major concentració d'NO₂ d'Europa. Les estacions de la XVPCA més properes són la de Mollet del Vallès i Santa Perpètua de Mogoda, situades a 1.6 i 1.8 km de distància, respectivament. Ambdues estan classificades com a suburbanes de trànsit a causa de la proximitat a les carreteres altament transitades de la zona. Tot i això, el punt de mostreig d'aquest treball es troba molt proper a instal·lacions industrials, en particular una indústria de fabricació ferroviària i una de transport. Per tant, s'ha classificat com a lloc industrial.

- **Mollerussa** (41.617518° N; 0.870908° E; 246 m snm): Aquest punt de mostreig es troba als afores d'una petita ciutat a la plana de Lleida. La plana es caracteritza per un clima semiàrid de caire estèpic on s'hi poden trobar una gran quantitat de camps de secà i de regadiu. De fet, el punt de mostreig es troba al costat d'un camp de pomeres de l'estació experimental de l'IRTA (Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries). Al voltant del punt de mostreig també hi trobem una àrea educativa amb diverses escoles i diverses granges i indústries càrnies. Es tracta d'un punt de mostreig rural de fons situat a 9 km de l'estació de la XVPCA de Juneda.
- **Barcelona:** A part de les mostres analitzades de l'estació de l'eixample, també s'han recollit mostres de PM₁₀ amb equips propis a altres llocs de la ciutat de Barcelona per tal de poder estudiar la variabilitat diürna a dues alçades. Per aquest propòsit, s'han escollit dos llocs al costat d'estacions de la XVPCA per tal de tenir una caracterització completa de la qualitat de l'aire. L'estació escollida a la zona urbana ha estat la de Palau Reial (41.38749° N; 2.1151996° E, 81 msnm), classificada com urbana de fons i situada al jardí de l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA). En alçada, les mostres s'han recollit al costat de l'estació de l'Observatori Fabra (41.41843° N; 2.1238973 ° E, 415 msnm) situada a la serra de Collserola i classificada com a suburbana de fons. Entre les dues estacions hi ha una distància horitzontal de 3.5 km, però la diferència d'alçades les pot situar en diferents masses d'aire segons les condicions de mescla de l'atmosfera. La Figura 23 mostra la localització d'aquests dos llocs de mostreig.



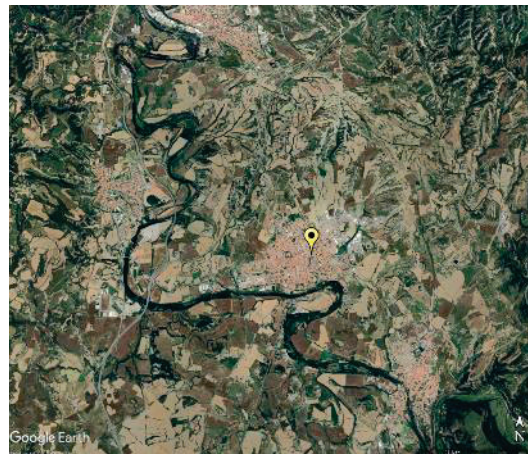
Figura 23. Llocs de mostreig a Barcelona a dues altituds. Font: Google Earth Pro.

A la Figura 24 s'hi pot observar l'entorn de cada un dels punts de mostreig a Catalunya on es fa evident els diferents usos del sòl, informació que ajuda a interpretar la composició de l'aerosol en cadascun d'aquests indrets.

a) Vic (suburbà)



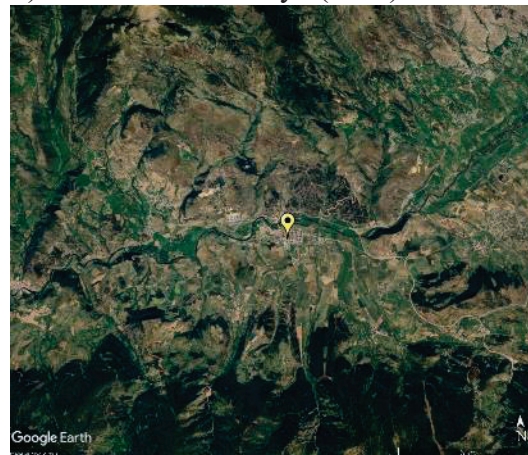
b) Manlleu (suburbà)



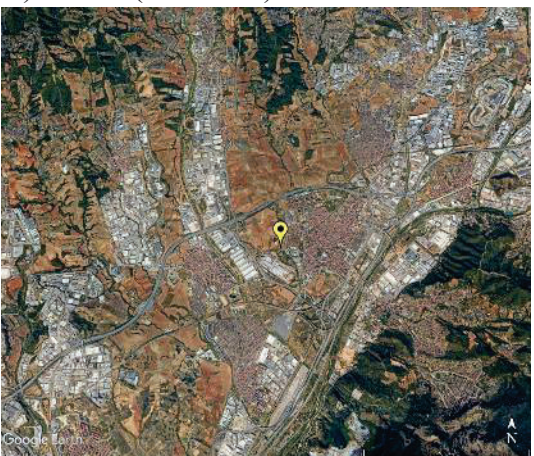
c) Mollerussa (rural)



d) Bellver de Cerdanya (rural)



e) Vallès (industrial)



f) Barcelona (urbà)

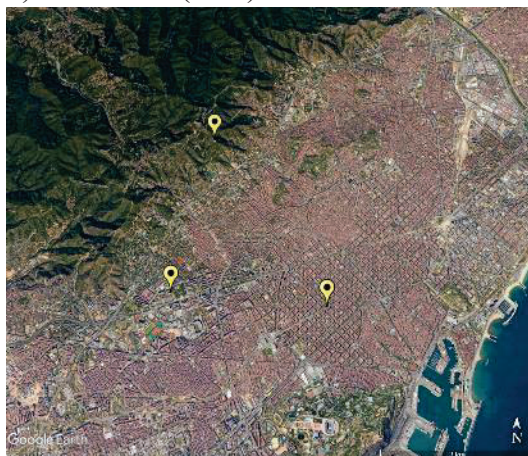


Figura 24. Entorns dels diferents llocs de mostreig a Catalunya. Font: Google Earth Pro.

3.1.2 Sierra Nevada

Per tal d'estudiar la composició de la troposfera mitjana/baixa en un lloc semi-remot, s'han recollit mostres a l'alberg universitari de Sierra Nevada en col·laboració amb la Universitat de Granada. El punt de mostreig es troba a una altitud de 2500 msnm en una zona muntanyosa del Parc Nacional de Sierra Nevada, al sud d'Espanya. Aquest indret proporciona unes característiques úniques diferents de les zones urbanes i rurals de menor altitud, tot i que pot estar influenciada per contaminants transportats des de zones properes i llunyanes a través de la circulació atmosfèrica. En particular, al peu de Sierra Nevada hi trobem la ciutat de Granada, de 232717 habitants^{xxi}, i altres ciutats de la seva àrea metropolitana (Figura 25). A més, la serralada es troba a pocs kilòmetres de la costa mediterrània del sud d'Espanya (~ 40 km), fet que pot facilitar l'arribada d'aerosol marí i de pols provinent del desert del nord d'Àfrica.



Figura 25. Lloc de mostreig a Sierra Nevada amb la ciutat de Granada a la part baixa de la serralada.
Font: Google Eath Pro.

Atès que hi ha poques fonts locals de contaminació, els estudis a Sierra Nevada proporcionen dades crucials per a comparar amb altres regions menys afectades per activitats humanes, i ajuden a identificar tendències globals en la qualitat de l'aire. Aquestes estacions tan

^{xxi} Instituto Nacional de Estadística. Cifras oficiales de población de los municipios españoles en aplicación de la Ley de Bases del Régimen Local. <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2871> (consulta:09/09/2024)

elevades sovint es troben per sobre de la capa de barreja en condicions d'inversió i poden ser un lloc representatiu de la troposfera lliure. Tot i això, encara que Sierra Nevada és una zona protegida, el turisme, especialment el turisme d'esquí, pot tenir un impacte temporal en els nivells de contaminació emesa pels desplaçaments i la calefacció en les instal·lacions turístiques. De fet, el lloc de mostreig es troba a prop d'una d'aquestes instal·lacions.

3.2 Metodologia de mostreig i anàlisi

3.2.1 Mostreig en superfície

Les mostres de PM es recullen, de forma activa, fent passar aire per filtres amb l'ajuda de bombes d'aspiració. Quan la logística de mostreig requereix fer servir instruments petits i fàcils de transportar, s'usen bombes de volum baix. En canvi, si els instruments es posen a llocs accessibles i es mantenen fixos, s'utilitzen equips de mides més grans que poden recollir les PM de grans volums d'aire. En el mostreig en superfície dut a terme en aquest treball, s'han utilitzat diversos equips d'alt i volum baix. En tots els casos, els filtres utilitzats s'han condicionat amb un pretractament a un forn a 450 °C per destruir la matèria orgànica que pugui interferir en l'anàlisi. Alguns dels equips poden incorporar capçals selectius que només permeten dipositar-se als filtres a aquelles partícules amb un diàmetre aerodinàmic inferior a l'establert.

El captador d'alt volum DHA-80 (Digitel, Suïssa) (Figura 26 a) s'ha utilitzat per recollir PM en filtres circulars de fibra de quars de 150 mm de diàmetre (2500QAT-UP, Pall Corporation, EUA). Pel mostratge, s'ha utilitzat un capçal selectiu de PM₁₀ fent passar l'aire amb un cabal de 500 L/min. De manera similar i utilitzant el mateix capçal, cabal i també els mateixos filtres, també s'han recollit mostres de PM₁₀ amb el captador d'alt volum CAV-A/MSb (MCV, Espanya) (Figura 26 b). Finalment, també s'han recollit mostres d'alt volum amb l'equip CAV-A/R (MCV, Espanya) (Figura 26 c) fent servir un capçal que recull el total de partícules en suspensió (TSP) sobre filtres de fibra de quars rectangulars (203 × 254 mm MK 360, Munktell Filter, Suècia). L'utilització d'un equip o un altre ha estat determinada en funció de la necessitat, la disponibilitat i la facilitat de transport dels instruments. En tots els casos on s'han recollit mostres de volum alt, s'ha mostregat durant el període diürn i nocturn per separat.

Les mostres de volum baix s'han recollit amb una bomba AirChek XR5000 (SKC Inc, EUA) connectada a un suport de filtres (SKC Inc, EUA) per un tub de tipus Tygon (Figura 27). El total del TSP suspès s'ha recollit sobre filtres de quars de 37 mm de diàmetre amb un cabal d'aire de 4.5 L/min.

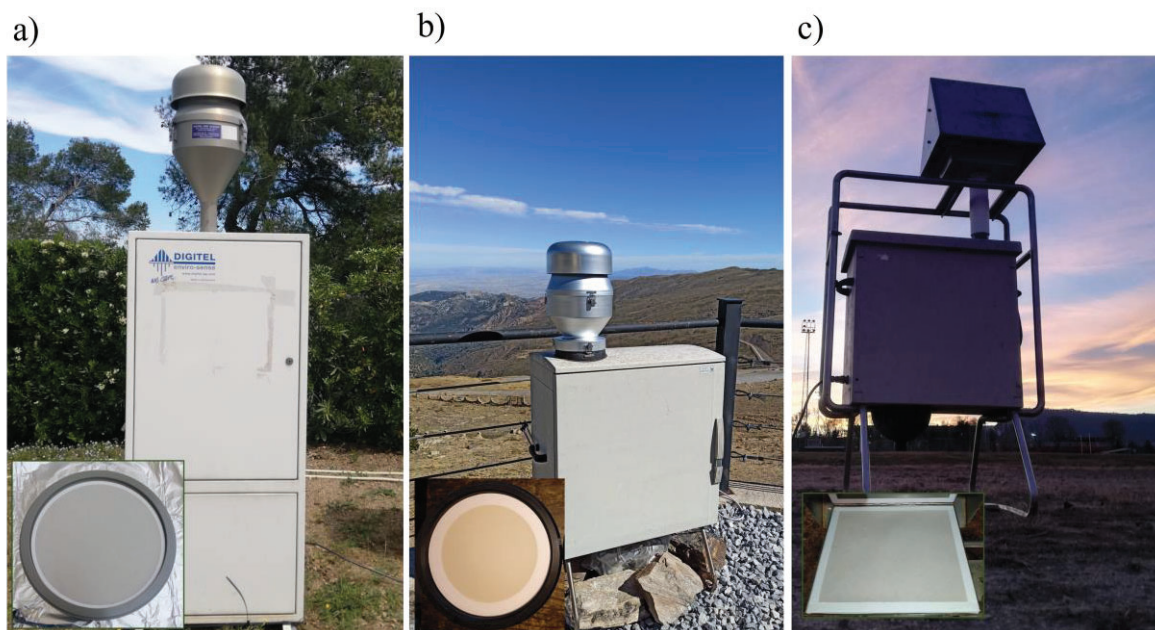


Figura 26. Imatges dels tres captadors d'alt volum fets servir en aquest estudi i exemple d'un filtre recollit per cada equip. a) DHA-80 (Digitel) a l'Observatori Fabra b) CAV-A/MSb (MCV) a Sierra Nevada c) CAV-A/R (MCV) a Vic.

Les dades de carboni negre equivalent (eBC) s'han obtingut amb un aetalòmetre AE51 (AETHLABS, USA). Es tracta d'un instrument de butxaca que registra dades en temps real dissenyat per al monitoratge de l'exposició personal. L'instrument mesura la taxa de canvi en l'absorció de la llum transmesa (a 880 nm) durant el mostreig continu d'aerosols ($PM_{2.5}$) a 100 mL/min. Aquest aerosol queda depositat en un petit filtre de quars sobre una superfície de 3 mm de diàmetre. En aquest treball, aquesta petita fracció de filtre també ha estat analitzada com es detalla als següents apartats.



Figura 27. Imatge del aetalòmetre AE51 (blau), la bomba AirChek XR5000 (negre) i els filtres de volum baix recollits.

3.2.2 Mostreig en alçada

Els equips de mostreig de volum baix són útils per mostrejos en moviment o en llocs poc accessibles. En aquest estudi, s'han utilitzat per mostrejos en alçada gràcies a la seva lleugeresa (Figura 28). Aquest mostreig s'ha realitzat mitjançant sondejos utilitzant globus meteorològics de 500 g plens d'heli (The Weather Balloon Mfg. Co., Japó) lligats amb un fil de pesca trenat de 0.42 mm de diàmetre (Daiwa France S.A.S., França). L'alçada de mostreig s'ha ajustat amb una bobina de pesca elèctrica Tanacon 1000 (Daiwa France S.A.S., Roubaix, França) adherida a un suport de ciment de 40 kg. Les mostres s'han recollit amb bombes col·locades en una caixa de plàstic situada 1 m sota el globus per tal d'evitar qualsevol interferència. La caixa contenia un total de 4 bombes: una per recollir TSP als filtres, dues per al mostreig de VOCs (només usats en aquest treball com dades auxiliars) i el monitor de BC. Tubs de tipus Tygon d'un metre connectaven aquestes bombes amb el suport de mostreig corresponent per tal d'obtenir una mostra representativa de l'aire en alçada. Durant el sondejos, els globus s'alçava ràpidament, es mantenia durant aproximadament 3 hores a l'alçada desitjada i es baixava en pocs minuts. Per tal d'obtenir dades comparables a ambdues alçades, també es van recollir simultàniament mostres en superfície amb els mateixos instruments.



Figura 28. Imatge del mostreig en alçada amb globus captius i els instruments utilitzats.

La posició exacta i l'alçada del globus es van enregistrar amb un seguidor de GPS en temps real (Spot Gen4, Irlanda), mentre que la temperatura de l'aire i la humitat relativa a ambdues alçades es van enregistrar amb els enregistradors de dades Tinytag Plus 2 (Gemini Data Loggers, Regne Unit). El pes de la instrumentació en alçada era d'aproximadament d'1.6 kg.

3.2.3 Dades complementàries

En alguns dels estudis presentats, s'hi ha inclòs dades complementàries segons es detalla en els articles corresponents. Les dades dels indicadors de qualitat de l'aire s'han obtingut dels equips automàtics o manuals de les estacions de la XVPCA més properes per mitjà de l'aplicatiu de descàrrega de dades^{xxii}. Pel que fa a les dades meteorològiques, aquestes s'han obtingut de les estacions de la Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques (XEMA) del Servei Meteorològic de Catalunya (SMC) mitjançant el seu aplicatiu^{xxiii}. A Sierra Nevada, les dades meteorològiques s'han extret de l'estació automàtica disponible al punt de mostreig tal com s'indica al text publicat.

3.2.4 Anàlisi de compostos orgànics

L'anàlisi molecular dels compostos orgànics presents a les PM en aquest treball s'ha realitzat mitjançant una extracció inicial seguida d'un tractament de la mostra i la seva posterior injecció en un sistema de cromatografia de gasos acoblat a un sistema de detecció basat en l'espectrometria de masses. El tipus d'extracció i el sistema de separació i detecció usats s'han escollit en funció de la quantitat de mostra, els compostos diana, els equips i els recursos disponibles. La metodologia utilitzada és la descrita en diversos estudis anteriors (Alier et al., 2013; Fontal et al., 2015; Van Drooge & Grimalt, 2015) amb adaptacions dependent de la quantitat de mostra (extracció Soxhlet o ultra-sonicació) i en la extracció de la fracció apolar (purificació amb òxid d'alumini o extracció líquid-líquid).

3.2.4.1 Extracció

Per tal d'extreure de manera eficaç el nombre més gran de compostos marcadors amb diferents polaritats, les extraccions s'han fet amb una barreja de diclorometà i metanol 1:1. L'extracció de quantitats de filtres relativament grans (p. ex. un quart de filtre de volum alt)

^{xxii} Generalitat de Catalunya. Qualitat de l'aire als punts de mesurament automàtics de la XVPCA. https://analisi.transparenciacatalunya.cat/Medi-Ambient/Qualitat-de-l-aire-als-punts-de-mesurament-autom-t/tasf-thgu/about_data (última consulta: 25/03/2025)

^{xxiii} Generalitat de Catalunya. Dades meteorològiques de la XEMA. https://analisi.transparenciacatalunya.cat/Medi-Ambient/Dades-meteorol-giques-de-la-XEMA/nzvn-apee/about_data (última consulta: 25/03/2025)

s'ha realitzat en un extractor Soxhlet durant 6 hores amb 100 mL de la barreja de dissolvents. En canvi, fraccions més petites dels filtres de volum alt i els filtres de volum baix s'han extret per ultra-sonificació. En aquest procés, el filtre s'ha submergit en 10 mL de dissolvent en un tub de vidre on s'ha sonicat durant 15 minuts i, posteriorment, se n'ha extret el dissolvent. Aquest procés s'ha repetit tres vegades i els extractes s'han reunit. L'extracte final obtingut, tant en Soxhlet com ultrasonicat, s'ha filtrat a través de discs de microfibra de vidre amb l'ajuda de xeringues subjectes a porta-filtres d'acer inoxidable. L'extracte filtrat i recollit en un baló s'ha concentrat amb un rota-vapor i traspasat a un vial d'1.5 mL de capacitat. En aquest vial, s'ha concentrat l'extracte amb un corrent de nitrogen fins a un volum final de 0.5 mL. Aquest extracte, principalment amb metanol com a dissolvent, s'ha usat tant per l'anàlisi de compostos polars com apolars.

Per tal d'analitzar els compostos polars, s'ha derivatitzat una petita fracció de la mostra. Vint-i-cinc μL de l'extracte en metanol s'han transferit a un vial cònic, s'ha dut a sequedat sota el corrent de nitrogen i, després, s'hi han afegit 25 μL de BSTFA i 10 μL de piridina. A continuació, s'ha deixat reaccionar durant una hora dins d'una estufa a 70 °C. Passat aquest temps, la mostra s'ha injectat a un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses. La derivatització d'aquests compostos polars és necessària perquè tinguin les característiques adients per la separació mitjançant GC. L'ús de BSTFA és un dels mètodes més utilitzats que permet reemplaçar els hidrògens làbils dels compostos per grups TMS, formant compostos estables, menys polars i més volàtils tal com es mostra a la Figura 29. La piridina actua com a catalitzador d'aquesta reacció.

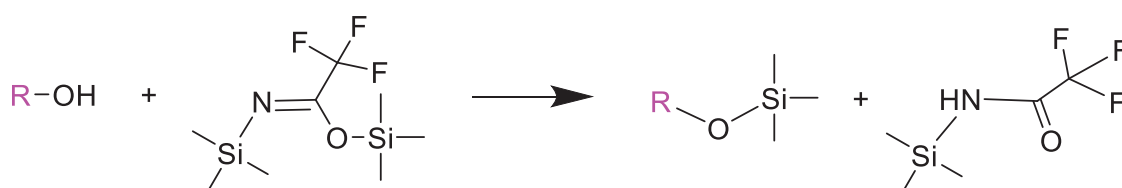


Figura 29. Esquema de derivatització per a un compost amb grup OH.

Per a l'anàlisi dels compostos apolars, s'ha fet una extracció líquid-líquid amb la resta de l'extracte inicial utilitzant 0.5 mL d'hexà. La mescla de dissolvents immiscibles s'ha barrejat amb un vòrtex durant un minut, s'han deixat separar les fases i s'ha extret la fracció d'hexà de la part superior. Aquest procediment s'ha repetit tres cops i s'han reunit els extractes d'hexà en un vial cònic. Finalment, l'extracte s'ha concentrat fins a un volum final de 25 μL per ser injectat al GC-MS.

En tots els casos, abans d'iniciar l'extracció, s'han afegit patrons de recuperació al filtre. Aquests són compostos amb característiques similars als compostos diana que es poden identificar per separat. En aquest treball s'han fet servir compostos deuterats que tenen una polaritat i massa lleugerament diferent. S'han afegit just abans d'iniciar el procés d'extracció i es fan servir per a la quantificació final per corregir els efectes del procés d'extracció, de recuperació i de la variabilitat en l'anàlisi.

En la metodologia d'anàlisi proposada a l'ARTICLE 1 per a PAHs, una petita perforació ($\varnothing = 3.4$ mm) dels filtres de volum alt i del filtre del monitor de BC (aetalòmetre AE51) s'ha extret directament en vials cònics amb 25 μ L de solució del patró de recuperació corresponent. L'extracció s'ha dut a terme al bany d'ultrasons durant 15 minuts, s'ha retirat la fracció de filtre i s'ha injectat l'extracte directament a l'equip GC-MS corresponent. A l'ARTICLE 1 dels resultats es descriuen més detalls d'aquesta extracció.

3.2.4.2 Separació i detecció

La separació de compostos, tant de la fracció de polars com d'apolars, s'ha dut a terme mitjançant cromatografia de gasos. En tots dos casos, la columna utilitzada ha estat una columna capil·lar de fase (5 % fenil)-metilpolisiloxà (HP-5MS) de 0.25 mm de diàmetre i 0.25 μ m de gruix del recobriment. Pels compostos polars, s'ha usat una columna de 60 m de llargada mentre que pels apolars aquesta era de 30 m. En tots dos casos, l'heli ha estat el gas portador (1 mL/min) i la injecció d'1 μ L de mostra s'ha fet en mode *splitless*.

El programa de temperatura del forn que s'ha utilitzat per als compostos polars comença a 60 °C, on es manté durant un minut, i després augmenta amb una rampa inicial de 10 °C/min fins a 120 °C, seguida d'una segona rampa de 6 °C/min fins a 320 °C, temperatura que es manté durant 20 minuts. En el cas dels compostos apolars, el programa usat ha estat molt similar, però comença a 90 °C, la rampa inicial és de 12 °C/min, i la temperatura final es manté només durant 10 minuts. Les temperatures de l'injector i la línia de transferència s'han fixat a 280 °C i 270 °C, respectivament. Les temperatures de l'injector i de la línia de transferència s'han mantingut constants a 280 °C i 270 °C, respectivament.

Al llarg de l'estudi, s'han utilitzat diferents equips GC-MS segons les necessitats de l'anàlisi i la disponibilitat. La majoria han funcionat amb ionització electrònica (EI) a 70 eV, tot i que en algunes ocasions s'ha emprat ionització química d'ions negatius (NICI). A continuació es presenten i es descriuen les característiques principals d'aquests equips:

▸ **Trace GC Ultra—DSQ II (Thermo Fisher Scientific):**

Es tracta d'un GC-MS de quadrupol únic que consta d'un GC robust amb una gran reproductibilitat i flexibilitat en les configuracions de columna i d'un espectròmetre de masses DSQ II amb un únic sistema quadrupol per la selecció i detecció d'ions. És un equip adequat per a anàlisis rutinàries gràcies a la bona sensibilitat i rapidesa.

▸ **GC-MS (8290 GC coupled with 5795 MSD, Agilent Technologies):**

Aquest equip presenta unes característiques similars a l'anterior, però és d'un altre fabricant. El cromatògraf d'alt rendiment 8290 GC està dissenyat per satisfer l'elevada demanda d'anàlisis de rutina, de manera similar al detector 5795 MSD (Mass Selective Detector), és àmpliament utilitzat en una gran varietat d'aplicacions. Tot i disposar també d'un únic sistema quadrupol, aquest equip ofereix una bona sensibilitat i una gran capacitat d'anàlisi de dades.

▸ **GC-MS (6890 GC coupled with 5973N, Agilent Technologies):**

És un equip amb prestacions similars als dos anteriors però més antic. És adequat per aplicacions rutinàries on no es requereix d'alta sensibilitat. En aquest treball, s'ha utilitzat en mode NICI.

▸ **GC Q-Exactive Orbitrap MS (Thermo Fisher Scientific):**

Es tracta d'un GC-MS d'alta resolució que utilitza la tecnologia Orbitrap disponible comercialment des de 2015. Utilitza un GC d'alta gama per la separació de compostos acoblat a l'espectròmetre de masses Q-Exactive Orbitrap. Aquest combina un sistema quadrupol per la selecció d'ions amb el detector Orbitrap capaç de determinar la massa dels ions amb una alta resolució i precisió de massa. Això permet la identificació de compostos en mostres complexes fins i tot en concentracions baixes. L'instrument és car i més complex d'operar però proporciona unes característiques clau per l'anàlisi de mostres de poc volum i anàlisi no dirigit.

▸ **GC-MS/MS (7890A GC coupled with 7000B triple mass spectrometry, Agilent Technologies)**

Aquest equip utilitza un cromatògraf d'alt rendiment per la separació de compostos acoblat a un espectròmetre de masses en tàndem. El 7000B (MS/MS) fa servir dos conjunts de quadrupols: un per a la selecció d'ions i un altre per a la fragmentació i detecció. Aquesta configuració permet el monitoratge de reaccions múltiples (MRM), tot oferint una quantificació molt sensible i específica. És excel·lent per a l'anàlisi quantitativa, especialment per a la detecció de traces de compostos diana. La configuració MS/MS permet la detecció selectiva amb uns límits de detecció (LOD) baixos.

Durant el desenvolupament d'aquest treball s'han observat problemes de repetibilitat amb l'ús de tecnologia Orbitrap per l'anàlisi de compostos derivatitzats. Les relacions entre els ions dels espectres de masses d'aquests compostos observats amb el sistema GC-Q Exactive Orbitrap-MS eren variables en diferents repeticions d'una mateixa injecció i, en algunes ocasions, no coincidien amb els espectres esperats de les llibreries (Figura S1 i Figura S2). Una possible explicació són les reaccions en fase aquosa que es poden produir a la trampa d'ions amb l'aigua residual del sistema (Baumeister et al., 2019). En alguns casos, la baixa intensitat d'ions característics dels compostos i l'aparició d'altres no esperats es podien explicar per la pèrdua d'un grup metil del grup TMS i la incorporació d'una molècula d'aigua. Per aquesta raó i degut a les característiques i abundància dels compostos polars, aquests s'han quantificat únicament amb els equips de quadrupol únic amb les relacions massa/carrega (m/z) característics de cada compost que es mostren a la Taula 7. Pel que fa a la fracció apolar, s'han fet servir diversos d'aquests equips segons les necessitats de l'anàlisi. A la Taula 8 es mostren les relacions m/z del GC-MS usades en l'equip de quadrupol únic en EI i NCI, el valor exacte per l'equip Orbitrap i les transicions i energies de col·lisió per l'equip amb l'espectròmetre de masses en tàndem. Es mostren tant dels compostos diana com dels patrons de recuperació.

Taula 7. Compostos de la fracció polar en ordre d'elució i la relació m/z dels seus ions de quantificació.

Compost	Codi	m/z
Àcid oxàlic	OXA	190
Àcid malònic	MALA	233
Àcid succínic-d4	SA-D	251
Àcid succínic	SA	247
Àcid 2-metilglucèric	2MGA	219
Àcid glutàric	GLU	261
Àcid màlic	MA	233
Àcid adípic	ADIA	275
meso-eritritol	MERY	217
Àcid cis-pinònic	CPA	171
2-metiltreitol	2MT1	219
2-metileritritol	2MT2	219
Àcid 3-hidroxiglucàric	3HGA	249
Àcid pimèlic	PIMA	289
Àcid tartàric	TARA	292
Galactosa	GAL	217
Àcid subèric	SUBA	303
Mannosa	MANNO	204
Àcid fàlic	PHA	295
Levoglucosa-d7	LEV-D	206
Levoglucosa	LEV	204
Arabitol	ARA	217
Àcid 3-metil-1,2,3-butantricarboxílic	MBTCA	405
Àcid azelaic	AZA	317
α -D-glucosa	AGLU	204
Mannitol	MANNI	319
Sorbitol	SOR	319
β -D-glucosa	BGLU	204
Àcid oleic	OLEA	339

En tots els casos, la identificació dels compostos diana s'ha fet per comparació dels temps de retenció i els espectres de masses amb els d'estàndards autèntics segons disponibilitat i amb els espectres de masses de les llibreries dels sistemes. La quantificació s'ha dut a terme mitjançant el mètode de patró intern segons la resposta obtinguda a les rectes de calibratge utilitzant compostos deuterats.

Amb cada lot de mostres s'ha processat al menys un blanc de camp i de laboratori amb la resta de mostres i les concentracions finals s'han estat corregides pel nivell del blanc. Els límits de detecció instrumentals s'han calculat en base a la relació senyal-soroll dels patrons i els del mètode amb el senyal del blanc.

Taula 8. Compostos de la fracció apolar en ordre d'elució, la relació m/z dels seus ions de quantificació i les transicions de l'equip en tàndem.

Nom	Codi	GC-MS	GC-Orbitrap-MS	GC-MS NICI	Transició GC MS/MS	Energia de col·lisió
9H-Fluoren-9-ona-d8	9FLO-D	188	188.1036	188	188 -> 160	21
9H-Fluoren-9-ona	9FLO	180	180.0567	180	180 -> 152	21
Fenantrè-d10	PHE-D	188	188.1402	-	188 -> 186	20
Fenantrè	PHE	178	178.0775	-	178 -> 177	20
Antracè-d10	ANT-D	188	188.1402	-	188 -> 186	20
Antracè	ANT	178	178.0775	-	178 -> 177	20
3-Metilfenantrè	3mPHE	192	192.0930	-	192 -> 191	20
2-Metilfenantrè	2mPHE	192	192.0930	-	192 -> 191	20
2-Metilantracè	2mANT	192	192.0930	-	192 -> 191	20
4H-Cyclopenta[def]fenantrè	4HCPPHE	189	189.0697	-	190 -> 189	25
9-Metilfenantrè	9mPHE	192	192.0930	-	192 -> 191	20
1-Metilfenantrè	1mPHE	192	192.0930	-	192 -> 191	20
9,10-Antraquinona-d8	ANQ-D	216	216.1018	216	216 -> 188	10
9,10-Antraquinona	ANQ	208	208.0516	208	208 -> 180	10
1,7-Dimetilfenantrè	17dmPHE	206	206.1089	-	206 -> 191	20
Fluorantè-d10	FL-D	212	212.1401	-	212 -> 210	20
Fluorantè	FL	202	202.0774	-	202 -> 201	20
2-Metilantraquinona	2mANQ	222	222.0673	222	222 -> 179	33
Pirè-d10	PYR-D	212	212.1401	-	212 -> 210	20
2-Nitrofluorè	2nFLU	-	-	211	211 -> 165	17
Pirè	PYR	202	202.0774	-	202 -> 201	20
9-Nitroantracè-d9	9nANT-D	-	-	232	232 -> 202	14
9-Nitroantracè	9nANT	-	-	223	223 -> 193	14
n-Docosà	nC22	57	57.0699	-	-	-
1-Metilfluorantè	1mFL	216	216.0931	-	216 -> 215	25
3-Metilfluorantè	3mFL	216	216.0931	-	216 -> 215	25
Retè	RET	219	219.1167	-	219 -> 204	15
4-Metilpirè	4mPYR	216	216.0931	-	216 -> 215	25
1-Metilpirè	1mPYR	216	216.0931	-	216 -> 215	25
2,3-Dimetilantraquinona	23dmANQ	236	236.0832	236	236 -> 165	34
n-Tricosà	nC23	57	57.0699	-	-	-
Benzo[a]fluorenona	BAF	230	230.0725	230	230 -> 202	26
n-Tetracosà-d50	nC24-D	66	66.1264	-	-	-
Benzo[g,h,i]fluorantè	BGHIFL	226	226.0775	-	226 -> 225	20
Ciclopenta[c,d]pirè	CPPYR	226	226.0775	-	226 -> 225	20
Benzo[c]fenantrè	BCPHE	228	228.0935	-	228 -> 227	20
n-Tetracosà	nC24	27	57.0699	-	-	-

Taula 8. Continuació						
Nom	Codi	GC-MS	GC-Orbitrap-MS	GC-MS NCI	Transició GC MS/MS	Energia de col·lisió
Benzo[a]antracè-d12	BAA-D	240	240.1684	-	240 -> 236	50
Benzo[a]antracè	BAA	228	228.0932	-	228 -> 226	50
Crisè-d12	C-D	240	240.1684	-	240 -> 236	50
Crisè	C	228	228.0932	-	228 -> 226	50
Trifenilè	T	228	228.0932	-	228 -> 226	50
n-Pentacosà	nC25	57	57.0699	-	-	-
3-Metilcrisè	3mC	242	242.1089	-	242 -> 241	20
n-Hexacosà	nC26	57	57.0699	-	-	-
6-Metilcrisè	6mC	242	242.1089	-	242 -> 241	20
n-Heptacosà	nC27	57	57.0699	-	-	-
Benzo[b]fluorantè-d12	BBFL-D	264	264.1685	-	264 -> 260	50
Benzo[k]fluorantè-d12	BKFL-D	264	264.1685	-	264 -> 260	50
Benzo[b]fluorantè	BBFL	252	252.0934	-	252 -> 250	50
Benzo[j]fluorantè	BJFL	252	252.0934	-	252 -> 250	50
Benzo[k]fluorantè	BKFL	252	252.0934	-	252 -> 250	50
n-Octocosà	nC28	57	57.0699	-	-	-
Benzo[a]fluorantè	BAFL	252	252.0934	-	252 -> 250	50
Benzo[e]pirè	BEP	252	252.0934	-	252 -> 250	50
Benzo[a]pirè-d12	BAP-D	264	264.1685	-	264 -> 260	50
Benzo[a]pirè	BAP	252	252.0934	-	252 -> 250	50
Perilè	PYL	252	252.0934	-	252 -> 250	50
n-Nonacosà	nC29	57	57.0699	-	-	-
n-Tricontà	nC30	57	57.0699	-	-	-
17alfa(H),21beta(H)-Hopà	norHOP	191	191.1794	-	-	-
n-Hentricontà	nC31	57	57.0699	-	-	-
17alfa(H),21beta(H)-29-Norhopà	HOP	191	191.1794	-	-	-
Dibenzo[a,j]antracè	DBAJANT	278	278.1088	-	278 -> 276	45
Indeno[1,2,3-c,d]pirè-d12	IP-D	288	288.1688	-	288 -> 284	55
Indeno[1,2,3-c,d]pirè	IP	276	276.0933	-	276 -> 274	50
Dibenzo[a,c]antracè-d14	DBACANT-D	292	292.1970	-	292 -> 290	45
Dibenzo[a,h]antracè	DBAHANT	278	278.1088	-	278 -> 276	45
Dibenzo[a,c]antracè	DBACANT	278	278.1088	-	278 -> 276	45
n-Dotricontà	nC32	57	57.0699	-	-	-
Picene	PIC	278	278.1088	-	278 -> 276	45
Benzo[b]crisè	BBC	278	278.1088	-	278 -> 276	45
Benzo[g,h,i]perilè-d12	BGHIP-D	288	288.1688	-	288 -> 284	55
Benzo[g,h,i]perilè	BGHIP	276	276.0935	-	276 -> 274	50
Antantrè	ANTHAN	276	276.0935	-	276 -> 274	50
n-Tritricontà	nC33	57	57.0699	-	-	-
n-Tetratricontà	nC34	57	57.0699	-	-	-
Coronè	COR	300	300.0936	-	300 -> 298	55

3.2.5 Anàlisi multivariant per l'aportació de fonts

Per identificar i quantificar les contribucions de les diferents fonts d'emissió i processos atmosfèrics secundaris a les PM, s'han desenvolupat diverses tècniques d'aportacions de fonts, cadascuna amb els seus punts forts i limitacions. Entre les més utilitzades es troben el Balanç de Masses Químic (CMB), l'Anàlisi de Components de Principals (PCA), o la Factorització de Matriu Positiva (PMF). El CMB utilitza perfils de fonts conegudes, però assumeix que aquestes fonts tenen un perfil estable i no és capaç d'identificar fonts desconegudes. El PCA és una

tècnica estadística per reduir la dimensionalitat identificant components que expliquen la variància de les dades, però les restriccions que utilitza o l'absència d'elles dificulten la interpretabilitat de l'anàlisi en mostres ambientals. D'altra banda, el PMF és un mètode estadístic multivariant que analitza la variabilitat de les concentracions mesurades amb restriccions més fàcils d'interpretar, fet que el converteix en un dels mètodes més utilitzats en aquests estudis (Sharma et al., 2016; Y. X. Zhang et al., 2009). En aquest treball s'ha utilitzat un mètode similar anomenat Resolució de Corba Multivariant - Alternança de Mínims Quadrats (MCR-ALS) (Jaumot et al., 2005, 2015; Tauler, 1995) amb el programa MATLAB. Aquest consisteix en una descomposició bilineal de la matriu de dades original D segons l'equació de la Figura 30 on:

$$\begin{array}{c}
 \text{Base de dades} \\
 \text{Mostres (i)} \\
 \boxed{D_{(i \times j)}} \\
 \text{Compostos (j)}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \text{Matriu de puntuacions} \\
 \boxed{C_{(i \times N)}}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{Matriu de càrregues} \\
 \boxed{S^T_{(N \times j)}}
 \end{array}
 + E$$

Figura 30. Descomposició de la matriu de dades normalitzada amb MCR-ALS.

- D és la matriu de la base de dades normalitzada amb i files (mostres) i j columnes (concentracions).
- C és la matriu de puntuacions amb dimensions $i \times N$, sent N el nombre de components resolts. Aquesta matriu explica la contribució de cada component a cada mostra.
- S^T és la matriu de càrregues amb dimensions $N \times j$ que indica els perfils químics dels components, on entenem com a perfil la càrrega que tenen els diferents compostos a cada un dels components. Explica la contribució de cada compost químic a les diferents fonts o processos.
- E és la matriu de residus no explicats per la variància.

En la descomposició mitjançant MCR-ALS, s'imposen restriccions com la no-negativitat de les puntuacions i dels perfils, la qual cosa afavoreix la interpretació fisicoquímica dels resultats. A diferència d'altres mètodes com el PCA, que imposen ortogonalitat entre components, els components obtinguts amb MCR-ALS no són ortogonals, fet que s'ajusta millor a la realitat de les fonts ambientals, que rarament són independents entre elles. Aquesta flexibilitat facilita una interpretació més realista dels perfils associats a fonts d'emissió o

processos secundaris. En el MCR-ALS, la variància explicada pels components es pot superposar, de manera que la suma de les variàncies explicades per cada component no coincideix necessàriament amb la variància total explicada. El nombre de components (N) es determina en funció de la interpretabilitat dels perfils químics resultants (matriu de càrregues), a partir d'una assignació coherent amb fonts conegudes o processos atmosfèrics específics. De totes maneres, la variància explicada o el nombre de components principals d'una anàlisi PCA prèvia poden servir de guia per seleccionar el nombre òptim de components.

La descomposició obtinguda amb l'MCR-ALS és equivalent a l'obtinguda amb el PMF, malgrat les diferències en els algorismes de descomposició (Tauler et al., 2009). Per aquest motiu, aquest mètode s'ha aplicat amb èxit en nombrosos estudis sobre l'aportació de fonts a les PM (Alier et al., 2013; van Drooge et al., 2022).

CAPÍTOL 4. *Resultats*



Article 1

Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment

Barend L. van Drooge, Raimon M. Prats, Clara Jaén, Joan O. Grimalt

Publicat a Environmental Monitoring and Assessment

DOI: 10.1007/s10661-023-10953-z



Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment

Barend L. van Drooge · Raimon M. Prats ·
Clara Jaén · Joan O. Grimalt

Received: 2 September 2022 / Accepted: 20 January 2023 / Published online: 7 February 2023
© The Author(s) 2023

Abstract A method based on the use of GC coupled to Q-exactive Orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS) has been developed for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at sub-picogram levels. Outdoor ambient air particulate matter (PM_{2.5}) and standard reference materials (SRM2260a) were analyzed in full scan mode showing low instrumental uncertainties (1–22%) and high linearity over a wide concentration range (0.5 pg and 500 pg/ μ L). Good reproducibility was obtained compared to the use of conventional single quadrupole GC-MS of PM samples. The quantification limit of the GC-Orbitrap-MS method for full scan analysis of PAHs in outdoor ambient air PM samples was 0.5 pg/ μ L. This low limit allowed the analysis of PAHs in samples

collected with low volumes (<0.5 m³), such as punch samples from whole filters or filter strips from personal exposure monitoring equipment. PAHs were successfully analyzed in filter strips from real-time Aethalometer AE51 equivalent black carbon (eBC) analyzers used in urban and rural sites, and in personal exposure monitors of firefighters during prescribed burns. The correlations between PAHs and eBC in these analyses were very strong ($r^2 \geq 0.93$). However, the equations obtained reflected the dominance of different emission sources, such as traffic in urban areas, wood burning for domestic heating, or wildfires. The method reported here affords the analyses of PAHs in high precision studies of atmospheric PM samples, e.g., high frequency sampling of low volumes, affording personal exposure monitoring assessments.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>.

B. L. van Drooge (✉) · R. M. Prats · C. Jaén ·
J. O. Grimalt
Dept. Environmental Chemistry, Institute
of Environmental Assessment and Water Research,
Spanish National Research Council (IDAEA-CSIC), c/Jordi
Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain
e-mail: barend.vandrooge@idaea.csic.es

R. M. Prats
e-mail: raimon.martinez@idaea.csic.es

C. Jaén
e-mail: clara.jaen@idaea.csic.es

J. O. Grimalt
e-mail: joan.grimalt@idaea.csic.es

Keywords Polycyclic aromatic hydrocarbons ·
Air pollution · High resolution mass spectrometry ·
GC-Orbitrap-MS · Aethalometer · Personal exposure
monitoring

Introduction

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is widely used for the detection and quantification of semi-volatile organic compounds in environmental samples, including atmospheric particulate matter (PM). It provides analytical advantages such as high chromatographic sensitivity, resolution, and reproducibility, as well as extensive spectral

libraries to support the identification of chemical constituents. However, the understanding of the processes related with atmospheric pollution is progressively requiring analysis of smaller sample volumes for elucidation of specific sources and chemical reactions in real-case atmospheres, as well as personal exposure, which in turn demand for methods providing higher sensitivity and lower detection and quantification limits.

Over the past decade, the development and use of Orbitrap-based mass spectrometry for liquid chromatography has afforded good progress in compound identification and high-resolution analysis (Eliuk & Makarov, 2015). In 2015, GC coupled to Q-Exactive orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS) became commercially available. This instrument offers better sample characterization of organic compounds in GC amenable extracts while improving sensitivity in relation to other GC-MS approaches, including organic contaminants in environmental and food samples (Meng et al., 2022; Wickrama-Arachchige et al., 2020; Yang et al., 2019). In the present study, these properties are tested for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sample extracts of atmospheric particulate matter (PM) collected on filters.

PAHs are ubiquitous environmental contaminants. They are components of fossil fuels, but their widespread environmental occurrence is related with incomplete combustion of organic materials (Howsam & Jones, 1998; van Drooge, 2013). Important sources of these aromatic hydrocarbons are, therefore, combustion of fossil and modern (biomass, e.g., wood) fuels for the generation of energy, but also wildfires and open organic waste combustion in agricultural fields. In many urban areas, exhausts from motorized vehicles with combustion engines are the most important emission source contributors, while domestic heating by wood combustion is a dominating emission source in many rural communities, essentially during the winter period and especially in forested areas, such as mountain valleys (Jaén et al., 2021; Puxbaum et al., 2007; van Drooge & Grimalt, 2015). Occasionally, wildfires are important emission sources for PAHs (Navarro et al., 2017), and wildfire smoke can dominate even urban air quality (van Drooge et al., 2016). Conventional sampling, detection, and quantification of these compounds in PM is performed by passing air volumes through a filter during several hours, subsequent extraction of these filters by organic solvents, clean-up, and PAH determination by gas or liquid

column chromatography coupled to mass spectrometry or fluorescence detection systems, respectively (CEN/TS 16645:2014; EN 15549:2008; ISO 16362-2005; ISO 12884:2000). The sensitivity of quadrupole GC-MS and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques is suitable for high exposure PAH concentrations, but large sample volumes and sampling times are necessary to be able to detect the ambient air levels between few pg/m^3 and several ng/m^3 . This often results in limits of quantification that are too high to be suitable for personal exposure monitoring of PAHs, especially the particle bounded high molecular compounds (Cherry et al., 2021; Maitre et al., 2018; Navarro et al., 2017; Nowakowski et al., 2022).

Analysis of PAHs at these relatively low concentrations is necessary since PAHs are mutagenic and carcinogenic, endocrine disruptors, have inflammatory properties (van Drooge, 2013) and are deleterious for neurodevelopment (Mortamais et al., 2017). The annual target level of ambient air PM for benzo[a]pyrene is set at 1 ng/m^3 by the EU legislation (2004/107/EC), while the World Health Organization considers 0.12 ng/m^3 as the reference level for the impact on human health (WHO, 2017). Accurate determination of trace PAH levels in atmospheric PM is therefore important for exposure studies, risk assessment, and regulation policies. The need for this information increases as evidence on the harmful health effects of air pollution increases (GBD, 2018). These requests also involve the use of smaller sample amounts to study the effects of secondary reaction on the PAH distributions.

In the present study, a method using GC-Orbitrap-MS has been developed for the determination of PAHs in atmospheric particles. Standard reference material (SRM) has been used for assessment of the analytical uncertainty of the PAH analyses. Real PM samples have also been used to evaluate reproducibility and repeatability. Finally, it has been demonstrated that the method is useful for the analysis of filter strips from Aethalometers (AETHLABS, San Francisco, USA) that collect samples of relatively small volumes (100 mL/min) for real-time equivalent black carbon (eBC) measurements in air quality and personal exposure monitoring assessments. Former studies with gas-chromatograph-atmospheric-pressure laser ionization-time of flight mass spectrometer (GC-APLI-TOF-MS) showed that these filter strips are suitable for PAHs analysis in indoor air (Stader et al., 2013; Yan et al., 2018). Here, we analyze the filter strips from Aethalometer AE51 that sampled outdoor air eBC in

urban and rural sites, as well as the exposure of fire-fighters to smoke during a prescribed burn.

Methodology and materials

Reagents

The solvents cyclohexane, n-hexane, dichloromethane, methanol, and toluene were from Merck (KGaA, Darmstadt, Germany). The Standard Reference Material SRM2260a dissolved in toluene was from the National Institute of Standards and Technology (NIST; Gaithersburg, USA). Surrogate standards with sixteen deuterated PAH compounds dissolved in cyclohexane were from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany).

High volume PM samples

PM_{2.5} (atmospheric particulate matter with an aerodynamic diameter smaller than 2.5 µm) was collected on pre-cleaned quartz filters (Pall Corporation, New York, USA) in 2014 in the city of Manlleu (Catalonia, Spain) by means of a high-volume sampler CAV-A/MSB (MCV, Collbató, Catalonia, Spain) at a flux of

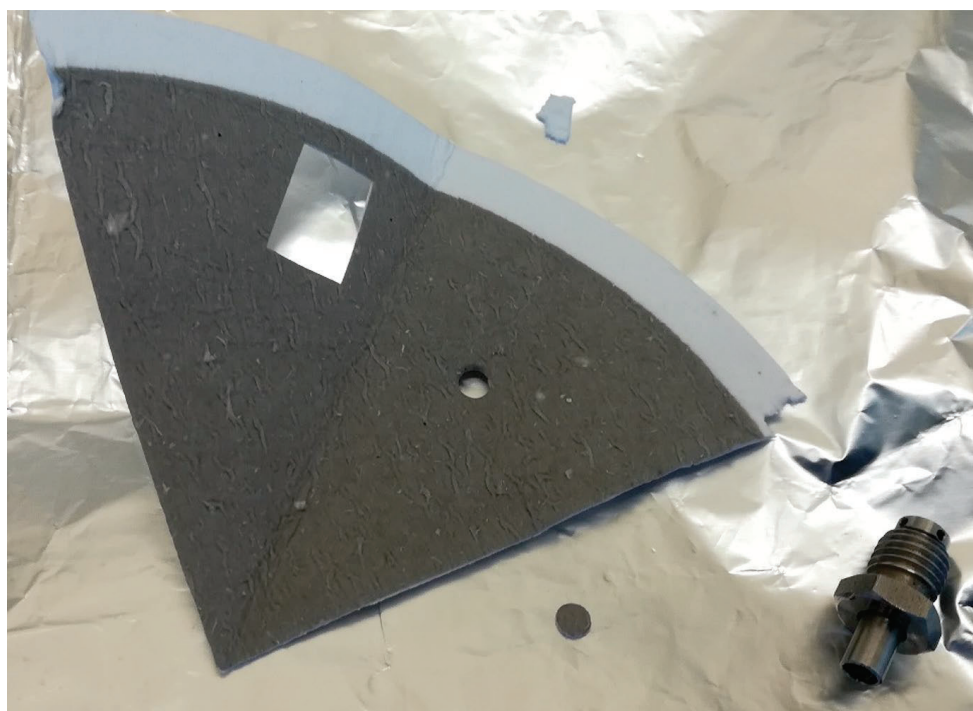
30 m³/h for 24 h. After sampling, the filters were stored at −20 °C before analysis. This procedure is in line with the standardized methodology for PM sampling (EN 12341:1998; 1999/30/EC).

Low volume PM samples

A section of a high-volume PM quartz filter, equivalent to a sample volume of 0.37 m³, was taken by means of a punch cutter (Ø=3.4 mm; Fig. 1) and was introduced into a 1.5-mL conical vial. The filters were spiked with 25 µL of surrogate PAH-D standard in cyclohexane (1 ng/µL) and were then extracted in an ultrasonic bath for 15 min. Filter fractions were removed from the vials before analysis by GC-Orbitrap-MS.

Other low volume PM_{2.5} samples were collected with an Aethalometer AE51 (AETHLABS, San Francisco, USA). This real-time, pocket-sized instrument is designed for personal exposure monitoring of equivalent black carbon (eBC). The instrument measures the rate of change in absorption of transmitted light (at 880 nm) during continuous sampling at 100 mL/min of aerosols (PM_{2.5}) that are then deposited on a small filter strip. The collected PM is a 3 mm spot on the filter strip that is made of T60 Teflon-coated borosilicate glass fiber that is easily replaced. Samples were collected on these filter strips

Fig. 1 Image of 1/4 PM_{2.5} filter and sub-cubic meter fraction of sample taken by a punch cutter (Ø=3.4 mm) that were analyzed by GC-Orbitrap-MS



while they measured real-time eBC concentrations (at 5-min resolution for 24 h) in a rural site in the Pyrenees (La Pobla de Lillet, Catalonia, Spain; $n=11$), an urban street site (Barcelona, Catalonia, Spain; $n=19$) in winter-time, and personal exposure of firefighters during a prescribed forest burn (Avinyó, Catalonia, Spain; $n=2$) (at 5-min resolution for 5 h). The sample spot was taken from the filter strip using a punch cutter ($\varnothing=3.4$ mm), placed in a 1.5-mL vial (Fig. S1), and extracted in 25- μ L surrogate standard solution containing deuterated PAHs in cyclohexane. Filter fractions were removed from the vials before analysis by GC-Orbitrap-MS.

Analysis by conventional liquid extraction and GC-MS

The methodology applied for PAH analysis by solvent extraction, clean-up, and analysis by GC-MS is in accordance with standardized procedures (CEN/TS 16645:2014; EN 15549:2008; ISO 12884:2000). One quarter of the filters (180 m³) were analyzed in 2015 after being weighted on a microbalance for obtaining their exact volume equivalent. The portions of the filters were spiked with 25- μ L surrogate PAH-D standard (1 ng/ μ L) and were then extracted in 15-mL solvent mixture of dichloromethane:methanol (1:1 v/v) in an ultrasonic bath for 15 min. After that, the extracts were passed to a flask through a syringe filter (Sartorius, Göttingen, Germany) to remove particles. This step was repeated twice. The final extract was concentrated to 0.5 mL by rotary evaporation. For the analysis of PAHs, the extract was introduced into an aluminum oxide (1 g) column whose adsorbent had been muffled the night before to 450 °C. The PAH fraction was obtained by elution with 4 mL of dichloromethane:hexane mixture (2:1 v/v), concentrated to 0.5 mL by rotary evaporation, and further concentrated to almost dryness under a gentle nitrogen gas stream.

Sample extracts were injected (1 μ L) in a Trace GC Ultra-DSQ II single quadrupole MS (GC-MS) (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) equipped with a 30-m fused capillary column (HP-5MS, 0.25 mm $\times$ 25 μ m film thickness). The oven temperature program started at 90 °C and held for 1 min, and then heated to 120 °C at 12 °C/min and to 320 °C at 4 °C/min, and held for 15 min. The injector, ion source, quadrupole, and transfer line temperatures were 280 °C, 200 °C, 150 °C, and 270 °C, respectively. Helium was

used as carrier gas at 0.9 mL/s. A mass selective detector operating in single ion monitoring EI+(70 eV) mode was used for the analysis of individual PAHs. They were identified at the retention times of authentic SRM2260a standard on the GC column and by the ions that are given in Table 1. Quantification was performed by calculating the concentrations from the relationship between the chromatographic area of the ion peaks of the compounds to those of the ion peaks of the surrogate standards (area/area-D response) in the samples compared to amount/amount-D responses in a five-point external calibration curve.

Analysis by GC-Orbitrap-MS

Sample extracts were injected (1 μ L) into a GC Q-Exactive Orbitrap MS (GC-Orbitrap-MS) (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) equipped with the same column and GC program as the GC-MS. The resolution was set to 60,000 (FWHM; instrument setting at 200 u). The mass spectrometer was set to monitor the mass range between 50 and 650 u in EI+(70 eV) mode. Automated gain control (AGC target) was set to 1×10^6 , and maximum inject time was set to “auto”. The exact ion masses of the PAHs are given in Table 1. Quantification was performed with the same methodology as GC-MS (the “[Analysis by conventional liquid extraction and GC-MS](#)” section).

Results and discussion

Analytical quality control

The linearity of a five-point calibration curve for the SRM standard was tested between 0.5 and 500 pg (per 1 μ L injected) using the ratio of the chromatographic peak area of the compounds to the area of the respective deuterated compounds (signal ratios), and the corresponding amount ratios. The expanded analytical uncertainties (EU%) of the standards were given by the suppliers, and this was combined with the standard errors of the consecutive dilution steps of the microbalance to obtain the different concentrations. This provided the expected uncertainties of all constituents in the standard mixtures (Table S1). The overall EU% of the calibration standards was highest for the lowest, 0.5 pg/ μ L, concentration (ranging from 5.4 to 7.5%), while the lowest

Table 1 Studied PAHs and ion *m/z* analyzed by GCMS and GC-Orbitrap-MS

Compound	GCMS	GC-Orbitrap-MS
Biphenyl	154	154.0774
Naphthalene	128	128.0620
Acenaphthylene	152	152.0619
Acenaphthene	153	153.0697
Fluorene	166	165.0697
Dibenzothiophene	184	184.0339
Phenanthrene	178	178.0775
Anthracene	178	178.0775
4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	189	189.0697
Fluoranthene	202	202.0774
Pyrene	202	202.0774
Cyclopenta[cd]pyrene	226	226.0775
Benz[a]anthracene	228	228.0932
Chrysene	228	228.0932
Triphenylene	228	228.0932
Benzo[b + j]fluoranthene	252	252.0934
Benzo[k]fluoranthene	252	252.0934
Benzo[a]fluoranthene	252	252.0934
Benzo[a]pyrene	252	252.0934
Benzo[e]pyrene	252	252.0934
Perylene	252	252.0934
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	276.0935
Dibenzo[a,h]anthracene	278	278.1092
Benzo[ghi]perylene	276	276.0935
Coronene	300	300.0936
Naphthalene-D8	136	136.1122
Acenaphthylene-D8	160	160.1121
Acenaphthene-D10	162	162.1263
Fluorene-D10	174	174.1262
Phenanthrene-D10	188	188.1402
Anthracene-D10	188	188.1402
Fluoranthene-D10	212	212.1401
Pyrene-D10	212	212.1401
Benz[a]anthracene-D12	240	240.1684
Chrysene-D12	240	240.1684
Benzo[b]fluoranthene-D12	264	264.1685
Benzo[k]fluoranthene-D12	264	264.1685
Benzo[a]pyrene-D12	264	264.1685
Indeno[1,2,3-cd]pyrene-D12	288	288.1688
Dibenzo[a,h]anthracene-D14	292	292.1970
Benzo[ghi]perylene-D12	288	288.1688

EU% was calculated for the highest, 500 pg/ μ L, concentration (4.7 to 7.0%). These EU% were acceptably low and the small increase of EU% along dilution steps

showed that the preparation of the standard mixtures of the calibration curve did not have a substantial contribution to the overall expected uncertainty.

The SRM2260a standard mixtures for the calibration curve were injected into the GC-Orbitrap-MS in two sessions that were separated by one month. The expected value is the average value of the two analyses ($\bar{x}$), while the uncertainty (u) was calculated as $u = (a_1 - a_2) / \sqrt{2}$, where a_1 and a_2 are the (area/area-D) responses in the first and second analyses. The relative uncertainty ($u\%$) was calculated as $u\% = (u/\bar{x}) \times 100$. The expanded uncertainty (EU%) was two times the average $u\%$ of the five calibration points. One-to-one comparison of the signal ratios of the five concentration points in the two injection sessions showed average EU% that were lower than 14.9% except for benzo[a]fluoranthene (48.4%), biphenyl (23%), coronene (40.9%), and dibenzothiophene (41.6%) (Table S2). These results showed that the analysis of the standards by GC-Orbitrap-MS is accurate and precise for most PAHs within an acceptable uncertainty, except for the aforementioned four compounds.

The regression coefficients (R^2) of the linear calibration curves for all tested compounds were higher than 0.999 (Fig. S2 shows the curve of benzo[a]pyrene), although the lowest concentration of the standards (0.5 pg/ μ L) could not be detected for biphenyl and coronene. These two PAHs, together with dibenzothiophene and benzo[a]fluoranthene, also showed higher analytical uncertainties, which could be due to the absence of their deuterated compounds in the surrogate standard. However, other compounds such as benzo[e]pyrene did not have an individual deuterated compound equivalent in the standard mixture and did not present this problem. Other properties such as volatility may also play a role, since biphenyl and coronene are the most and least volatile PAHs tested in the present study, respectively. The analytical error of the calibration curve of the other PAHs showed EU% of less than 1.7%, which is more than acceptable for analytical quality standards. Transformation of the calibration curve to a power regression curve was also tested, since this curve often results in smaller errors in the lower concentration range (Fig. S2). R^2 of the power regression curves for the tested compounds were always higher than 0.999, showing that the good coefficients of the calibration curves were maintained. The EU% of the power regression calibration curves were also lower than 1.7%. Both types of regression curves proved that they can be used

for the calibration and quantification of most PAH compounds with an acceptable uncertainty ($EU < 15\%$).

So, the GC-Orbitrap-MS is sensitive enough to detect and quantify the PAHs in full scan mode at the lowest concentration of $0.5 \text{ pg}/\mu\text{L}$ injected into the instrument with high precision and accuracy. This concentration is about ten times lower than in the conventional single quadrupole GC-MS analysis, although it is still ten times higher than PAH analysis by GC-APLI-TOF-MS (Stader et al., 2013). Nevertheless, the quantification limit of the GC-Orbitrap-MS method applies to concentrations of whole sample extracts, which are often diluted in $25 \mu\text{L}$ end-volume in vials. This implies that environmental samples with low PAH concentrations can be analyzed as whole filters, or that small fractions (and volumes) of the whole filter with high PAH loads can be analyzed. This is very relevant in exposure and risk-assessment studies that determine the impact of PAHs on human health, especially in environments with ambient air concentrations that exceed air quality standards. For example, the most toxic PAH, benzo[a]pyrene, has an annual target value of $1000 \text{ pg}/\text{m}^3$ in outdoor ambient air PM in EU countries (2004/107/EC), although the World Health Organization considers $120 \text{ pg}/\text{m}^3$ as the reference level for human exposure, corresponding to an excess lifetime cancer risk of $1/100,000$ (WHO, 2017). In a high-volume PM sampler (24 h at $30 \text{ m}^3/\text{h}$), this latter concentration results in more than $80,000 \text{ pg}$ of benzo[a]pyrene in the whole filter sample matrix, evidencing that a small sub-cubic meter fraction would be enough to be analyzed above the quantification limit of the GC-Orbitrap-MS. Another general advantage of the analysis of small aliquots of PM samples is the reduction of interferences from the matrix and blank levels, thus maintaining low quantification limits. Furthermore, these smaller samples allow the reduction of purification and concentration steps in the analytical procedure, saving time, and consumables.

Aliquot analysis of high-volume PM samples on PAHs by GC-Orbitrap-MS

In order to illustrate the possibilities of analyzing small volume samples, sections of high volume PM_{2.5} quartz filter samples were taken with a punch cutter ($\varnothing=3.4 \text{ mm}$; equivalent sample volumes of 0.37 m^3 ; Fig. 1). These aliquots were extracted in the vial containing the surrogate standard in cyclo-hexane and directly analyzed on the GC-Orbitrap-MS without any further purification and concentration steps in the

procedure. For this test, fourteen PM samples and two field blanks were collected in a semi-rural area (Manlleu). This site often showed benzo[a]pyrene concentrations above $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ in winter (Gencat, 2022). The elevated PAH concentrations in this area are related to biomass burning emissions in combination with stagnant atmospheric conditions (Jaén et al., 2021). Three of the samples were analyzed in duplicate in order to test the repeatability of the analytical procedure. All PAHs with molecular masses higher than 202 m/z (from fluoranthene to coronene) were detected in the punch samples, but none of them were detected in the field blank filters. Coronene, benzo[a]fluoranthene, and dibenzo[a,h]anthracene were only detected in the sample with highest PAH load. The EU% of the repeatability test ranged from 22.1% (coronene) to 3.4% (Fig. 2; Table 2), showing that the analytical procedure was highly repeatable despite the use of very small sample fractions. There were no substantial differences between the EU% in the sample with lower PAH load ($\Sigma\text{PAH}=5000 \text{ pg}/\text{sample}$) compared to the sample with highest PAH load ($\Sigma\text{PAH}=35,000 \text{ pg}/\text{sample}$).

The measured PAH concentrations in the PM_{2.5} punch samples by GC-Orbitrap-MS in full scan mode were compared with the results obtained by analysis of $1/4$ of the filter sample (equivalent sample volume of 180 m^3) by single quadrupole GC-MS analysis in SIM mode. The concentrations of the three isomers

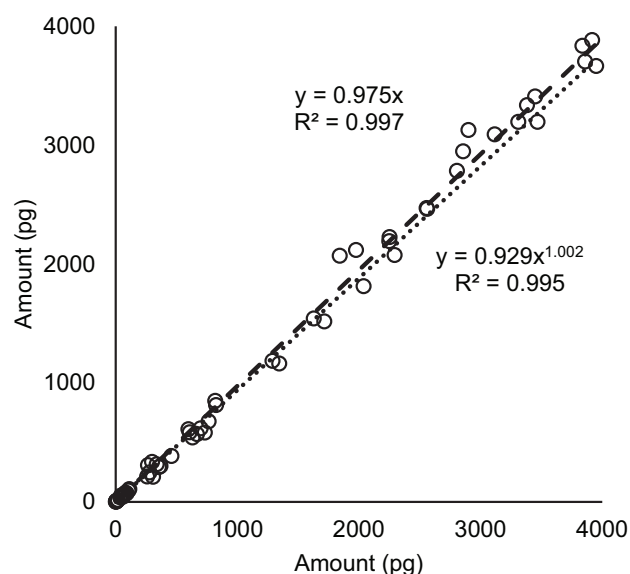


Fig. 2 Amount (pg in extract) of all analyzed PAH compounds in three duplicate PM_{2.5} samples for repeatability test in GC-Orbitrap-MS

Table 2 Relative uncertainties of duplicate punch sample (0.37 m³) by GC-Orbitrap-MS analysis, based on a one-to-one comparison of PAH compound concentrations

Compound	EU%
Dibenzothiophene	4.9
Phenanthrene	5.0
Anthracene	9.2
4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	9.3
Fluoranthene	6.3
Pyrene	3.8
Cyclopenta[cd]pyrene	5.8
Benz[a]anthracene	5.3
Chrysene	3.9
Triphenylene	6.7
Benzo[b]fluoranthene	4.7
Benzo[j + k]fluoranthene	6.9
Benzo[a]fluoranthene	10.9
Benzo[e]pyrene	4.4
Benzo[a]pyrene	4.9
Perylene	2.9
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	5.9
Dibenzo[a,h]anthracene	6.6
Benzo[ghi]perylene	3.4
Coronene	22.1

benzo[b+j+k]fluoranthene, as well as chrysene and triphenylene, were summed since they were not well resolved chromatographically in the GC-MS analysis. Figure 3 shows the PAH concentrations obtained by these analytical methods and the regression correlations of the quantified compounds. Both analytical methods showed EU% between $5 \pm 5\%$ and $15 \pm 5\%$ for the quantified PAHs, except for fluoranthene ($25 \pm 14\%$) and pyrene ($37 \pm 16\%$). Higher errors could be expected for these compounds since they are more volatile than the other PAHs and more sensitive to losses during the two analytical procedures. PAHs that are more, or completely, particle-bound (benz[a]anthracene to benzo[ghi]perylene), showed acceptable uncertainties and good reproducibility between the methods. For example, benzo[a]pyrene, with sample concentrations between 0.4 and 10 ng/m³, showed an EU% between the two methods of $10 \pm 8\%$, indicating that the GC-Orbitrap-MS analysis of the small filter sample fractions provided reproducible results with respect to the GC-MS analysis. The benzo[a]pyrene concentrations in the samples were in the range of the concentrations analyzed

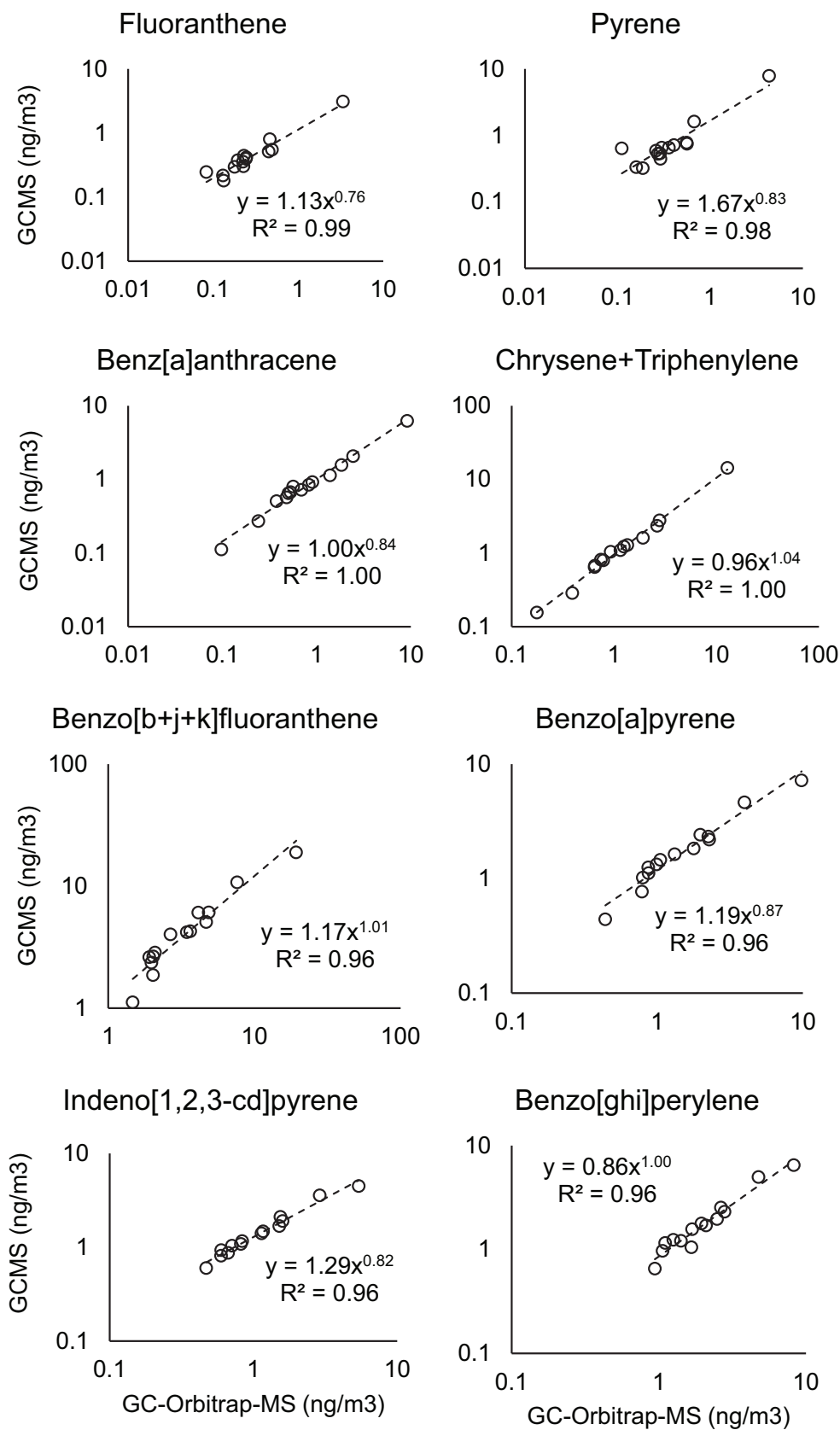
by regional authorities in other samples from the same period in the semi-rural site of Manlleu (Fig. S3).

PAH analysis in micro-Aethalometer AE51 filter strips

The high sensitivity and accuracy of the GC-Orbitrap-MS method for PAH analysis opens the possibility to determine these compounds on small sample fractions, such as those on the filter strips of the Aethalometer AE51. Filter strips from these portable real-time eBC analyzers were used successfully in indoor PAH analysis in former studies using GC-APLI-TOF-MS (Yan et al., 2018). Here, the filter strips were analyzed for outdoor particle-bound PAHs (benz[a]anthracene to benzo[ghi]perylene) in rural and urban areas after 24-h eBC monitoring (total sample volume = 0.144 m³) and after 5-h personal exposure monitoring (total sample volume = 0.030 m³) of firefighters during a prescribed forest burn. No further purification and concentration steps were undertaken in the analytical procedure, other than ultrasonic bath extraction of the punch sample in 25 μ L of surrogate standard in cyclohexane. Figure 4 shows a chromatogram of a selection of PAHs in a low-volume filter strip sample.

All PAH compounds except dibenzo[a,h]anthracene were above the limit of 0.5 pg/ μ L in all samples. In the rural samples from a village in the Pyrenees, the concentrations of benzo[a]pyrene ranged between 1.4 and 4.3 ng/m³ (mean = 2.5 ng/m³), while they were between 0.2 and 1.2 ng/m³ (mean = 0.8 ng/m³) in the urban samples from Barcelona. This generally higher impact of PAHs in rural areas in winter is due to biomass burning from domestic heating and stagnant weather conditions. The composition in the rural samples was dominated by benzo[fluoranthenes], chrysene + triphenylene, and benzo[a]pyrene, while in the urban samples they were dominated by benzo[fluoranthenes] and benzo[ghi]perylene (Fig. 5). PAH concentrations and compositions are in agreement with previous studies in these sites (Jaén et al., 2021; van Drooge & Grimalt, 2015). The quantification of PAHs in the AE51 filter strips allowed the comparison with the measured real-time eBC concentrations, averaged over the whole sampling time. We observed good correlations between eBC and PAH concentrations, although the rural and urban sites showed independent slopes (Fig. 6). These differences can be linked to the nature of the equivalent black carbon and the light absorption of the AE51. Biomass burning, especially at

Fig. 3 PAH concentrations (ng/m^3 in log scale) in 1/4 filter sample extraction and GC–MS analysis (180 m^3) versus punch sample GC–Orbitrap–MS analysis (0.37 m^3)



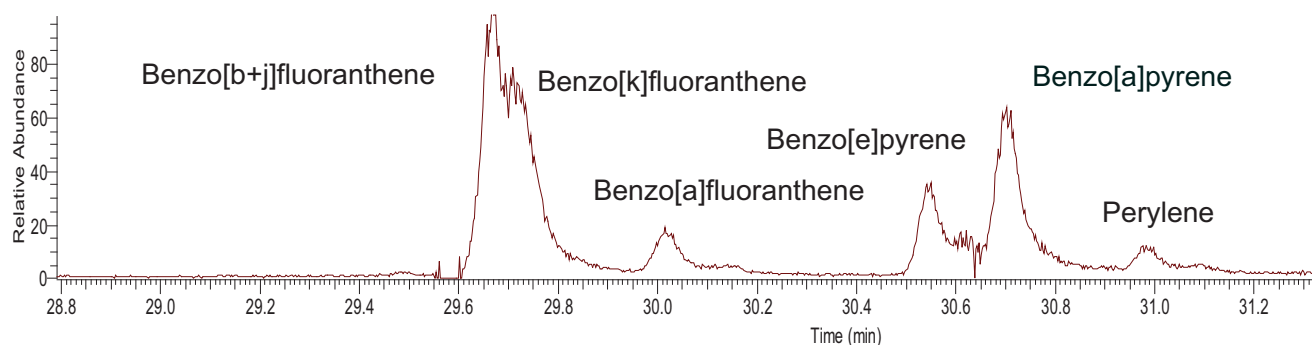


Fig. 4 GC-Orbitrap-MS fragmentogram of the exact mass for benzo[fluorantenes, benzopyrenes, and perylene (m/z 252.0934) in a punch sample (0.144 m^3) of the Aethalometer AE51 filter strip collected during 24 h in a village in the Pyrenees

low temperature, generates char and more PAHs, but less soot (black) carbon, while vehicle engines generate more soot carbon and less PAHs at high-temperature combustion (Fine et al., 2004; Sandradewi et al., 2008; Schauer et al., 2008). The light adsorption of soot (black) carbon is optimal at 880 nm, while the optimal wavelength for biomass smoke is around 375 nm [24]. The Aethalometer AE51 measured the rate of change in absorption of transmitted light at 880 nm, so it probably underestimated the char contributions from the biomass smoke. Nevertheless, the instrument collected $\text{PM}_{2.5}$ on the filter strip, and these particles were analyzed for PAHs.

During the prescribed burn, two Aethalometer AE51, with eBC measurement uncertainties of less than 5% between them, were used as personal exposure monitoring instruments by firefighters. Small young trees (*Pinus halepensis*) and plants from a Mediterranean pine tree

forest were burnt. One Aethalometer was worn by a firefighter that was directly involved in the prescribed burn (fire front or holding), while the other instrument was worn by a firefighter that was less exposed to smoke in the periphery of the prescribed fire, resulting in peak eBC concentrations of 635 and 135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, and 5-h mean eBC concentrations of 1.7 and 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. PAHs were detectable in the filter strips of both samples, with relative compositions and sample concentrations similar to the one observed in the rural area exposed to biomass burning smoke (Fig. 5). Higher PAH concentrations were measured for the firefighter in the front line of the prescribed burn, with a benzo[a]pyrene concentration of 4.5 ng/m^3 compared to 1.9 ng/m^3 for the firefighter in the periphery. These levels indicate that firefighters are exposed to significant eBC and PAH concentrations during prescribed burns, which is probably also the case

Fig. 5 Concentration (ng/m^3) of PAHs (from left to right: benz[a]anthrene, chrysene + triphenylene, benzo[b+j+k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene) analyzed in Aethalometer AE51 filter strips (0.144 m^3) collected in a village in the Pyrenees ($n=11$) and an urban traffic site in Barcelona ($n=19$) in wintertime, and a prescribed forest fire in Avinyó in fall ($n=2$)

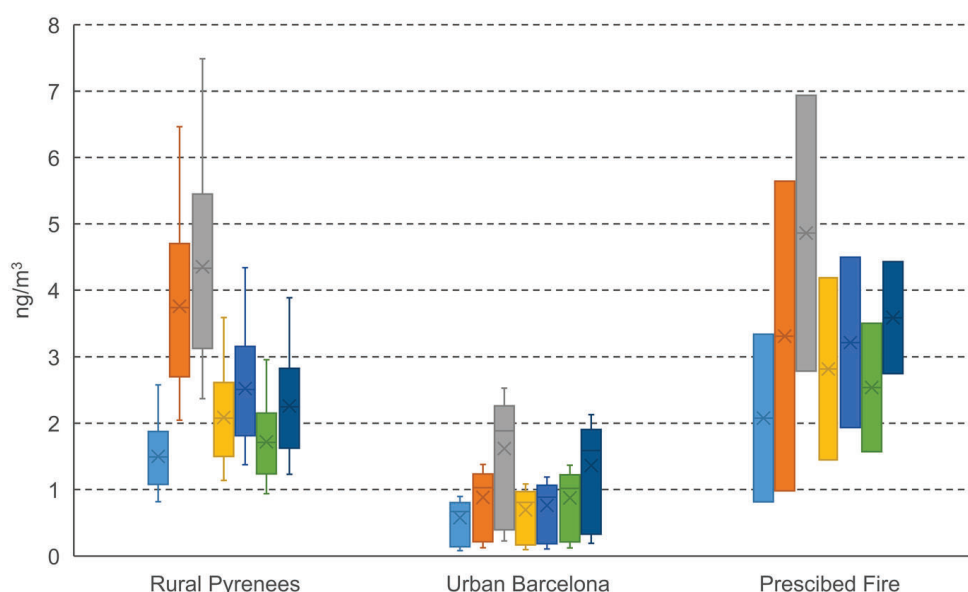
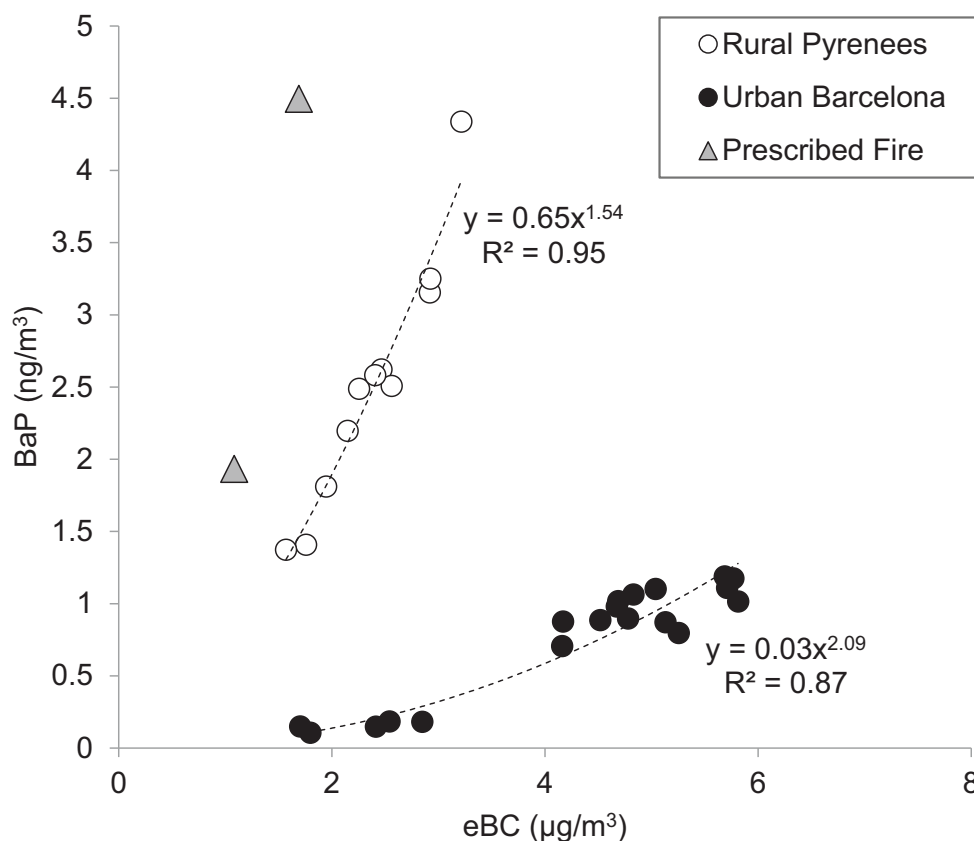


Fig. 6 Benzo[a]pyrene (BaP) concentrations analyzed in filter strips versus equivalent black carbon (eBC) average concentrations measured with the Aethalometer AE51 in a village in the Pyrenees, an urban site in Barcelona, and a prescribed forest fire site in Avinyó



during other activities around wildfires. Firefighters do not wear protection masks, or respiratory equipment, which makes these exposure concentrations even more relevant. Hence, presence of PAHs in wildfire smoke is one of the reasons that occupational exposure as a firefighter was classified as “carcinogenic to humans” (group 1) (Demers et al., 2022). Despite the limited amount of samples, the measured eBC and PAH concentrations show important variation of exposure concentrations during the occupational tasks, which was also observed in other studies (Navarro et al., 2017), and it is obvious that more samples are required to get a better picture on the occupational PAH exposure of firefighters. In former studies, attempts were made to determine the personal exposure concentrations of PAHs for firefighters, but this was only partially achieved mainly due to high analytical method quantification limits for individual PAH compounds (Cherry et al., 2021; Navarro et al., 2017). In the present study, using the GC-Orbitrap-MS method and 5-h Aethalometer sample volume, the quantification limit was low enough to quantify the PAHs in the filter strips. Based on the eBC peak concentrations at 5-min monitoring resolution, the direct exposure to high concentrations

of smoke particles and PAHs was probably even less than 1.5 h. Despite this short exposure period, the measured PAH concentrations were in the range of those observed in other studies of personal exposure in firefighters. In fact, the sum of five- and six-ring PAHs were 10 and 24 ng/m³ in our samples, which is comparable to those observed in PM in other prescribed fires (25 ng/m³) (Navarro et al., 2017).

The PAH analysis in AE51 filter strips by GC-Orbitrap-MS can therefore be used to increase the knowledge on the possible dominating combustion sources in outdoor air and personal exposure monitoring. On the other hand, the real-time eBC concentrations are indicative of the levels of benzo[a]pyrene and other PAHs in the ambient air PM. Using the present approach, these concentrations can be estimated at temporal resolutions of 5 min, corresponding to the resolution of the eBC measurements by the Aethalometer AE51. Based on the correlations between eBC and PAH observed in the present study in the rural and urban sites (Fig. 6), the average 24-h eBC level in the rural area exposed to biomass burning, and wildfire smoke exposure, should be higher

than $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in order to quantify individual PAHs ($>0.5 \text{ pg}/\mu\text{L}$ injected). On the other hand, the eBC level should be higher than $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in urban sites (exposure to combustion vehicle engine exhaust). In many European cities, the mean eBC concentrations are above this level (Querol et al., 2013; Reche et al., 2011), showing that the Aethalometer AE51 analysis and consecutive PAH analysis by GC-Orbitrap-MS can be a very useful tool to determine PAH levels in PM samples quickly, precisely, and accurately.

Conclusions

The GC-Orbitrap-MS instrument provides significant improvements for the analysis of PAHs at trace levels in atmospheric particulate matter (PM). In the present study, this instrument has been tested successfully for the analysis of PAHs in standard reference material (SRM2260a) and ambient air particulate matter (PM_{2.5}) in full scan mode. The results are comparable to those obtained by conventional GC-MS analysis. The analytical uncertainties for the particulate-bound PAHs are in the range of acceptable analytical quality standards, showing high precision and accuracy. The quantification limit of the GC-Orbitrap-MS method for full scan analysis of PAHs in PM samples was $0.5 \text{ pg}/\mu\text{L}$. These limits are ten times lower than those obtained by conventional single quadrupole GC-MS analysis. The low quantification limit of the GC-Orbitrap-MS allows the analysis of small sample fractions and/or samples with short sampling times, since outdoor ambient air PM concentrations for individual PAHs range between a few pg/m^3 and several ng/m^3 . The obtention of section samples ($\varnothing=3.4 \text{ mm}$) from a whole PM filter sample, consecutive extraction in surrogate standard solution, and direct analysis by GC-Orbitrap-MS are found to be efficient, accurate, and precise. The method provides faster acquisition of data on ambient air PAH concentrations than the conventional GC-MS method, saving time and consumables in the analysis. Moreover, only a very small fraction of the whole filter sample is used for analysis, which offers the possibility of further analyses in these filters, such as toxicity studies. PAHs were detected and quantified successfully in filter strips of portable Aethalometers for real-time equivalent black carbon monitoring, adding synchronized data on these compounds to the real-time ambient air and personal exposure monitoring measurements. The GC-Orbitrap MS method

is currently being tested for the detection and quantification of other toxic PAH derivatives, such as N-PAH and O-PAH, as well as molecular tracer compounds for emission source identification.

Acknowledgements Technical assistance from R. Chaler is acknowledged.

Author contributions Conceptualization, B.L.v.D.; formal analysis, R.M.P., C.J. and B.L.v.D.; data curation, C.J., R.M.P. and B.L.v.D.; writing—original draft preparation, B.L.v.D.; writing—review and editing, R.M.P., C.J., J.O.G. and B.L.v.D.; supervision, B.L.v.D., funding acquisition, B.L.v.D. and J.O.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding Open Access funding provided thanks to the CRUE-CSIC agreement with Springer Nature. Financial support for this study was provided by the research projects from the European Commission FIRE-RES (101037419, call H2020 LC-GD-1-1-2020-1) and the Spanish Ministry of Science and Innovation INTEMPOL (PGC2018-102288-B-I00). The Catalan Fire and Rescue Service and Generalitat de Catalunya are acknowledged for their support during the prescribed burns and PM filter supply. IDAEA-CSIC is a Severo Ochoa Centre of Research Excellence (grant CEX2018-000794-S funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

Data availability The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

CEN/TS 16645:2014, CEN/TC 264. *Ambient air - Method for the measurement of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]*

- anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene.
- Cherry, N., Galarneau, J. M., Kinniburgh, D., Quemerais, B., Tiu, S., & Zhang, X. (2021). Exposure and absorption of PAHs in wildland firefighters: A field study with pilot interventions. *Annals of Work Exposures and Health*, 65(2), 148–161. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxaa064>
- Demers, P. A., DeMarini, D. M., Fent, K. W., Glass, D. C., Hansen, J., Adetona, O., Andersen, M. G. H., Beane Freeman, L. E., Caban-Martinez, A. J., Daniels, R. D., Driscoll, T. R., Goodrich, J. M., Graber, J. M., Kirkham, T. L., Kjaerheim, K., Kriebel, D., Long, A. S., Main, L. C., Oliveira, M., Peters, S., Teras, L. R., Watkins, E. R., Burgess, J. L., Stec, A. A., White, P. A., DeBono, N. L., Benbrahim-Tallaa, L., de Conti, A., El Ghissassi, F., Grosse, Y., Stayner, L. T., Suonio, E., Viegas, S., Wedekind, R., Boucheron, P., Hosseini, B., Kim, J., Zahed, H., Mattock, H., Madia, F., & Schubauer-Berigan, M. K. (2022). Carcinogenicity of occupational exposure as a firefighter. *The Lancet Oncology*, 23(8), 985–986.
- Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- Directive 1999/30/EC of the European Parliament and of the Council relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air.
- Eliuk, S., & Makarov, A. (2015). Evolution of orbitrap mass spectrometry instrumentation. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 8, 61–80. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071114-040325>
- EN 12341:1998, CEN/TC 264, *Air quality—Determination of the PM 10 fraction of suspended particulate matter—Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*.
- EN 15549:2008, CEN/TC 264, *Air quality—Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air*.
- Fine, P. M., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2004). Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environmental Engineering Science*, 21, 705–721. <https://doi.org/10.1089/ees.2004.21.705>
- GBD 2017 Risk Factor Collaborators. (2018). Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks for 195 countries and territories, 1990–2017: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017. *The Lancet*, 392, 1923–1994.
- Gencat. http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/ (consulted on 22/05/2022)
- Howsam, M., & Jones, K. C. (1998). Sources of PAHs in the environment. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3, Part I—PAHs and Related Compounds, (Eds Neilson, A. H.). Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, p. 137 (Chapter 4). https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7_4
- ISO 12884:2000. *Ambient air - Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons—Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses*.
- ISO 16362 2005. *Ambient air—Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatograph*.
- Jaén, C., Villascclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J. O., Udina, M., Bedia, C., & van Drooge, B. L. (2021). Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia. *Atmosphere*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>
- Maitre, A., Petit, P., Marques, M., Hervé, C., Montlevier, S., Persoons, R., & Bicot, D. J. (2018). Exporisq-HAP database: 20 years of monitoring French occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures and identification of exposure determinants. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 221, 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.12.008>
- Meng, Z., Fan, S., Yuan, X., Li, Q., Huang, Y., Niu, L., Shi, G., & Zhang, Y. (2022). Rapid screening of 22 polycyclic aromatic hydrocarbons residues in vegetable oils by gas-chromatography-electrostatic fields orbitrap high resolution mass spectrometry. *Frontiers in Nutrition*, 9, 949025. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.949025>
- Mortamais, M., Pujol, J., van Drooge, B. L., Macià, D., Martínez-Vilavella, G., Reynes, C., Sabatier, R., Rivas, I., Grimalt, J., Forns, J., Alvarez-Pedrerol, M., Querol, X., & Sunyer, J. (2017). Effect of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on basal ganglia and attention-deficit hyperactivity disorder symptoms in primary school children. *Environmental International*, 105, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.04.011>
- Navarro, K. M., Cisneros, R., Noth, E., Balmes, J. R., & Hammond, S. K. (2017). Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons of wildland firefighters at prescribed and wildland fires. *Environmental Science and Technology*, 51, 6461–6469. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00950>
- Nowakowski, M., Rykowska, I., Wolski, R., & Andrzejewski, P. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (O-PAHs, N-PAHs, OH-PAHs): Determination in suspended particulate matter (SPM) – A review. *Environmental Processes*, 9, 2. <https://doi.org/10.1007/s40710-021-00555-7>
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, 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. *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S05. <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Perez, N., Pey, J., Cusack, M., Vazquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Fernandez-Camacho, R., Rodriguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artinaño, B., Salvador, P., Garcia Dos Santos, S., Fernandez Patier, R. (2013). Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013(13), 6185–6206. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6185-2013>
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R.,

- de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., & Quincey, P. (2011). New considerations for PM, black carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6207–6227. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6207-2011>
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., & Baltensperger, U. (2008). A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.034>
- Schauer, J. J., Christensen, C. G., Kittelson, D. B., Johnson, J. P., & Watts, W. F. (2008). Impact of ambient temperatures and driving conditions on the chemical composition of particulate matter emissions from non-smoking gasoline-powered motor vehicles. *Aerosol Science & Technology*, 42, 210–223. <https://doi.org/10.1080/02786820801958742>
- Stader, C., Beer, F. T., & Achten, C. (2013). Environmental PAH analysis by gas-chromatography-atmospheric pressure laser ionization-time-of-flight-mass spectrometry (GC-APLI-MS). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 405, 7041–7052. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7183-8>
- van Drooge, B. L. (2013). Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural ambient air. In: *Occurrence, Fate and Impact of Atmospheric Pollutants on Environmental and Human Health* (Eds. McConnell, L. L., Dachs, J., Hapeman, C. J.). p. 59 (Chapter 4). ACS Symposium Series Vol. 1149. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1149.ch004>
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 7735–7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>
- van Drooge, B. L., Sicard, M., Stohl, A., Fontal, M., Bravo, N., Muñoz, A., Lange, D., Fernández, P., & Grimalt, J. O. (2016). Detection and simulation of wildfire smoke impacting a Mediterranean urban atmosphere. *Atmospheric Pollution Research*, 7, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.12.003>
- WHO. (2017). http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/331660/Evolution-air-quality.pdf (consulted on 26/05/2022)
- Wickrama-Arachchige, A. U. K., Hirabayashi, T., Imai, Y., Guuge, K. S., Dharmanratne, T. S., & Ohura, T. (2020). Accumulation of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons by different tuna species, determined by high-resolution gas chromatography orbitrap mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 256, 113487. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113487>
- Yan, B., Pitiranggon, M., Ross, J., Arthen-Engeland, T., Stelter, A., & Chillrud, S. N. (2018). Validation of miniaturized particulate-matter real-time sampler for characterizing personal polycyclic aromatic hydrocarbon exposure. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 9–2. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000403>
- Yang, L., Wang, S., Peng, X., Zheng, M., Yang, Y., Xiao, K., & Liu, G. (2019). Gas chromatography-orbitrap mass spectrometry screening of organic chemicals in fly ash samples from industrial sources and implications for understanding the formation mechanisms of unintentional persistent organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 664, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.001>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Material Supplementari Article 1

Figure S1. Aethalometer AE51 filter strip and sample punch fraction ($\varnothing = 3.4$ mm; 0.144 m³) in analytical vial.

Figure S2. Calibration curve of benzo[a]pyrene of the two analyses by GC-Orbitrap-MS, where the y-axis represents the area/area-D and x-axis the amount/amount-D.

Figure S3. Benzo[a]pyrene concentrations in punch samples from PM_{2.5} filters collected in Manlleu (semi-rural site in Spain). Triangles are GC-Orbitrap-MS measurements and black dots are measurements done by the regional authorities (Generalitat de Catalunya).

Table S1. Relative uncertainties of the deuterated compounds and PAH compounds in the SRM2260a including the uncertainties (u%) of the compounds and analytical uncertainties from the micro-balance (1%) in consecutive dilution steps. The expanded error (EU%) is two times the average overall uncertainty of the calibration standard, expressed as $EU\% = 2 \times \sqrt{(u_{\text{deut}}^2 + u_{\text{SRM}}^2)}$. The deuterated compounds that were used for the calibration curves are placed in front of the corresponding PAH compound (for example, naphthalene-D8 was used for biphenyl).

Table S2. Relative uncertainty of the calibration curve was calculated from two analyses that were separated by one month, based on a one-to-one comparison of the five standard concentrations that were injected in GC-Orbitrap-MS. nd = not detected.

Table S1. Relative uncertainties of the deuterated compounds and PAH compounds in the SRM2260a including the uncertainties (u%) of the compounds and analytical uncertainties from the micro-balance (1%) in consecutive dilution steps. The expanded error (EU%) is two times the average overall uncertainty of the calibration standard, expressed as $EU\% = 2 \times \sqrt{(u_{\text{deut}}^2 + u_{\text{SRM}}^2)}$. The deuterated compounds that were used for the calibration curves are placed in front of the corresponding PAH compound (for example, naphthalene-D8 was used for biphenyl).

Calibration curve	u%	Compound	0.5 pg	2.5 pg	5 pg	50 pg	500 pg	EU%
Naphthalene-D8	1.5	Biphenyl	2.8	2.8	2.7	2.6	2.5	6.2
Naphthalene-D8	1.5	Naphthalene	3.0	2.9	2.9	2.8	2.7	6.4
Acenaphthylene-D8	1.2	Acenaphthylene	2.9	2.9	2.8	2.7	2.6	6.1
Acenaphthene-D10	1.1	Acenaphthene	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	5.6
Fluorene-D10	1.2	Fluorene	2.8	2.7	2.7	2.6	2.4	5.8
Phenanthrene-D10	1.2	Dibenzothiophene	3.4	3.3	3.3	3.2	3.1	6.9
Phenanthrene-D10	1.2	Phenanthrene	2.5	2.4	2.4	2.3	2.2	5.3
Anthracene-D10	1.2	Anthracene	2.5	2.5	2.4	2.3	2.2	5.3
Phenanthrene-D10	1.2	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	3.5	3.5	3.4	3.4	3.3	7.2
Phenanthrene-D10	1.2	Fluoranthene	2.5	2.4	2.4	2.3	2.1	5.3
Pyrene-D10	1.3	Pyrene	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	5.5
Benz[a]anthracene-D12	1.6	Cyclopenta[cd]pyrene	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	6.0
Benz[a]anthracene-D12	1.6	Benz[a]anthracene	2.7	2.7	2.6	2.5	2.4	6.1
Chrysene-D12	1.3	Chrysene	2.8	2.7	2.7	2.6	2.5	5.9
Chrysene-D12	1.3	Triphenylene	3.2	3.1	3.1	3.0	2.9	6.6
Benzo[b]fluoranthene-D12	1.6	Benzo[b]fluoranthene	2.7	2.7	2.6	2.5	2.4	6.1
Benzo[k]fluoranthene-D12	1.6	Benzo[j+k]fluoranthene	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	6.0
Benzo[k]fluoranthene-D12	1.6	Benzo[a]fluoranthene	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0	5.4
Benzo[a]pyrene-D12	1.6	Benzo[e]pyrene	2.7	2.7	2.6	2.5	2.4	6.1
Benzo[a]pyrene-D12	1.6	Benzo[a]pyrene	3.0	2.9	2.9	2.8	2.7	6.5
Benzo[a]pyrene-D12	1.6	Perylene	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	6.1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene-D12	1.6	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.7	2.6	2.6	2.5	2.3	6.0
Dibenzo[a,h]anthracene-D14	1.1	Dibenzo[a,h]anthracene	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	5.1
Benzo[ghi]perylene-D12	1.2	Benzo[ghi]perylene	2.5	2.4	2.4	2.3	2.2	5.3
Benzo[ghi]perylene-D12	1.2	Coronene	2.5	2.5	2.4	2.3	2.2	5.3

Table S2. Relative uncertainty of the calibration curve was calculated from two analyses that were separated by one month, based on a one-to-one comparison of the five standard concentrations that were injected in GC-Orbitrap-MS. nd = not detected.

Compound	0.5 pg	2.5 pg	5 pg	50 pg	500 pg	EU%
Biphenyl	nd	21.5	18.8	5.3	0.4	23.0
Naphthalene	2.2	0.3	0.0	1.3	0.6	1.7
Acenaphthylene	3.9	3.6	1.5	0.8	0.2	4.0
Acenaphthene	0.5	1.8	0.4	0.2	0.3	1.3
Fluorene	2.5	1.8	0.0	1.2	0.1	2.2
Dibenzothiophene	53.5	20.5	20.1	7.0	2.7	41.6
Phenanthrene	3.9	0.6	0.4	0.0	0.3	2.1
Anthracene	1.5	6.5	7.3	6.5	1.9	9.5
4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	0.2	2.2	3.3	4.0	3.0	5.1
Fluoranthene	6.5	1.4	1.7	0.2	0.5	4.2
Pyrene	6.3	2.6	0.3	1.2	0.2	4.3
Cyclopenta[cd]pyrene	12.7	7.4	5.3	2.8	1.9	12.0
Benz[a]anthracene	2.3	2.4	1.8	0.8	0.3	3.0
Chrysene	1.6	1.3	1.4	0.6	0.7	2.3
Triphenylene	0.8	0.3	0.9	1.9	1.6	2.2
Benzo[b]fluoranthene	7.7	4.1	1.4	1.7	1.7	6.7
Benzo[j+k]fluoranthene	5.5	2.4	3.0	1.2	0.3	5.0
Benzo[a]fluoranthene	28.9	40.6	31.7	12.2	7.5	48.4
Benzo[e]pyrene	5.2	3.9	5.4	2.9	2.6	8.0
Benzo[a]pyrene	3.2	0.0	2.9	2.3	2.9	4.5
Perylene	9.9	3.4	1.2	2.7	0.9	7.3
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	28.9	3.1	1.4	2.6	1.2	14.9
Dibenzo[a,h]anthracene	12.1	4.4	0.9	1.6	1.2	8.1
Benzo[ghi]perylene	21.6	6.0	1.7	2.4	0.4	12.8
Coronene	nd	nd	28.9	20.5	11.9	40.9

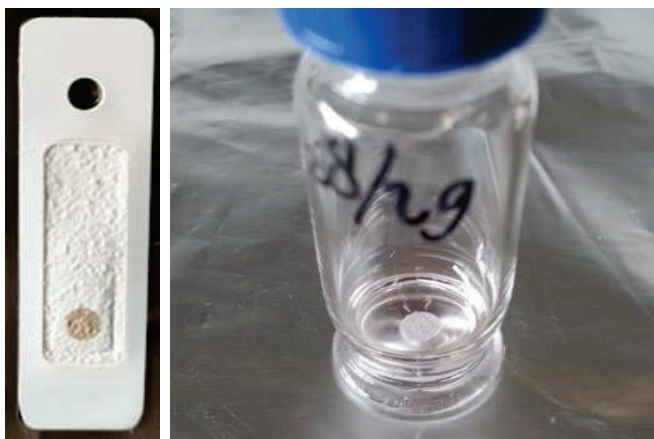


Figure S1. Aethalometer AE51 filter strip and sample punch fraction ($\varnothing = 3.4$ mm; 0.144 m³) in analytical vial.

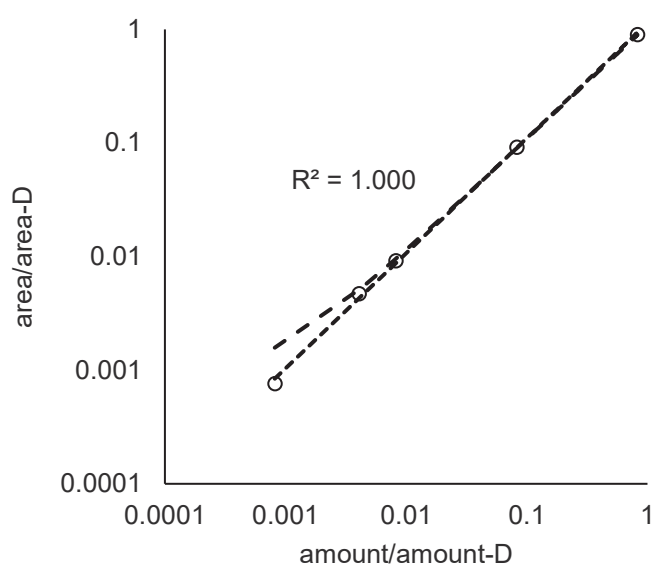


Figure S2. Calibration curve of benzo[a]pyrene of the two analyses by GC-Orbitrap-MS, where the y-axis represents the area/area-D and x-axis the amount/amount-D.

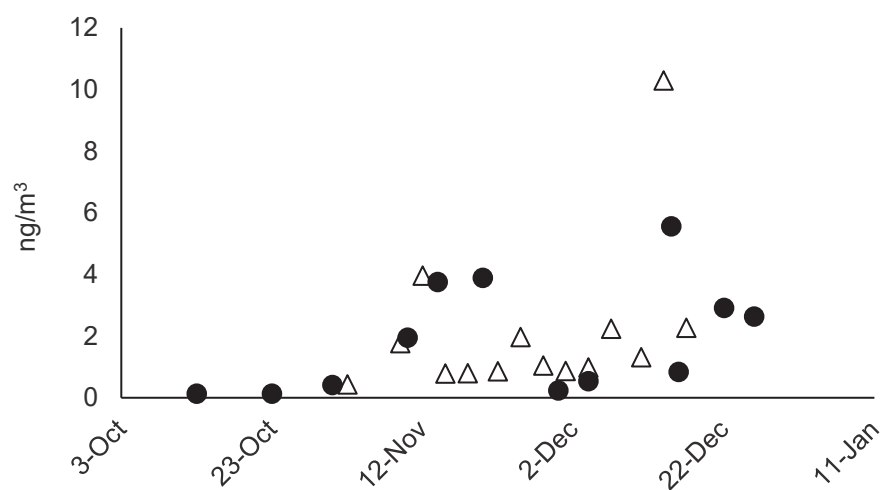
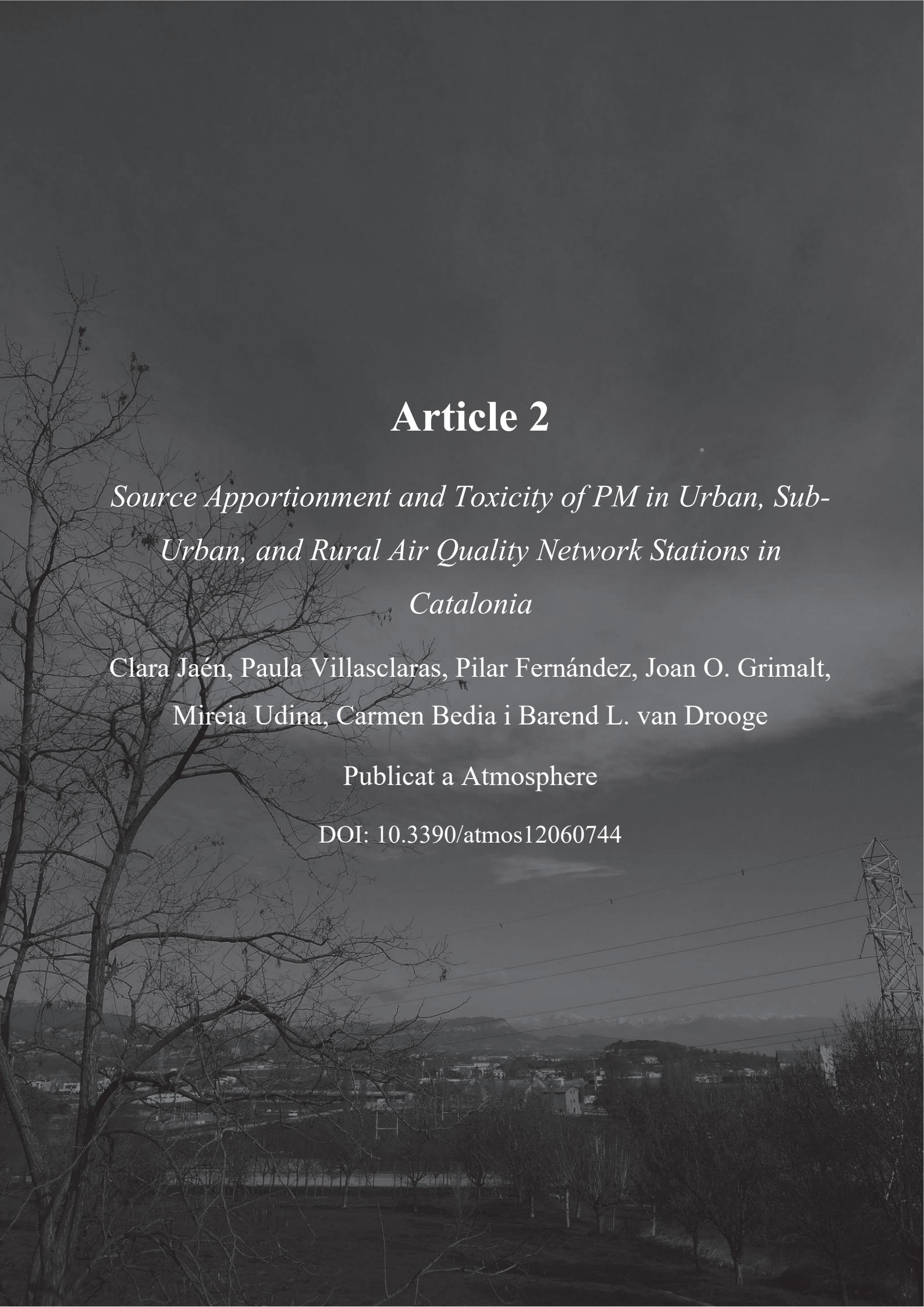


Figure S3. Benzo[a]pyrene concentrations in punch samples from PM_{2.5} filters collected in Manlleu (semi-rural site in Spain). Triangles are GC-Orbitrap-MS measurements and black dots are measurements done by the regional authorities (Generalitat de Catalunya).



Article 2

Source Apportionment and Toxicity of PM in Urban, Sub-Urban, and Rural Air Quality Network Stations in Catalonia

Clara Jaén, Paula Villasclaras, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt, Mireia Udina, Carmen Bedia i Barend L. van Drooge

Publicat a Atmosphere

DOI: [10.3390/atmos12060744](https://doi.org/10.3390/atmos12060744)



Article

Source Apportionment and Toxicity of PM in Urban, Sub-Urban, and Rural Air Quality Network Stations in Catalonia

Clara Jaén ¹, Paula Villasclaras ¹, Pilar Fernández ¹, Joan O. Grimalt ¹, Mireia Udina ², Carmen Bedia ¹ and Barend L. van Drooge ^{1,*}

- ¹ Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), c/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain; clara.jaen@idaea.csic.es (C.J.); pvillaca27@alumnes.ub.edu (P.V.); pilar.fernandez@idaea.csic.es (P.F.); joan.grimalt@idaea.csic.es (J.O.G.); carmen.bedia@idaea.csic.es (C.B.)
² Department of Applied Physics—Meteorology, University of Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain; mudina@meteo.ub.edu
 * Correspondence: barend.vandrooge@idaea.csic.es



Citation: Jaén, C.; Villasclaras, P.; Fernández, P.; Grimalt, J.O.; Udina, M.; Bedia, C.; van Drooge, B.L. Source Apportionment and Toxicity of PM in Urban, Sub-Urban, and Rural Air Quality Network Stations in Catalonia. *Atmosphere* **2021**, *12*, 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>

Academic Editors: Célia Alves, Helena Oliveira and Nilmara Oliveira Alves Brito

Received: 30 April 2021

Accepted: 6 June 2021

Published: 9 June 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Air quality indicators, i.e., PM₁₀, NO₂, O₃, benzo[a]pyrene, and several organic tracer compounds were evaluated in an urban traffic station, a sub-urban background station, and a rural background station of the air quality network in Catalonia (Spain) from summer to winter 2019. The main sources that contribute to the organic aerosol and PM toxicity were determined. Traffic-related air pollution dominated the air quality in the urban traffic station, while biomass burning in winter and secondary organic aerosol (SOA) in summer impact the air quality in the sub-urban and rural background stations. Health risk assessment for chronic exposure over the past decade, using WHO air quality standards, showed that NO₂, PM₁₀ and benzo[a]pyrene from traffic emissions pose an unacceptable risk to the human population in the urban traffic station. PM₁₀ and benzo[a]pyrene from biomass burning were unacceptably high in the sub-urban and rural background stations. Toxicity tests of the PM extracts with epithelial lung cells showed higher toxicity in wintertime samples in the sub-urban and rural stations, compared to the urban traffic station. These results require different mitigation strategies for urban and rural sites in order to improve the air quality. In urban areas, traffic emissions are still dominating the air quality, despite improvements in the last years, and may directly be responsible for part of the SOA and O₃ levels in sub-urban and rural areas. In these later areas, air pollution from local biomass burning emissions are dominating the air quality, essentially in the colder period of the year.

Keywords: particulate matter; organic aerosol; toxicity; source apportionment; health risk assessment

1. Introduction

Air pollution is a global threat to ecosystems and affects human health, even at short-term exposure [1,2]. Therefore, there is a growing demand to improve the air quality [3–5]. In Europe, the European Commission supports the Member States in taking appropriate actions and monitoring air quality standards that are established in the current Ambient Air Quality Directive 2008/50/EC and fourth daughter Directive 2004/107/EC for a range of pollutants including particulate matter (PM₁₀; aerosols with an aerodynamic diameter less than 10 µm), nitrogen dioxide (NO₂), ozone (O₃), and benzo[a]pyrene. These directives provide the current framework for the control of ambient air pollution in the EU. Effective action to reduce air pollution and its impacts requires a good understanding of sources, atmospheric transport, and transformation mechanisms, and the effects of these atmospheric pollutants on humans and ecosystems [2]. Pending issues are the contributions of biomass emissions to PM₁₀ and benzo[a]pyrene in the atmosphere, as well as the formation of secondary aerosols and their influence on PM and their toxicity [3].

Organic aerosol (OA) constitutes a highly variable fraction of PM. Understanding of the different chemical, physical, and toxicological properties of its components is important for applying effective mitigation strategies. OA can be directly emitted by primary sources (Primary Organic Aerosol, POA) or originated by oxidation and condensation of Volatile Organic Compounds (VOCs) leading to Secondary Organic Aerosol (SOA) formation [6]. Primary organic sources in urban areas are related to combustion, cooking, industrial activities, soil and road dust, among others, while biomass burning and soil dust particles are dominant in rural areas [7–9]. The presence of oxidants in the atmosphere such as O_3 , NO_x , and hydroxyl radicals interacts with primary emitted organics in complex reactions to form oxygenated products, such as dicarboxylic acids [10–12]. The oxygenated organic fraction in atmospheric PM can range from 20 to 90%, evidencing the need of understanding the role of the processes involved in SOA formation [13].

The presence of VOCs and oxidants in the atmosphere is related to the occurrence and origin of high O_3 concentration. O_3 peak concentrations in combination with PM events in summer have been related to the geographical situation in the Western Mediterranean Basin due to its abrupt orography and potential emission sources for VOCs in the urbanized and industrialized coastal areas, and forested areas [14–16]. The synoptic meteorological conditions in the area is commonly characterized by weak horizontal atmosphere pressure (anticyclone) in combination with an active sea–mountain breeze system. This leads to a recirculation of air pollutants and to an accumulation of PM and O_3 in the regional atmosphere, especially in mountain valleys [9,17–21].

Molecular organic tracer compound can be used to identify the presence and magnitude of POA and SOA contributions to PM [8,9,22–27]. These compounds can include Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and quinones from incomplete combustion of organic matter, hopanes from motorized vehicles emissions, and anhydrosugars, such as levoglucosan, galactosan, and mannosan, from biomass burning. On the other hand, 2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid are SOA tracers of isoprene oxidation, while cis-pinonic acid, pinic acid, 3-hydroxyglutaric acid, and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) are SOA tracers of α -pinene oxidation.

In this study, these molecular organic tracer compounds have been analyzed in PM_{10} samples from three distinctive air quality monitoring stations in 2019. These sites were an urban traffic station (Barcelona), a sub-urban background station (Manlleu), and a rural background station (Bellver de Cerdanya). The selection of the sites was based on the different geographical characteristics and presence of potential source emissions that often leads to exceedance of air quality standards. Five sampling days were selected in these three sites according to PM_{10} filter sample availability and the contrasting air quality, and meteorological conditions. The selected samples allow an assessment of the similarities and differences in OA concentration and source contributions in the three stations by using the data set of the molecular organic tracer compounds. Although these compounds normally only present a small fraction of the OA mass, the relatively small number of tracer compounds can be used in chemometric methods with the aim to reconstruct the emission sources and processes that contribute to OA. There are different source apportionment techniques that can be applied to the data of chemical compounds, such as Chemical Mass Balance (CMB), Principle Component Analysis (PCA), or Positive Matrix Factorization (PMF). CMB uses emission source profiles of the compounds, and is unable to identify unknown sources or processes. PCA uses orthogonal constraints, and the environmental interpretation of the results is not straightforward. On the other hand, PMF uses constraints that are more natural to interpret, such as non-negativity and uncertainty estimations in a non-linear distribution and source profile. In the present study, the Multivariate Curve Resolution—Alternating Least Square (MCR-ALS) method was applied [28–30]. MCR-ALS uses alternating least square optimization under non-negativity constraints that produces better source/process profiles than PCA, and has shown to give results that are equivalent to PMF [31,32]. The MCR-ALS method was successfully used in previous studies with air quality indicators [33], and is a powerful tool for the source apportionment analysis

of the OA [9,22]. Health risk for chronic exposure to these atmospheres was evaluated with the WHO air quality standards for PM₁₀, NO₂, O₃, and benzo[a]pyrene, in relation to annual mean concentrations in the stations. Toxicity tests of the PM₁₀ filter extracts were performed on epithelial lung cell line A549. The information obtained in this study can be useful for mitigation strategies to improve the air quality, and also in other areas.

2. Materials and Methods

2.1. Studied Air Quality Stations and PM10 Sample Selection

The studied sites (Figure 1) are air quality monitoring stations that are included in the Network of Surveillance and Prevention of Air Pollution (XVPCA) of Generalitat de Catalunya in collaboration with the Public Health Agency of Barcelona. Figure 2a–d shows the yearly mean concentrations of PM₁₀, NO₂, O₃, and benzo[a]pyrene in the studied stations since 2011. The sampling station in Barcelona (Eixample; 41.38532° N; 2.15380° E; 26 masl) is a traffic site that is located in a densely populated neighborhood (35.000 inhab./km²) with about 6.000 motorized vehicles/km². This station registers the highest concentrations of air quality indicators for NO₂, PM₁₀, and benzo[a]pyrene in the city (Figure 2a–d). The sampling station in Manlleu (42.00331° N; 2.28730° E; 460 masl) is a sub-urban background site that is located next to the regional hospital. The town is moderately populated (1.230 inhab./km²) and situated in an extended plain valley with agricultural fields and life stock farms. The plain valley is surrounded by middle-altitude mountains and connected by river valleys (Congost and Ter) to the plains of Barcelona and Vallès in the south, and Girona in the east. This station registers one of the highest concentrations of O₃ and benzo[a]pyrene on the Iberian Peninsula and southern Europe (Figure 2a–d). The sampling station of Bellver de Cerdanya (42.36828° N; 1.77680° E; 1060 masl) is a rural background site that is located next to the local primary school. This small town (2.000 inhabitants) is situated in a wide mountain valley in the Pyrenees and is surrounded by mountains that are almost 3000 m high. This station registers high concentrations of O₃ and benzo[a]pyrene, but low concentrations of NO₂ (Figure 2a–d).



Figure 1. Geographical location of the XVPCA stations in Catalonia (Spain).

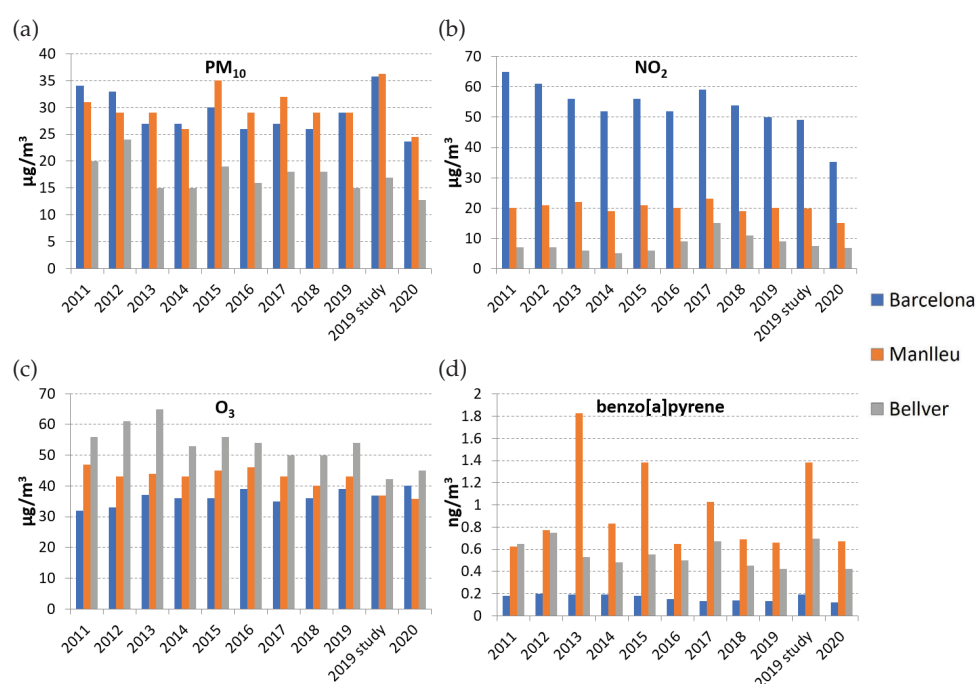


Figure 2. Mean concentrations of (a) PM₁₀, (b) NO₂, (c) O₃, and (d) benzo[a]pyrene in the air quality monitoring stations of Barcelona (Eixample), Manlleu, and Bellver de Cerdanya run by the regional authorities. The mean concentrations of the fifteen samples that were studied for source apportionment are indicated by “2019 study”.

Figure 3a shows the mean 24-h concentrations of the air quality indicators, PM₁₀, NO₂, and O₃, for the period from August to December 2019 in the three studied stations. These mean concentrations were based on hourly data. There were only a few hours that data were missing, and these missing data points were assumed to be the average of the last and next known data point. This simple method provides good results in data sets with few missing random data points [34]. In the present study, these data were used to select the days from which collected PM₁₀ filters were to be analyzed on organic molecular tracer compounds and PM toxicity (Figure 3b). To select these days, Multivariate Curve Resolution—Alternating Least Square (MCR-ALS) analysis was applied on the augmented data matrix of the PM₁₀, NO₂, and O₃ concentrations in the three stations. This method decomposes the data matrix into the product of two matrices containing the information of the resolved components that is similar to Principle Component Analysis (PCA). In contrast to PCA, the factors found with MCR-ALS are not orthogonal and the imposition of constraints, such as non-negativity via alternating least squares algorithm, gives a solution with a physically meaningful interpretation [28–30]. MCR-ALS is based on a bilinear decomposition of the original data set. In matrix form, it is expressed as $D(I \times J) = U(I \times N)V^T (N \times J) + E(I \times J)$, where D is the original data array, with I rows (days) and J columns (air quality indicators); U is the matrix of scores of dimensions $I \times N$, where N is the reduced number of components; V^T is the matrix of loadings with dimensions $N \times J$; and E is the matrix of residuals not modeled by the N components. The augmented data matrix was imported into MATLAB for subsequent calculations [28]. The MCR-ALS analysis resolved two components that explained 97% of the variance in the data. The first component had higher loadings of PM₁₀ and NO₂, while the second component had high O₃ loadings (Figure A1). For the selection of the days from these results, the following criteria were applied: (1) High PM₁₀ and NO₂ concentrations in the three stations, (2) high O₃ concentrations in the three stations, and (3) low PM₁₀ in the three stations. To select the sample days for criteria 1 and 2 from the two resolved components, the cut-off for the score values was set at 5.6 (Figure A2). The anti-correlation between

the component score values was used to distinguish the third criteria, with overall low PM_{10} , between these cut-off score values (Figure A2). This resulted in 55 days that could be divided over the three groups. However, the days that PM_{10} filter samples were collected simultaneously in all the three stations were very limited. This was the case in five of these days; 2nd of August (02/08; group 2); 16th of November (16/11; group 3); 20th of November (20/11; group 1); 18th of December (18/12; group 1); 22nd of December (22/12; group 2) (Figure 3b).

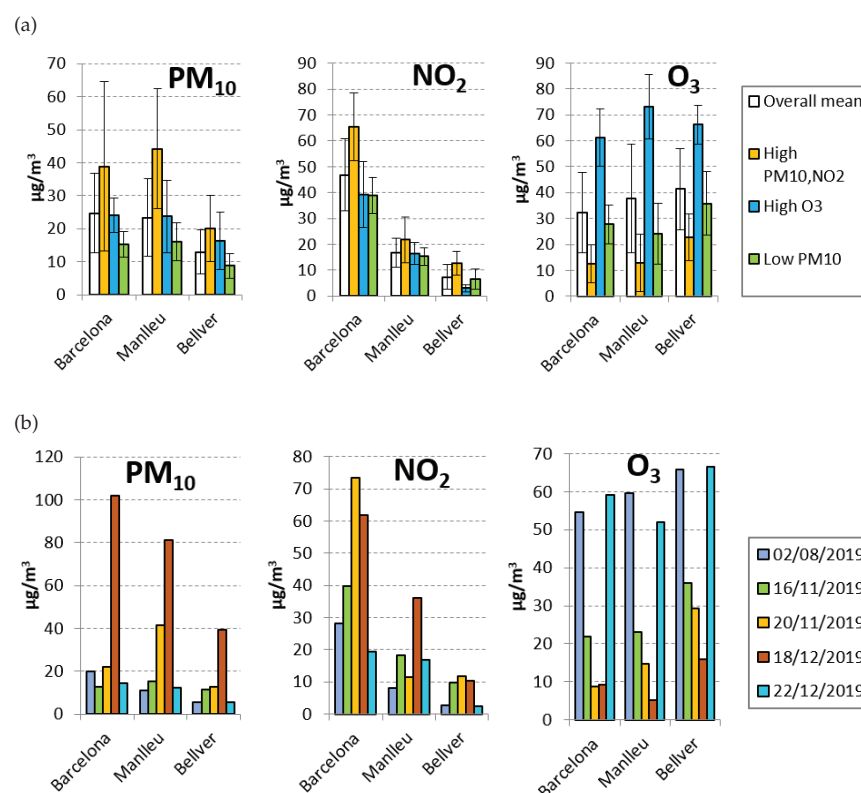


Figure 3. (a) Mean 24-h concentrations (and standard deviation) of PM_{10} , NO_2 , and O_3 of the samples that were resolved in the MCR-ALS analysis into 3 groups of different criteria: (1) high PM_{10} , NO_2 concentrations in the tree stations; (2) high O_3 concentrations in the three stations; (3) low PM_{10} in the three stations. (b) Mean 24-h concentrations of PM_{10} , NO_2 , and O_3 of the 5 days that were selected for organic tracer analysis and toxicity tests of the PM_{10} filter sample.

2.2. Air Mass Back-Trajectories

The air mass back-trajectories of the five days were calculated at 100 m, 500 m, and 1000 m a.g.l. for the three stations with the NOAA HYSPLIT model [35,36]. The meteorological model fields that were used to compute the trajectories were simulated with the fully compressible non-hydrostatic Weather Research and Forecasting model (WRF-ARW) version 3.5 [37] coupled in the ARAMIS air quality modeling system [21] with a resolution of $3 \text{ km} \times 3 \text{ km}$. Vertical coordinates, grid type, configuration domains, boundary conditions, and model physics configuration are described in more detail elsewhere [21,38]. The WRF-ARW model also provides data of the planetary boundary layer height (PBLH), which helps to characterize the air pollution dispersion conditions. Furthermore, to consider larger-scale advections, 72 h backward trajectories were computed at 100 m and 500 m with the online version of HYSPLIT with the gridded meteorological data from NCEP Global Forecast System (GFS) archive with a resolution of $0.25^\circ \times 0.25^\circ$. In addition, synoptic meteorological patterns of the selected days were analyzed with the Climate Forecast System Reanalysis (CFSR) model with a resolution of 0.5° [39].

2.3. Organic Molecular Tracer Analysis

Organic molecular tracer compounds were analyzed in the fifteen selected PM₁₀ filters (five from each station). These compounds consisted of levoglucosan, mannosan, and galactosan as indicators of biomass burning emissions; dicarboxylic acids and polyols of SOA formation (including SOA products from isoprene and α -pinene oxidation), and hopanes of traffic emissions. Moreover, thirteen PAH compounds, including benzo[a]pyrene, as well as three quinones (oxygenated PAHs), were analyzed in these samples to calculate toxic equivalent quotients of the PAHs and to determine the relative composition of the isomers that can be related to source emissions [23,40,41]. One quarter of the PM₁₀ filters were spiked with deuterated PAHs, levoglucosan-D7 and succinic acid-D4, and extracted in a solvent mixture of methanol : dichloromethane (3×10 mL (1:1 v/v)) by ultra-sonication. Extracts were filtered and concentrated by roto-evaporation and with a gentle stream of nitrogen to a final volume of 0.5 mL. An aliquot of 25 μ L was evaporated to dryness and treated with 25 μ L BSTFA + 10 μ L pyridine to obtain the trimethylsilyl-derivatives (TMS) of the polar compounds (saccharides and acids), prior to their analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The remaining extract was extracted with 2×0.5 mL of n-hexane and concentrated under a gentle stream of nitrogen to 25 μ L for the analysis of PAHs and hopanes by GC-MS. This method is described in more detail elsewhere [9,42].

2.4. Source Apportionment of Organic Aerosol

In the present study, the normalized data matrix containing organic tracer compounds in the different samples was subjected to MCR-ALS under non-negativity constraint, resulting in the resolution of several components, each one represented by two profiles that described, on one hand, their contribution to the different samples (score values), and on the other hand, their organic tracer compounds profiles (loadings) [28–30]. MCR-ALS has previously been applied successfully for the source apportionment of organic aerosol in urban and rural atmospheres [9,22].

2.5. PM Toxicity

In order to study PM toxicity, the epithelial lung cell line A549 was obtained from the American Type Culture Collection (ATCC CCL-185) and cultured using Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) with Ultraglutamine (BE12-604F/U1, Lonza, Basel, Switzerland) supplemented with 10% of fetal bovine serum (10270-106, Gibco, Thermo Fisher, Waltham, United States). Cells were cultured in 75 cm² polystyrene vented flasks, and incubated at 37 °C in a humidified incubator set at 5% CO₂, and passaged every 3–4 days.

The filter extracts that were used to expose A549 cultures, were obtained from a 1/8 fraction of each PM₁₀ filter (corresponding to 90 m³ of filtered air). In addition to the 15 filter samples, 1 blank filter was used and subjected to the same extraction procedure. Each piece of filter was cut in small pieces and submerged in 4 mL of supplemented DMEM (the same used for cell culture) in a 15 mL plastic tube. Tubes were vortexed for 1 min and then sonicated in a bath for 15 min. The extraction media were then transferred to clean tubes, and 2 mL of supplemented DMEM were added to the filter tube to repeat the procedure and increase the recovery of pollutants from the filter. The extracts were sonicated together for 15 additional minutes to disaggregate the potential particles released from the filter. Tubes were centrifuged at 15,000 rpm for 10 min, and supernatants were recovered in new tubes. These supernatants were sterilized under UV-radiation for 1 h prior to the cell culture exposure.

To prepare the viability assays, A549 cells were seeded in flat-bottomed 96-well plates (Nunc) at 0.1 million cells/mL. After 24 h, cells were attached to the plates and they were ready to be treated with the 15 samples and blank extracts. Each well was filled with 100 μ L of media. The high exposure dose consisted in 100 μ L of the previously obtained extraction media (this dose was considered 15 m³ eq. air/mL). The other six decreasing concentrations

were prepared by sequential 1:2 dilutions. Control cells were incubated with supplemented DMEM without any sample extract. Each condition was assayed in triplicate. Culture plates were then incubated for 72 h at standard conditions. After this time, the resazurin cell viability assay was performed (CellTiter-Blue, Promega) following the manufacturer indications. After 4 h of additional incubation in the presence of resazurin reagent, cell plates were read in a fluorescence microplate reader (Infinite M Plex, Tecan) at 560/590 nm excitation/emission wavelengths. IC50 calculations and curves were performed using GraphPad Prism 8 using the non-linear regression variable slope model.

3. Results and Discussion

3.1. Atmospheric Conditions

The synoptic conditions on 02/08 were characterized by anticyclonic conditions with small pressure gradients, which favored breeze circulations in the area. On 16/11, a 500 hPa trough in the Iberian Peninsula gave a situation of atmospheric instability. On 20/11, small pressure gradients at surface and 500 hPa resulted in stagnant air conditions. On 18/12, high surface pressures on the Iberian Peninsula also created stagnant conditions in the studied area and an African dust outbreak at high levels occurred due to a low pressure in the north of Africa. On 22/12, a strong pressure gradients gave strong western winds in all southern Europe. In this situation, strong Föhn wind affected the studied area, favoring the mixing of air from the free troposphere. All these synoptic conditions are in agreement with the long-scale and short-scale trajectories of the sample days as well as the meteorological conditions in the stations (Table 1).

The lowest wind speeds were on 02/08, 18/12, and 20/11, the days with stagnant meteorological conditions, as previously described. The strongest winds were on 22/12, when some hourly-mean winds exceeded 10 m/s. For this last day, standard deviation in wind direction and wind speed was relatively small, indicating strong westerlies during all day (Table 1).

Table 1. Long scale advections of the studied days and daily average of modeled 10 m Wind Speed (WS) and Wind Direction (WD) with the Standard Deviation (sd).

Day	Long-Scale Advection	Barcelona		Manlleu		Bellver	
		WD (sd) (Degrees)	WS (sd) (m/s)	WD (sd) (Degrees)	WS (sd) (m/s)	WD (sd) (Degrees)	WS (sd) (m/s)
2/8	Weak Atlantic— Gulf of Lyon	244 (79)	2 (1)	61 (60)	2 (1)	278 (47)	3 (1)
16/11	Atlantic	314 (46)	6 (3)	214 (37)	3 (2)	254 (39)	3 (2)
20/11	Continental	316 (37)	2 (1)	202 (8)	5 (2)	242 (21)	3 (2)
18/12	African	336 (27)	3 (1)	178 (88)	1 (1)	311 (61)	2 (1)
22/12	Strong Atlantic	269 (11)	9 (2)	240 (11)	8 (2)	269 (14)	11 (3)

PBLH data obtained from WRF-ARW model confirmed the atmospheric conditions expressed by the synoptic meteorological patterns. Figure 4 shows the PBLH profiles for the Manlleu station, which is representative of the studied region. The highest PBLH were reached in summer (02/08) when radiation and convective activity are stronger followed by 22/12 when the strong winds favored turbulence and the growing of the mixing layer. For this last day, PBLH was also high at night-time due to the strong wind. Lower mixing layer heights were modeled for 16/11 when Atlantic advection was weaker. On the other hand, the lowest mixing layer were observed on 20/11 and 18/12 when stagnant atmospheric conditions were dominant.

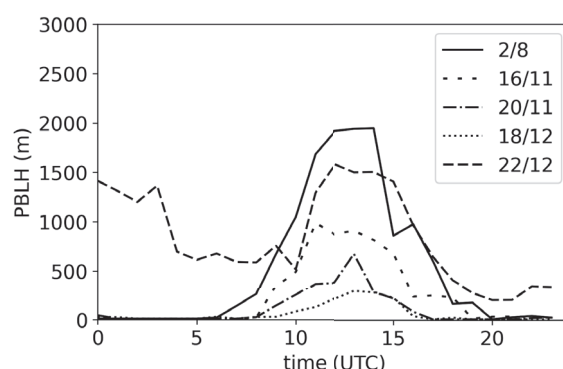


Figure 4. Modeled PBLH profiles in Manlleu for all the studied days.

3.2. Air Quality Indicators and Organic Molecular Tracer Concentrations

The annual mean concentrations of the air quality indicators (Figure 2a–d) in the three sites fluctuate among years but there is no clear up-going or down-going trend. Nevertheless, in 2020 the PM₁₀ and NO₂ mean concentrations were lower in the urban and sub-urban station due to the COVID-19-related lockdown (March to May) and consequential traffic reduction [43] while benzo[a]pyrene did not present significant changes. On the other hand, O₃ mean concentrations decreased in the rural and sub-urban stations and increased in the urban one, probably as a result of the distinct ozone precursors regimes [44,45]. Despite small inter-annual changes over the past decade, important concentration fluctuations occurred among the selected days in this study (Figure 3b). In fact, the selection of these days was based on these (intra-annual) variations, in order to obtain an insight on the composition of organic molecular tracer compounds and the toxicity of PM₁₀ in these stations. Table 2 shows the concentration of the air quality indicators and the organic molecular tracer compounds in the PM₁₀ samples, while Figure 5 shows representative air-mass back-trajectories for each station and sample day. The trajectories were associated with the hourly PM₁₀ concentrations that were registered in the station (Figure 5).

On day 02/08, the overall 24-h mean O₃ concentrations were high (>60 µg/m³). The acids and polyols that are related to biogenic SOA formation from isoprene and α -pinene oxidation (3HGA, MBTCA, 2MGA, 2MT1, 2MT2) were ten times higher on this day compared to the other days, in all the three stations. The highest biogenic SOA concentrations were observed in the rural background station Bellver de Cerdanya (Pyrenees), coinciding with the presence of large extensions of forests and vegetation in the area. This summer day showed overall low anhydro-saccharide concentrations (biomass burning tracers), as well as the lowest hopane (traffic tracer) concentrations. Nevertheless, the hopane concentrations were always higher in the urban traffic station of Barcelona than those observed in any of the studied days in Bellver de Cerdanya. This trend was also observed in the NO₂ concentration, which is also an indicator for traffic emissions. In fact, a Pearson-correlation test of the hopane concentrations with the NO₂ concentrations showed very strong correlations ($R^2 = 0.8$; $p < 0.01$). For 02/08, a coastal advection is observed in almost all trajectories (Figure 5a), which is usual in summer. These local breeze conditions contribute to background ozone and circulation of pollutants, which might enhance the aging of organic pollutants [46]. Moreover, many trajectories in Bellver and Manlleu passed through Barcelona in the previous hours, via the Congost river valley (in case of Manlleu) and the Llobregat river valley (in case of Bellver). The trajectories were following the inland breeze circulations, which may transport ozone precursors to the inland stations.

Table 2. Concentration of PM₁₀, NO₂, and O₃ in µg/m³ and the analyzed organic compounds for all samples in ng/m³.

	BCN					Manlleu					Bellver				
	02/08/2019	16/11/2019	20/11/2019	18/12/2019	22/12/2019	02/08/2019	16/11/2019	20/11/2019	18/12/2019	22/12/2019	02/08/2019	16/11/2019	20/11/2019	18/12/2019	22/12/2019
PM ₁₀	28	13	22	102	14	31	15	42	81	12	16	11	13	39	6
NO ₂	51	40	74	62	19	16	18	12	36	17	3	10	12	10	2
O ₃	85	22	9	9	59	90	23	15	5	52	63	36	29	16	67
succinic_acid (SA; <i>m/z</i> 247)	5.15	3.07	5.27	9.98	2.72	6.72	2.80	6.81	9.62	2.65	15.48	12.83	13.48	15.80	16.41
glutaric_acid (GLU; <i>m/z</i> 261)	1.44	0.51	0.93	4.31	1.50	1.17	0.56	2.23	3.71	0.52	1.89	3.08	3.33	5.50	2.77
azelaic_acid (AZA; <i>m/z</i> 317)	6.36	3.92	14.06	8.90	3.27	6.14	4.88	13.75	15.46	2.00	6.69	11.13	12.20	24.39	6.25
phthalic_acid (PHA; <i>m/z</i> 295)	1.68	1.20	3.63	9.47	15.88	3.39	2.22	10.68	10.67	0.51	2.48	4.33	4.41	8.02	2.23
cis pinonic_acid (CPA; <i>m/z</i> 171)	0.53	1.27	1.84	3.22	2.20	0.61	1.51	1.21	0.57	0.47	0.84	2.81	2.70	3.85	2.53
malic acid (MA; <i>m/z</i> 233)	8.19	0.90	2.80	1.69	1.90	39.11	5.09	6.86	3.11	0.63	47.06	2.58	2.62	2.28	2.11
3-hydroxyglutaric (HGA; <i>m/z</i> 249)	5.05	1.49	2.13	0.44	0.69	11.82	0.85	3.27	2.10	0.29	24.58	1.31	1.56	1.04	0.68
3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA; <i>m/z</i> 405)	5.11	0.63	0.47	0.11	1.29	13.51	1.00	1.74	0.56	0.07	13.63	0.15	0.46	0.25	0.16
2-methylglyceric_acid (MGA; <i>m/z</i> 219)	24.45	0.30	0.72	2.18	0.62	26.05	0.92	1.58	1.04	0.27	51.62	1.24	1.76	1.97	1.14
2-methylthreitol (2MT1; <i>m/z</i> 219)	3.75	0.28	1.04	1.79	0.21	2.77	0.70	2.01	0.61	0.08	20.27	2.90	2.19	7.97	1.10
2-methylerythritol (2MT2; <i>m/z</i> 219)	12.44	0.53	2.29	6.50	0.61	15.72	2.17	3.16	2.04	0.12	101	4.40	3.07	7.60	2.15
galactosan (GAL; <i>m/z</i> 217)	0.17	6.41	5.76	10.89	1.29	0.32	29.28	92.9	161	1.62	1.06	46.26	49.00	78.9	6.00
mannosan (MAN; <i>m/z</i> 204)	0.37	7.75	8.15	12.12	1.18	0.58	29.03	99.3	343	6.91	7.10	85.3	97.7	117	17.99
levoglucosan (LEV; <i>m/z</i> 204)	5.52	74.4	91.8	135	17.14	5.90	400	1384	4978	96.9	36.90	829	963	1168	290
17a(H)21β(H)-29-norhopane (norHOP; <i>m/z</i> 191)	0.091	0.173	0.527	0.460	0.137	0.021	0.028	0.175	0.181	0.009	0.008	0.025	0.048	0.065	0.011
17a(H)21β(H)-hopane (HOP; <i>m/z</i> 191)	0.232	0.230	0.533	0.556	0.124	0.038	0.030	0.179	0.150	0.010	0.012	0.031	0.051	0.056	0.012
benzo[a]fluorenone (BAF; <i>m/z</i> 230)	0.028	0.045	0.065	0.069	0.023	0.008	0.041	0.164	0.377	0.014	0.004	0.075	0.075	0.114	0.013
benzo[b]fluorenone (BBF; <i>m/z</i> 230)	0.011	0.048	0.066	0.060	0.015	0.005	0.064	0.316	0.765	0.017	0.009	0.174	0.147	0.290	0.024
benzanthrone (BA; <i>m/z</i> 230)	0.014	0.051	0.087	0.077	0.018	0.008	0.155	0.712	1.536	0.034	0.005	0.405	0.336	0.487	0.056
benz[a]anthracene (BAA; <i>m/z</i> 228)	0.04	0.07	0.25	0.22	0.05	0.02	0.16	1.46	1.48	0.04	0.01	0.39	0.38	0.59	0.05
chrysene + triphenylene (C + T; <i>m/z</i> 228)	0.06	0.15	0.36	0.41	0.08	0.06	0.28	1.94	3.00	0.07	0.02	0.59	0.49	1.01	0.09
benzo[b + j]fluoranthene (BBJFL; <i>m/z</i> 252)	0.08	0.22	0.67	0.60	0.05	0.05	0.61	5.94	6.37	0.06	0.02	1.87	1.47	3.69	0.14
benzo[k]fluoranthene (BKFL; <i>m/z</i> 252)	0.03	0.09	0.24	0.18	0.05	0.02	0.18	1.84	1.83	0.03	0.01	0.58	0.49	1.17	0.05
benzo[e]pyrene (BEP; <i>m/z</i> 252)	0.14	0.19	0.53	0.40	0.11	0.06	0.34	3.01	3.53	0.05	0.03	0.95	0.77	1.42	0.13
benzo[a]pyrene (BAP; <i>m/z</i> 252)	0.06	0.11	0.40	0.33	0.04	0.04	0.25	3.35	3.24	0.03	0.01	0.97	0.82	1.60	0.08
indeno[123cd]pyrene (IP; <i>m/z</i> 276)	0.05	0.15	0.35	0.31	0.05	0.04	0.41	2.33	2.49	0.07	0.02	1.00	0.65	1.13	0.14
dibenzo[ah]anthracene (DAA; <i>m/z</i> 278)	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.09	0.62	0.62	0.02	0.01	0.13	0.13	0.27	0.03
benzo[ghi]perylene (BGP; <i>m/z</i> 276)	0.11	0.27	0.65	0.73	0.10	0.05	0.52	3.86	4.09	0.09	0.03	1.16	0.92	1.60	0.18
ΣPAH	0.6	1.3	3.5	3.2	0.6	0.3	2.8	24.4	26.7	0.5	0.2	7.7	6.1	12.5	0.9
BAP/(BAP + BEP)	0.29	0.38	0.43	0.45	0.25	0.42	0.43	0.53	0.48	0.42	0.34	0.50	0.51	0.53	0.38
IP/(IP + BGP)	0.31	0.35	0.35	0.30	0.34	0.47	0.44	0.38	0.38	0.42	0.45	0.46	0.42	0.41	0.44
TEQ_PAH	0.2	0.3	0.8	0.7	0.1	0.1	0.9	8.0	8.0	0.1	0.0	2.1	1.9	3.8	0.3

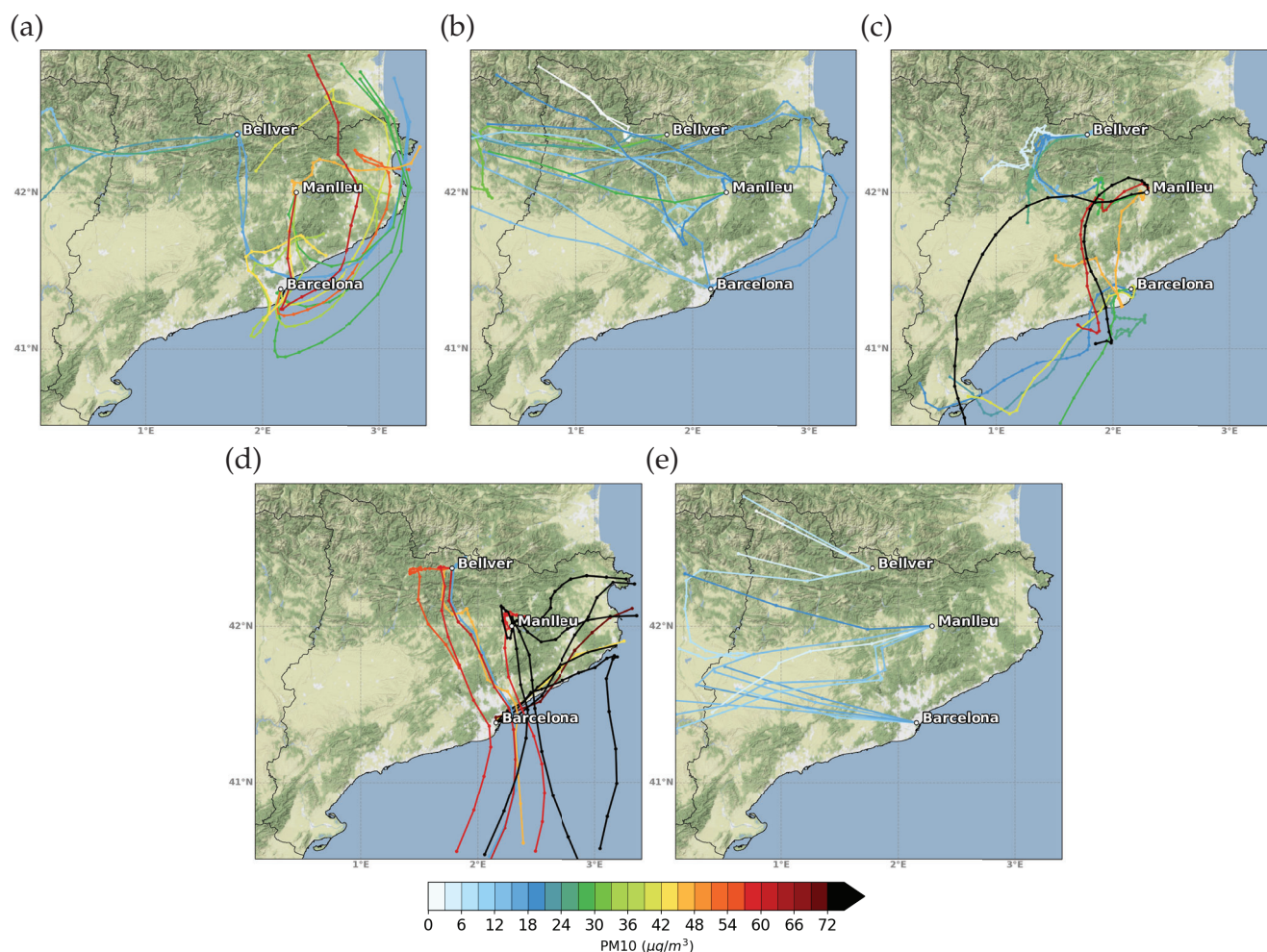


Figure 5. Representative hourly air-mass backward trajectories at 100 m related with PM₁₀ concentrations automatically measured at the station the hour of arrival. (a) 02/08/2019, (b) 16/11/2019, (c) 20/11/2019, (d) 18/12/2019, and (e) 22/12/2019.

On day 16/11, the overall PM₁₀ concentrations were low ($<15 \mu\text{g}/\text{m}^3$). The hopane traffic tracer concentrations were similarly low as in the former summer day. Notwithstanding, the urban traffic station in Barcelona showed almost ten times higher levels than in the sub-urban station of Manlleu and the rural background station of Bellver de Cerdanya. On the other hand, these two background stations showed about ten times higher biomass burning tracer concentrations than the urban traffic site. The biogenic SOA tracer compounds (acids and polyols) were about ten times lower than in summer. Regarding the associated air-mass trajectories (Figure 5b), a clear Atlantic air-mass origin was observed with some coastline contributions for the urban station of Barcelona (but also with Atlantic origin). These kind of Atlantic advections are usually related with good air quality conditions [47,48] since cleaner air arrives from non-industrialized areas, although local emissions influence the stations.

On day 20/11, the PM₁₀ concentrations were high in the urban traffic (Barcelona; $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and sub-urban (Manlleu; $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stations, but low in the rural background station ($13 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Traffic related tracers, NO₂ and hopanes, were also high in Barcelona, but low NO₂ concentration was found in Manlleu. On the other hand, the biomass tracer concentration was high in Manlleu (levoglucosan = $1400 \text{ ng}/\text{m}^3$). The rural background

station in Bellver de Cerdanya was also dominated by biomass burning, but the PM₁₀ concentrations were low. For the particular case of Bellver de Cerdanya, low PM₁₀ were probably related to local circulation of air masses in the nearby mountain valleys, as observed in the 24 h trajectories (Figure 5c). Conversely, most of the trajectories for Barcelona came from the south coast of the territory. In Manlleu, trajectories were divided by those recirculating in the Llobregat valley and those coming from the south-west of Catalonia. These source areas host several industries that can impact the air quality [49] and may influence the stations of Barcelona and Manlleu in combination with local emissions.

On day 18/12, the PM₁₀ concentrations were high in the three stations (five times higher than 20/11), and NO₂ was high in the urban traffic Barcelona and the sub-urban Manlleu stations (similar to 20/11), but O₃ was low in the three sites (<16 µg/m³). On these days, the biomass burning tracer concentrations were the highest observed in Manlleu (levoglucosan = 5000 ng/m³), in Bellver (levoglucosan = 1200 ng/m³), and in Barcelona (levoglucosan = 135 ng/m³). The hopane traffic tracer concentrations in the stations were similar to those of day 20/11. The high PM₁₀ concentrations observed on this day were related to Saharan dust intrusion. This was confirmed by HYSPLIT trajectories that showed an origin of the air masses in the north of Africa. This dust was transported from the south towards Bellver de Cerdanya and Manlleu, or following the coastline for Barcelona (Figure 5d). Furthermore, a low PBLH was observed on this day, and this restricted vertical dispersion resulted in high PM₁₀ concentrations throughout the day.

On day 22/12, the PM₁₀ and NO₂ concentrations were low (<16 µg/m³ and <19 µg/m³, respectively), and high O₃ concentrations were high in the three stations (>50 µg/m³). The concentrations of the organic tracer compounds were low in all stations, although the biomass burning tracer concentrations were still dominating the aerosol composition in Manlleu and Bellver de Cerdanya. This day was characterized by North Atlantic advection with strong Föhn winds, that resulted in a mixing of local air and air from the free troposphere that contained low particle concentrations but high O₃ levels [50–52]. The trajectory pattern was very similar to that of 16/11 but related with stronger winds since air-mass was transported from the east coast of Canada in 72 h. These winds contributed to vertical mixing resulting in a high PBLH (for winter conditions) in all stations.

These results show that the urban traffic station is dominated by traffic emissions, as expected and in agreement with former studies [22,24]. In addition, all stations have a high contribution of biogenic SOA and O₃ in summer as was previously described for a rural background site in the region [53]. The sub-urban and rural stations have a high contribution of biomass burning emissions in colder periods that could be related to elevated PM₁₀ concentrations and benzo[a]pyrene concentrations, which is in agreement with results from former studies in similar sites [9,54].

3.3. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Quinones (Oxygenated PAHs)

Traffic emissions and biomass burning emissions from domestic heating and vegetative waste removal in agriculture are potential sources for atmospheric PAHs and quinones [9,40,55]. In order to study the influence of these potential emission sources, the concentrations and relative composition of the individual PAHs were determined in the PM₁₀ filter samples (Table 2). On days 16/11, 20/11, and 18/12, the benzo[a]pyrene (BAP) concentrations were also analyzed by the regional authorities and a one-to-one comparison between the results showed strong correlations ($R^2 = 0.98$; $p < 0.01$) with acceptable errors (RSD% < 17%). In the present study, four to six-fused ring PAHs, among them BAP, were detected in all the analyzed samples, and the Toxic Equivalent Quotients (TEQ-PAH) were calculated by using the Toxic Equivalent Factors from Nisbet and LaGoy [41]. Oxygenated PAHs, i.e., benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, and benzathrone, were also detected in all samples. Benzathrone was the dominating compound, followed by benzo[a]fluorenone. The concentrations of the individual PAH compounds were highly correlated ($R^2 > 0.96$; $p < 0.01$) despite important concentration variations among sample days and stations.

In the urban traffic station of Barcelona, the Σ PAH ranged between 0.6 ng/m³ and 3.5 ng/m³; in the sub-urban background station of Manlleu between 0.3 ng/m³ and 26.7 ng/m³; and in the rural background station of Bellver between 0.5 ng/m³ and 12.5 ng/m³. The lowest Σ PAH and TEQ-PAH concentrations were observed in the summer sample of 02/08 and the winter sample of 22/12, both characterized by high O₃ concentrations. Nevertheless, the summer sample was influenced by weak North Atlantic advective conditions, and recirculation of regional air pollution in the absence of biomass burning (low biomass burning tracer concentrations). The winter sample was characterized by strong North Atlantic advective conditions and mixing of local air with clean air from the free troposphere. On the other hand, the sampling days with high PM₁₀ concentrations in Barcelona and Manlleu (20/11 & 18/12), were also the days with the highest Σ PAH concentrations in both stations (3.5 ng/m³ in Barcelona and 26.7 ng/m³ in Manlleu). TEQ-PAH and quinones concentrations were also high on these days in the two stations, but ten times higher in Manlleu than Barcelona. The high levels of PAH, TEQ-BAP, and quinones could be consequence of the prevailing stagnant weather conditions with low PBLH during these days, as observed in the past [56], and this is also the reason for the elevated PM₁₀, PAH, and quinones concentrations in Bellver on sampling day 18/12. Notwithstanding, the urban traffic station was dominated by traffic emissions from fossil fuel combustion (high NO₂ and hopane concentrations), while the other stations were dominated by biomass burning emissions (high biomass burning tracer concentrations).

In the past, the ratios of PAH isomers have been used to distinguish between sources, despite inter-source emission rate variations, gas–particle partitioning, and photo-chemically degradation of PAHs in the ambient air [40,57]. Particle bounded PAHs are less susceptible to post-emission influences [57], so the isomeric PAH ratios of BAP/(BAP + BEP) and IP/(IP + BGP) may offer an insight to source emissions. These ratios are higher in biomass burning emissions than in vehicle fossil fuel emissions, due to the different combustion conditions (e.g., temperature, humidity, and availability of oxygen) as well as type of fuel (e.g., gasoline, diesel, and type of wood) [8,58]. The ratios in the urban traffic station in Barcelona were 0.36 ± 0.09 for BAP/(BAP + BEP), while they were 0.45 ± 0.05 and 0.45 ± 0.09 in the sub-urban background station in Manlleu and the rural background station in Bellver, respectively. Ratios of IP/(IP + BGP) were 0.33 ± 0.02 in the traffic station, and 0.42 ± 0.04 and 0.44 ± 0.02 in the sub-urban and rural background stations. These findings indicate that traffic emissions have larger influence on the PM₁₀ bounded PAHs in Barcelona, while biomass burning emissions dominate in Manlleu and Bellver. Nevertheless, the isomeric PAH ratios can not be used as stand-alone source indicators for atmospheric PAHs. The apportionment of PAH should be combined at least with a proper source apportionment analysis, such as the Multivariate Curve Resolution—Alternating Least Square (MCR-ALS) method or the Positive Matrix Factorization (PMF) method. Moreover, such analysis includes the possibility to quantify the contributions of sources and SOA processes to the organic aerosol.

3.4. Source Apportionment of Organic Aerosol and PAHs

For the source apportionment of the organic aerosol (OA), as well as the contributions of the emission sources to particle bounded PAHs, the MCR-ALS method was applied on the augmented database that contained 25 organic tracer compounds and 15 samples. Again, MCR-ALS is based on a bilinear decomposition of the original data set. In matrix form, it is expressed as $D(I \times J) = U(I \times N)V^T (N \times J) + E(I \times J)$, where D is the original data array, with I rows (samples) and J columns (compounds); U is the matrix of scores of dimensions $I \times N$, where N is the reduced number of components; V^T is the matrix of loadings with dimensions $N \times J$; and E is the matrix of residuals not modeled by the N components. The MCR-ALS method decomposes the data matrix using an alternating least squares algorithm under non-negativity constraint [28–30].

Four clear components were obtained that explained 95% of the variation in the database (Figure 6a–d). The first component was the Traffic OA (Figure 6a), and it contained

91% of the detected hopanes in the samples, linking this component to traffic emissions. 20% of the detected PAHs were presented in this component, showing that traffic emission is not a dominating source for PAHs. Furthermore, this urban component contained 28% of the dicarboxylic acids (SA, GLA, and AZA) and phthalic acid (PHA). In the past, these acids have been observed in urban traffic sites of densely populated areas and related to SOA from traffic emissions, but also other activities, such as food cooking [22]. The second component was the biomass burning OA (BBOA; Figure 6b), and it contained 85% of the biomass burning tracer compounds, 75% of the PAH and quinones, and less than 10% of the other tracer compounds, showing that biomass burning emission is an important source for toxic PAHs. The third and fourth components were clearly SOA related. The Bio SOA (Figure 6c) component contained 87% of the isoprene and α -pinene oxidation products, and some other aged SOA compounds, such as SA (29%). The other SOA component (Figure 6d) contained the majority of dicarboxylic acids (SA, GLA, and AZA (40%)), but also CPA (60%), which is a first generation oxidation product from α -pinene.

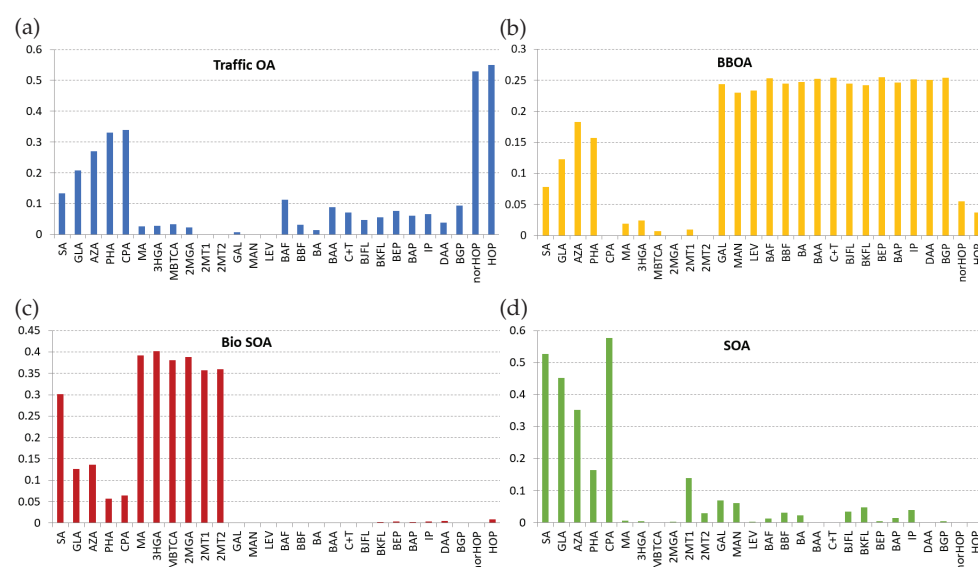


Figure 6. Loadings of the organic tracer compounds in the (a) Traffic OA; (b) BBOA; (c) Bio SOA; (d) SOA components, obtained after MCR-ALS analysis.

Figure 7a–c shows the average contribution of the four components to OA in Barcelona (Figure 7a), Manlleu (Figure 7b), and Bellver (Figure 7c), while the individual score values of the components in the analyzed PM₁₀ samples are given in Figure 7d. The figures show that the OA in the traffic station of Barcelona was dominated by traffic emissions (70%). The OA in the sub-urban background station of Manlleu was dominated by biomass burning emission (67%), and the OA in the rural background station of Bellver was dominated by SOA (47%). The Traffic OA score values strongly correlated with the mean NO₂ concentrations of the studied days ($R^2 = 0.7$; $p < 0.01$), pointing to hopanes as a good indicator for Traffic OA. The summer samples (02/08) are dominated by bio SOA in all stations. The high O₃ concentrations in summer may be related to elevated bio SOA concentrations, but there was only one summer sample to check this relationship. Further, 22/12 was the other sample day with high O₃ concentration, although this was the result of mixing of local air and air from the free troposphere. The Bio SOA was not high on this day. Bio SOA is probably mainly related to warmer summer months when the biogenic VOCs concentrations are also elevated, as it was observed in previous studies [9,16]. The samples of days 20/11 and 18/12, which were characterized by stagnant weather conditions, showed the highest score values for the local primary emission sources (i.e., traffic in Barcelona, and biomass burning in Manlleu and Bellver). In former studies, the sum of the score values of the OA components was correlated with organic carbon (OC) concentration [22], but OC

concentrations were not available in the present study to confirm this result. On the hand, the sum of scores showed a moderate correlations with PM_{10} ($R^2 = 0.3$; $p < 0.05$). However, a lack of a stronger correlation with PM_{10} was due to the contribution of inorganic material, such as the influenced by Saharan dust intrusion on 18/12. Accordingly, PM_{10} events due to Saharan dust intrusion do not necessarily lead to proportionally higher OC and organic molecular tracer concentrations, which is in agreement with previous observations in the urban area of Barcelona [59]. In the present study, the dust intrusion on 18/12 resulted in very high PM_{10} concentrations, which was only partially reflected by the higher OA score values on that day in the stations (Figure 7d).

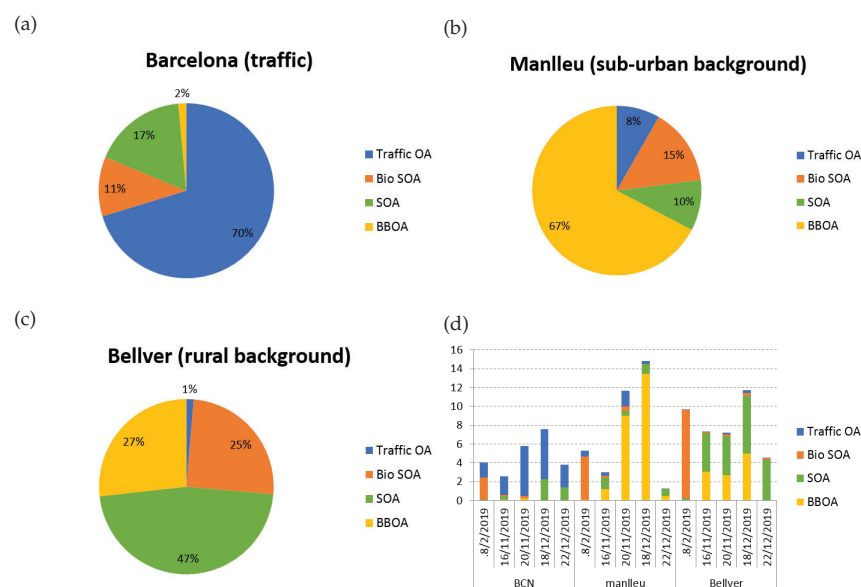


Figure 7. Contributions (a–c) and score values (d) of the four components obtained after MCR-ALS analysis.

3.5. PM Toxicity

The toxic effect of PM extracts was studied with lung epithelial cell lines A549 by detecting the cell viability in 24 h after exposure to different concentrations of the PM_{10} extracts (expressed as m^3 of equivalent air volumes/mL) relative to the control (Figure 8). The results evidenced the strongest decrease of the cell viability, and thus higher toxic effects, in the PM_{10} extracts from the sub-urban (Manlleu) and rural background (Bellver) stations of 20/11 and 18/12. These samples exhibited IC_{50} values lower than $10 m^3 eq.air/mL$, and the Manlleu samples were slightly more toxic than the Bellver samples, with IC_{50} s of 7.7 and $4.3 m^3 eq.air/mL$, respectively, for 20/11 and 18/12 in Manlleu, compared to 9.6 and $6.3 m^3 eq.air/mL$ in Bellver. These days also exhibited stagnant atmospheric conditions and low PBLH. Generally, cells exposed to PM_{10} extracts of the urban traffic station of Barcelona were more viable than those exposed to PM_{10} extracts from Manlleu and Bellver de Cerdanya. An exception was observed for the 22/12 samples, in which the Barcelona extracts exhibited relatively higher cytotoxicity, with an IC_{50} equal to $19.1 m^3 eq.air/mL$. PM_{10} samples of 02/08 and 16/11 presented also low cytotoxicity. In 02/08, Manlleu samples induced more cell mortality than Bellver and Barcelona ($IC_{50} = 14.4 m^3 eq.air/mL$), while Manlleu and Bellver samples collected on 16/11 presented similar cytotoxicity (IC_{50} s of 17.5 and $15.7 m^3 eq.air/mL$, respectively).

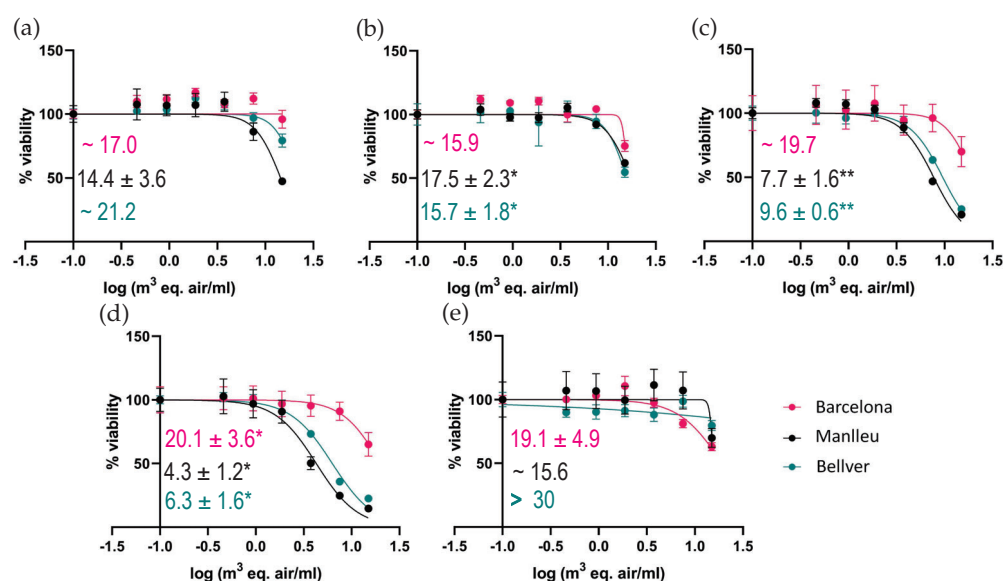


Figure 8. Toxicity curves and IC₅₀ values (in m³ eq./mL) for each day and station. ~ indicates approximate results, very wide IC₅₀ slopes. * indicates slope fitting parameter $R^2 > 0.96$. ** indicates slope fitting parameter $R^2 > 0.99$ (a) 02/08/2019, (b) 16/11/2019, (c) 20/11/2019, (d) 18/12/2019, (e) 22/12/2019.

After the inspection of the four MCR-ALS components loadings and the cytotoxicity results, some relationships can be observed, such as the one between the biomass burning OA score values and IC₅₀ ($R^2 = 0.6$; $p < 0.01$). Indeed, the most toxic samples from the sub-urban station (Manlleu: 20/11 and 18/12) were also those with the highest amounts of OA, mainly from biomass burning, and the highest concentrations of PAHs and quinones, followed by the samples from the rural background station (Bellver) on the same days. PAHs, TEQ-PAH, and quinone concentrations showed substantial correlations with IC₅₀ ($R^2 > 0.5$; $p < 0.01$) in the analyzed samples. Other compound concentrations that correlated with IC₅₀ were levoglucosan, mannosan, galactosan ($R^2 > 0.4$; $p < 0.01$), and azealic acid ($R^2 = 0.3$; $p < 0.05$), as the only compounds that could be linked to SOA. This suggests that the presence of compounds related to biomass burning emissions were responsible for triggering molecular mechanisms leading to lung cell death. This may be caused by PAHs and quinones, which have been linked to the alteration of cell development and functions, and eventually to cell death in former studies [60] as well as by other elemental content that have not been analyzed in this study [61]. The rural background (Bellver) samples of 20/11 and 18/12 also contained considerable amounts of SOA. The direct involvement of these compounds in cell death observed in these samples is doubtful in the present study since the 22/12 sample, whose composition is almost all SOA, has no toxic effect to cells. Further, the summer sample of 2/8 that was dominated by biogenic SOA showed very low toxic effects in all stations. However, in the urban traffic station (Barcelona), the most toxic samples (18–12 and 22/12) were those that had a significant contribution of SOA combined with traffic related emission. One possibility is that the combination of SOA and combustion emissions results in a synergistic behavior that enhances the intrinsic toxicity of both aerosols types [62,63]. The toxicity of the PM extracts obtained in this study is very relevant, since the IC₅₀ equivalent air volumes between 4.4 m³ and 30 m³ are within the range of the daily respiration volumes in humans. The results show the high sensitivity of the cytotoxicity test with the lung epithelial cell line A549. On the other hand, it shows that the current levels of air pollutants may provoke health effects in the population.

3.6. Health Impact of Air Pollution in Catalonia

In order to gain insight into the health impact of air pollution in Catalonia, the annual mean concentrations of PM₁₀, NO₂, O₃, and BAP (Figure 2a–d) were divided by the air quality standards of the World Health Organization (WHO). The WHO annual limit values are 20 µg/m³ for PM₁₀, 40 µg/m³ for NO₂, whereas O₃ has a daily 8-h mean limit value of 100 µg/m³. Regarding BAP, the WHO sets the acceptable risk value of BAP concentrations in PM₁₀ at 0.12 ng/m³ based on recent epidemiological studies. BAP and other PAHs have often been evaluated on their carcinogenic effect, although there is recent evidence that PAHs at lower concentrations have other effects as well, such as impact on cognitive development in children [64,65]. The WHO limit values are lower than those of the EU directives. In the present study, the health risk of air pollution was evaluated with the WHO values, since the stations are situated near hospitals and schools, which lead to a more realistic situation of their actual health impact than the evaluation with EU standards. Moreover, the three selected stations often show high levels of air quality indicators. So, an acceptable air quality in these stations will probably also lead to acceptable air quality in other areas, while the EU standards may underestimate real epidemiological impacts of air pollution. Ratios of the annual average concentrations of PM₁₀, NO₂, O₃ and BAP (Figure 2) by the WHO air quality standard values > 1 indicate that the population is exposed to unacceptable air pollution levels. For the calculation of the overall health risk, the square root of sum of the squares for each indicator ratio was used (Figure 9d).

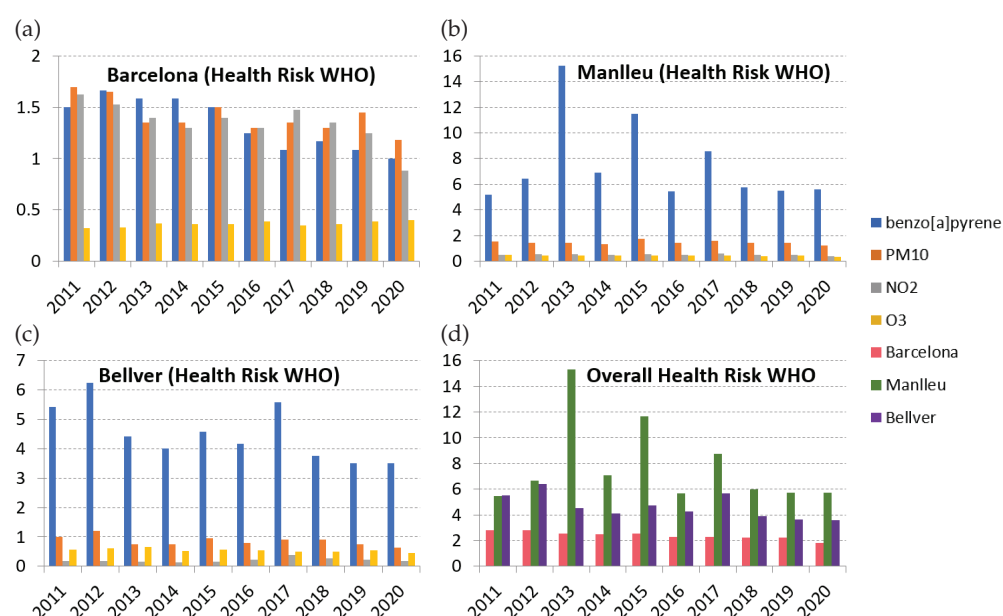


Figure 9. Health risk analysis of air quality in (a) Barcelona, (b) Manlleu, and (c) Bellver de Cerdanya based on the ratio of annual average PM₁₀, NO₂, O₃, and BAP concentrations versus the WHO air quality standards. Ratio > 1 is an unacceptable health risk. (d) Overall health risk is the square root of the sum of squares of the four air quality ratios in the three air quality network stations.

In the traffic station in Barcelona (Figure 9a), PM₁₀, NO₂, and BAP had an unacceptable health risk to its population. The overall health risk of air quality was >1, and the main emission source was traffic (Figure 7a). However, in 2020 NO₂ levels resulted in health risks <1 presumably due to the significant reduction of traffic in the city under severe COVID-19 lockdown during March and April [43]. In the sub-urban background station in Manlleu (Figure 9b), PM₁₀ and BAP had an unacceptable health risk to its population. The overall health risk to air pollution was also >1, which is mainly related to biomass burning emissions as observed in the source apportionment analysis (Figure 7b). In the rural background station of Bellver de Cerdanya (Figure 9c), BAP had an unacceptable

health risk to its population, while PM_{10} was >1 in 2011 and 2012, and <1 in the other years. The overall health risk of air pollution in Bellver was unacceptable, and was also related to biomass burning emissions according to the source apportionment analysis (Figure 7c).

The health risk evaluation for air pollution in these three stations showed that primary emission from human related activities, i.e., traffic emissions in Barcelona, and biomass burning emissions in the sub-urban and rural background, were responsible for the air pollution in these sites, which was exacerbated under temperature inversion conditions, and leading to toxic effects.

Gaseous O_3 concentrations were not considered as an important health risk to the population in the studied air quality stations, although it has been indicated as a risk factor in the areas of Manlleu and Cerdanya in previous studies [19,38]. O_3 can reach high concentrations during a few hours, especially in summer, however, its levels drop rapidly due to its reactivity, which in turn can imply the formation of SOA and enhance PM concentrations. Therefore, the maximum daily 8-h average may be more appropriate for use, instead of the annual 24-h average concentration, as we chose to do in this study. In fact, in 2019, the maximum daily 8-h WHO standard of $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ was exceeded on 66, 61, and 4 days in the air quality stations in Manlleu, Bellver de Cerdanya and Barcelona, respectively, while only 25 days are permitted in the air quality directive. The exceedance of 8-h O_3 concentrations was mainly occurring during summer, when also the highest bio SOA concentrations were measured. Both biogenic VOCs from these rural areas as well as anthropogenic VOCs and NO_2 from urban areas are involved in O_3 formation, so a reduction of the anthropogenic emissions can lead in turn to a reduction of the O_3 concentrations in sub-urban and rural background air. This may also have an effect on SOA formation in these areas.

A major limitation of the applied health risk assessment in the present study is the use of annual mean concentrations of the air quality indicators. First of all, a year needs to pass in order to obtain the levels of these indicators, so the evaluation is always retrospective. Second, the use of mean values is useful to evaluate chronic exposure, but it does not take into account the short-term effects of air pollution during peak events exposure [1,2]. Third, the results of this study and former ones have shown that the chemical PM composition is highly variable in space and time. PM_{10} and BAP concentrations are influenced by multiple emission sources, such as traffic in urban areas and biomass burning in more rural areas, and atmospheric processes, such as secondary aerosol formation, as well as atmospheric conditions. Moreover, the levels of gaseous pollutants, i.e., NO_2 and O_3 , interact in these processes. The use of organic tracer compounds have shown to be useful to distinguish aerosols from primary emission sources as well as secondary aerosols, to an extent that some of them, such as levoglucosan and methylterols, show the presence of biomass burning organic aerosols and biogenic secondary organic aerosol, respectively. This information is helpful in order to understand elevated PM concentration in sub-urban and rural sites, where traffic and industrial emissions are less important. A clear improvement of the health risk assessment are obtained with models that predict the air quality, so that measurements can be taken to avoid or limit the air pollution exposure to humans and the environment. Different approaches exists to forecast the air quality, such as deterministic, statistical, or neural network models [21,66–68]. Generally, these models predict within an acceptable error the presence and levels of PM_{10} , NO_2 , and O_3 . Nevertheless, in the case of the studied area of Catalonia, the forecast models [21,68] were less accurate for PM_{10} , and often underestimated the measured values, due to a lack of information of SOA formation and biomass burning emissions, among other factors. The findings of the present study can be useful to improve these models and limit the health risk to air pollution exposure.

4. Conclusions

Air quality indicators, i.e., PM_{10} , NO_2 , O_3 and benzo[a]pyrene, have been evaluated in three geographically different sites in Catalonia (Spain); an urban traffic station in

Barcelona, a sub-urban background station in Manlleu, and a rural background station in Bellver de Cerdanya, over the past decade. Organic tracer compounds in PM₁₀ and toxicity were analyzed between summer and winter 2019 in selected samples from these stations under contrasting atmospheric conditions and air pollution load.

Health risk assessment for chronic exposure, using WHO air quality standards, showed that NO₂, PM₁₀ and benzo[a]pyrene from traffic emissions posed an unacceptable risk to the human population in the urban traffic site in Barcelona; PM₁₀ and benzo[a]pyrene from biomass burning were unacceptably high in the sub-urban site in Manlleu; and benzo[a]pyrene from biomass burning was unacceptably high in the rural background site of Bellver de Cerdanya. Although O₃ did not show unacceptable health risks for chronic exposure, on a short term eight-hour base, the O₃ concentration standard was exceeded >25 days in 2019 in Manlleu and Bellver de Cerdanya, indicating potentially acute health effects in the population of the sub-urban and rural areas for this contaminant. This approach was limited to chronic exposure and does not include short-term exposure to peak concentrations of air pollution that are often present in the studied area.

These results request different mitigation strategies for urban and rural sites in order to improve the air quality. In urban areas, traffic emissions are still the dominating factor that influence the air quality and may directly be responsible for part of the SOA and O₃ levels in sub-urban and rural areas. The sub-urban and rural areas cope with air pollution from local biomass burning emissions. Biomass burning in the studied sub-urban and rural sites was related to the presence of forests and agricultural fields. Moreover, biomass burning was also highly related to the period between October and March, due to permissions for open field fires in this period, as well as the use of wood for domestic heating in this period of cold weather. Despite its natural origin, incomplete combustion of biomass generates large quantities of toxic compounds. In the near future, regulations and vehicle replacement for lower emission devices will hopefully improve the air quality in sites that are affected by traffic emissions. On the other hand, biomass burning is a more complex issue to tackle when multiple small scale sources are involved, such as combustion installations for domestic heating and vegetative waste removal in open fires in agricultural fields. Notwithstanding, control systems for these types of sources, and regulation of combustion efficiencies of installations are necessary. This regulation should not involve only PM₁₀, but also PAH emissions, since PAH is a better risk indicator for combustion than PM₁₀. Representative toxicity tests in the present study and former ones [60,61] showed that biomass smoke affects the general cellular functions of organisms and can lead to cell death at relevant air volumes. The toxicity of primary emissions is relatively well-understood but there is a lack of information on the toxic effects of SOA. The present study showed that SOA does not contribute to PM toxicity compared to, for example, biomass burning. Nevertheless, recent studies showed that urban SOA induced moderate effects in exposure assays [62,63,69,70]. On the other hand, risk assessment studies are in agreement with the main results of the present study, showing that ambient air pollution from biomass burning in rural–sub-urban sites represents a higher risk to develop lung cancer in humans throughout their life than pollutants that were measured in modern cities, such as Barcelona, with traffic as a dominant emission source [71]. The results of the present study can be useful to improve models that forecast air pollution in the region and other areas, so that the exposure to air pollution in human and the environment can be avoided or limited.

Author Contributions: Conceptualization, B.L.v.D.; formal analysis, C.J., P.V., B.L.v.D. and C.B.; investigation, B.L.v.D.; data curation, C.J., P.V., M.U., C.B. and B.L.v.D.; writing—original draft preparation, C.J. and B.L.v.D.; writing—review and editing, all authors; supervision, B.L.v.D.; funding acquisition P.F., J.O.G. and C.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (INTEMPOL PGC2018-10228-B-I00) and the IDAEA-CSIC Centre of Excellence Severo Ochoa Project CEX2018-000794-S. C.J. also acknowledges financial support from the Spanish Ministry of Universities (FPU19/06826).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: Technical assistance from Roser Chaler and Alexandre Garcia is acknowledged. The authors thank the Public Health Agency of Barcelona and the Department of Territory and Sustainability of the Catalan Government for the supply of PM₁₀ samples and the valuable discussion and critical reading of the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A. Complementary Figures

This appendix provides complementary figures of the multi-Variant Regression Curve—Alternating Least Square (MCR-ALS) analysis applied for filter selection described in Section 2.1.

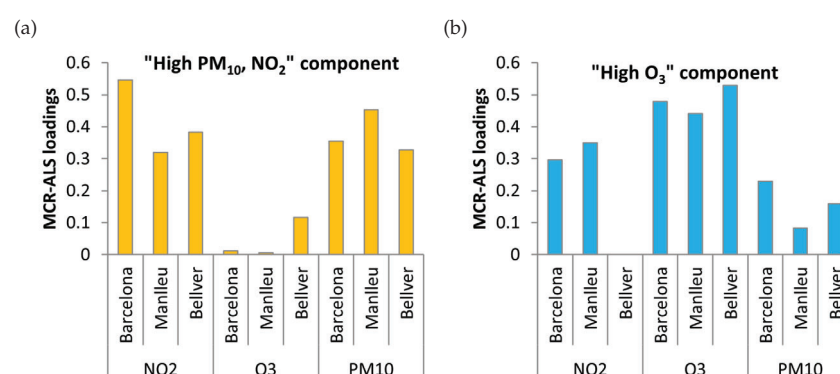


Figure A1. Loadings of the two components from the MCR-ALS analysis on the PM₁₀, NO₂, and O₃ data from Barcelona, Manlleu and Bellver de Cerdanya. (a) "High PM₁₀, NO₂" component. (b) "High O₃" component.

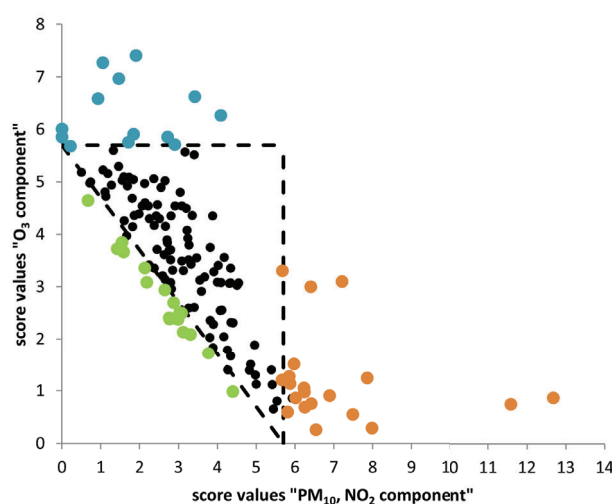


Figure A2. Score values of the two components from the MCR-ALS analysis on the PM₁₀, NO₂, and O₃ data from Barcelona, Manlleu and Bellver de Cerdanya between august and December 2019. The 5.6 cut-off value is indicated for the selection of days, for: (1) high PM₁₀ and NO₂ concentrations in the tree stations (Orange), (2) high O₃ concentrations in all three stations (Blue), and (3) low PM₁₀ in all three stations (Green).

References

- Janssen, N.; Fischer, P.; Marra, M.; Ameling, C.; Cassee, F. Short-term effects of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5–10} on daily mortality in the Netherlands. *Sci. Total Environ.* **2013**, *463*, 20–26.
- Masseran, N.; Safari, M.A.M. Intensity–duration–frequency approach for risk assessment of air pollution events. *J. Environ. Manag.* **2020**, *264*, 110429.
- EEA. Air Quality Standards. 2020. Available online: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-concentrations/air-quality-standards> (accessed on 3 March 2021).
- Global Health Observatory. Public Health and Environment [Online Database]. Available online: <https://www.who.int/data/gho/data/themes/public-health-and-environment/GHO/public-health-and-environment> (accessed on 25 February 2021).
- World Health Organization. Burden of Disease from Household Air Pollution for 2016. 2018. Available online: https://www.who.int/airpollution/data/HAP_BoD_results_May2018_final.pdf (accessed on 25 February 2021).
- Donahue, N.M.; Robinson, A.L.; Pandis, S.N. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 94–106.
- Pastor, R.P.; Salvador, P.; Alonso, S.G.; Alastuey, A.; Dos Santos, S.G.; Querol, X.; Artíñano, B. Characterization of organic aerosol at a rural site influenced by olive waste biomass burning. *Chemosphere* **2020**, *248*, 125896.
- Simoneit, B.R. Biomass burning—A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 129–162.
- Van Drooge, B.L.; Grimalt, J.O. Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 7735–7752.
- Ortega, A.; Day, D.; Cubison, M.; Brune, W.H.; Bon, D.; De Gouw, J.; Jimenez, J. Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 11551–11571.
- Choi, M.S.; Qiu, X.; Zhang, J.; Wang, S.; Li, X.; Sun, Y.; Chen, J.; Ying, Q. Study of Secondary Organic Aerosol Formation from Chlorine Radical-Initiated Oxidation of Volatile Organic Compounds in a Polluted Atmosphere Using a 3D Chemical Transport Model. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 13409–13418.
- Hallquist, M.; Wenger, J.C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N.; George, C.; Goldstein, A.; et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 5155–5236.
- Jimenez, J.L.; Canagaratna, M.; Donahue, N.; Prevot, A.; Zhang, Q.; Kroll, J.H.; DeCarlo, P.F.; Allan, J.D.; Coe, H.; Ng, N.; et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* **2009**, *326*, 1525–1529.
- Castell, N.; Stein, A.; Salvador, R.; Mantilla, E.; Millán, M. The impact of biogenic VOC emissions on photochemical ozone formation during a high ozone pollution episode in the Iberian Peninsula in the 2003 summer season. *Adv. Sci. Res.* **2008**, *2*, 9–15.
- Escudero, M.; Lozano, A.; Hierro, J.; del Valle, J.; Mantilla, E. Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmos. Environ.* **2014**, *99*, 322–332.
- Seco, R.; Peñuelas, J.; Filella, I.; Llusà, 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.* **2011**, *11*, 13161–13179.
- Largerion, Y.; Staquet, C. Persistent inversion dynamics and wintertime PM₁₀ air pollution in Alpine valleys. *Atmos. Environ.* **2016**, *135*, 92–108.
- Millan, M.M.; Mantilla, E.; Salvador, R.; Carratalá, A.; Sanz, M.J.; Alonso, L.; Gangoiti, G.; Navazo, M. Ozone cycles in the western Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *J. Appl. Meteorol.* **2000**, *39*, 487–508.
- Querol, X.; Gangoiti, G.; Mantilla, E.; Alastuey, A.; Minguillón, M.C.; Amato, F.; Reche, C.; Viana, M.; Moreno, T.; Karanasiou, A.; et al. Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 2817–2838.
- Rodríguez, S.; Querol, X.; Alastuey, A.; Mantilla, E. Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3101–3112.
- Soler, M.R.; Gamez, P.; Olid, M. Aramis a regional air quality model for air pollution management: Evaluation and validation. *Fis. Tierra* **2015**, *27*, 111–136.
- Alier, M.; Van Drooge, B.L.; Dall'Osto, M.; Querol, X.; Grimalt, J.O.; Tauler, R. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 10353–10371.
- Alves, C.A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2008**, *80*, 21–82.
- Alves, C.; Nunes, T.; Vicente, A.; Gonçalves, C.; Evtugina, M.; Marques, T.; Pio, C.; Bate-Epey, F. Speciation of organic compounds in aerosols from urban background sites in the winter season. *Atmos. Res.* **2014**, *150*, 57–68.
- Claeys, M.; Szmigielski, R.; Kourtchev, I.; Van der Veken, P.; Vermeylen, R.; Maenhaut, W.; Jaoui, M.; Kleindienst, T.E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J.H.; et al. Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1628–1634.
- 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.; et al. 3-methyl-1, 2, 3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, L24811.

27. Schauer, J.J.; Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 241–259.
28. Jaumot, J.; Gargallo, R.; de Juan, A.; Tauler, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2005**, *76*, 101–110.
29. Tauler, R.; Smilde, A.; Kowalski, B. Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution. *J. Chemom.* **1995**, *9*, 31–58.
30. Tauler, R. Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *30*, 133–146.
31. Stanimirova, I.; Tauler, R.; Walczak, B. A comparison of positive matrix factorization and the weighted multivariate curve resolution method. Application to environmental data. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 10102–10110.
32. Tauler, R.; Viana, M.; Querol, X.; Alastuey, A.; Flight, R.; Wentzell, P.; Hopke, P. Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 3989–3997.
33. Alier, M.; Felipe, M.; Hernández, I.; Tauler, R. Trilinearity and component interaction constraints in the multivariate curve resolution investigation of NO and O₃ pollution in Barcelona. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 2015–2029.
34. Masseran, N.; Razali, A.; Ibrahim, K.; Zaharim, A.; Sopian, K. Application of the single imputation method to estimate missing wind speed data in Malaysia. *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* **2013**, *6*, 1780–1784.
35. Stein, A.; Draxler, R.R.; Rolph, G.D.; Stunder, B.J.; Cohen, M.; Ngan, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2015**, *96*, 2059–2077.
36. Rolph, G.; Stein, A.; Stunder, B. Real-time environmental applications and display system: READY. *Environ. Model. Softw.* **2017**, *95*, 210–228.
37. Skamarock, W.C.; Klemp, J.; Dudhia, J.; Gill, D.; Barker, D.; Wang, W.; Powers, J. *A Description of the Advanced Research WRF Version 3*. NCAR Tech Notes-475+ STR; National Center for Atmospheric Research (NCAR): Boulder, CO, USA, 2008.
38. Jaén, C.; Udina, M.; Bech, J. Analysis of two heat wave driven ozone episodes in Barcelona and surrounding region: Meteorological and photochemical modeling. *Atmos. Environ.* **2021**, *246*, 118037.
39. Wetterzentrale. GFSR. Available online: <https://www.wetterzentrale.de> (accessed on 31 March 2021).
40. Galarneau, E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environ.* **2008**, *42*, 8139–8149.
41. Nisbet, I.C.; Lagoy, P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **1992**, *16*, 290–300.
42. Fontal, M.; Van Drooge, B.L.; López, J.F.; Fernández, P.; Grimalt, J.O. Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1404*, 28–38.
43. Prats, R.M.; van Drooge, B.L.; Fernández, P.; Grimalt, J.O. Changes in urban gas-phase persistent organic pollutants during the COVID-19 lockdown in Barcelona. *Front. Environ. Sci.* **2021**, *9*, 109.
44. Jiménez, P.; Baldasano, J.M. Ozone response to precursor controls in very complex terrains: Use of photochemical indicators to assess O₃-NO_x-VOC sensitivity in the northeastern Iberian Peninsula. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2004**, *109*, D20309.
45. Sillman, S.; Logan, J.A.; Wofsy, S.C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1990**, *95*, 1837–1851.
46. Gangoiti, G.; Millán, M.M.; Salvador, R.; Mantilla, E. Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6267–6276.
47. Querol, X.; Alastuey, A.; Rodríguez, S.; Viana, M.; Artínano, B.; Salvador, P.; Mantilla, E.; do Santos, S.G.; Patier, R.F.; de La Rosa, J.; et al. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Sci. Total Environ.* **2004**, *334*, 359–376.
48. García, M.Á.; Sánchez, M.L.; de Los Ríos, A.; Pérez, I.A.; Pardo, N.; Fernández-Duque, B. Analysis of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in an urban atmosphere in Northern Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2019**, *76*, 331–345.
49. Rovira, J.; Domingo, J.L.; Schuhmacher, M. Air quality, health impacts and burden of disease due to air pollution (PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂ and O₃): Application of AirQ+ model to the Camp de Tarragona County (Catalonia, Spain). *Sci. Environ.* **2020**, *703*, 135538.
50. Barry, R.G. *Mountain Weather and Climate*; Psychology Press: Hove, UK, 1992.
51. Rodríguez, S.; Van Dingenen, R.; Putaud, J.P.; Martins-Dos Santos, S.; Roselli, D. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy—Relationship to air quality monitoring. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6734–6746.
52. Van Drooge, B.L.; Ballesta, P.P. The influence of the North-Föhn on tracer organic compounds in ambient air PM₁₀ at a pre-alpine site in Northern Italy. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 2880–2887.
53. Cusack, M.; Perez, N.; Pey, J.; Alastuey, A.; Querol, X. Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: A 2.5 year study. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 5173–5187.
54. Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Sánchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Claeys, M.; Gelencsér, A.; Legrand, M.; Preunkert, S.; Pio, C. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2007**, *112*, D23S05.
55. Van Drooge, B.L. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural ambient air. In *Occurrence, Fate and Impact of Atmospheric Pollutants on Environmental and Human Health*; ACS Publications: Washington, DC, USA, 2013; pp. 59–82.

56. 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.* **2012**, *61*, 482–489.
57. Esteve, W.; Budzinski, H.; Villenave, E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 201–211.
58. Schauer, J.J.; Kleeman, M.J.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁–C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1169–1180.
59. Van Drooge, B.L.; Lopez, J.F.; Grimalt, J.O. 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.* **2012**, *19*, 4159–4167.
60. Mesquita, S.R.; Van Drooge, B.L.; Oliveira, E.; Grimalt, J.O.; Barata, C.; Vieira, N.; Guimarães, L.; Piña, B. Differential embryotoxicity of the organic pollutants in rural and urban air particles. *Environ. Pollut.* **2015**, *206*, 535–542.
61. Marchetti, S.; Longhin, E.; Bengalli, R.; Avino, P.; Stabile, L.; Buonanno, G.; Colombo, A.; Camatini, M.; Mantecchia, P. In vitro lung toxicity of indoor PM₁₀ from a stove fueled with different biomasses. *Sci. Total Environ.* **2019**, *649*, 1422–1433.
62. Chowdhury, P.H.; He, Q.; Lasitzka Male, T.; Brune, W.H.; Rudich, Y.; Pardo, M. Exposure of lung epithelial cells to photochemically aged secondary organic aerosol shows increased toxic effects. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2018**, *5*, 424–430.
63. Fushimi, A.; Nakajima, D.; Furuyama, A.; Suzuki, G.; Ito, T.; Sato, K.; Fujitani, Y.; Kondo, Y.; Yoshino, A.; Ramasamy, S.; et al. Source contributions to multiple toxic potentials of atmospheric organic aerosols. *Sci. Total Environ.* **2021**, *773*, 145614.
64. Alemany, S.; Vilor-Tejedor, N.; García-Esteban, R.; Bustamante, M.; Dadvand, P.; Esnaola, M.; Mortamais, M.; Forn, J.; Van Drooge, B.L.; Álvarez-Pedrerol, M.; et al. Traffic-Related Air Pollution, APOE ϵ 4 Status, and Neurodevelopmental Outcomes among School Children Enrolled in the BREATHE Project (Catalonia, Spain). *Environ. Health Perspect.* **2018**, *126*, 087001.
65. Mortamais, M.; Pujol, J.; Van Drooge, B.L.; Macià, D.; Martínez-Vilavella, G.; Reynes, C.; Sabatier, R.; Rivas, I.; Grimalt, J.; Forn, J.; et al. Effect of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on basal ganglia and attention-deficit hyperactivity disorder symptoms in primary school children. *Environ. Int.* **2017**, *105*, 12–19.
66. Caraka, R.E.; Chen, R.C.; Toharudin, T.; Pardamean, B.; Yasin, H.; Wu, S.H. Prediction of status particulate matter 2.5 using state Markov chain stochastic process and HYBRID VAR-NN-PSO. *IEEE Access* **2019**, *7*, 161654–161665.
67. Masseran, N.; Safari, M.A.M. Modeling the transition behaviors of PM₁₀ pollution index. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 1–15.
68. Pay, M.; Jiménez-Guerrero, P.; Jorba, O.; Basart, S.; Querol, X.; Pandolfi, M.; Baldasano, J. Spatio-temporal variability of concentrations and speciation of particulate matter across Spain in the CALIOPE modeling system. *Atmos. Environ.* **2012**, *46*, 376–396.
69. Rohr, A.C.; Wyzga, R.E. Attributing health effects to individual particulate matter constituents. *Atmos. Environ.* **2012**, *62*, 130–152.
70. Mesquita, S.R.; van Drooge, B.L.; Dall'Osto, M.; Grimalt, J.O.; Barata, C.; Vieira, N.; Guimarães, L.; Piña, B. Toxic potential of organic constituents of submicron particulate matter (PM₁) in an urban road site (Barcelona). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 15406–15415.
71. Pacitto, A.; Stabile, L.; Viana, M.; Scungio, M.; Reche, C.; Querol, X.; Alastuey, A.; Rivas, I.; Álvarez-Pedrerol, M.; Sunyer, J.; et al. Particle-related exposure, dose and lung cancer risk of primary school children in two European countries. *Sci. Total Environ.* **2018**, *616*, 720–729.

Article 3

*Oxidative processes of organic molecules in the
atmospheric residual layer enhancing the formation of
secondary aerosols*

Clara Jaén, Isabel Díez-Palet, Pilar Fernández, Esther Marco,
Belén Martí, Daniel Martínez-Villagrasa, Joan Cuxart, Joan O.
Grimalt, and Barend L. Van Drooge

Pendent de publicació



Oxidative processes of organic molecules in the atmospheric residual layer enhancing the formation of secondary aerosols

Clara Jaén^{1,2}, Isabel Díez-Palet^{1,2}, Pilar Fernández¹, Esther Marco³, Belén Martí³, Daniel Martínez-Villagrasa³, Joan Cuxart³, Joan O.Grimalt¹ and Barend L.van Drooge¹

¹Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Jordi-Girona, 18-26, Barcelona, 08034, Catalonia, Spain

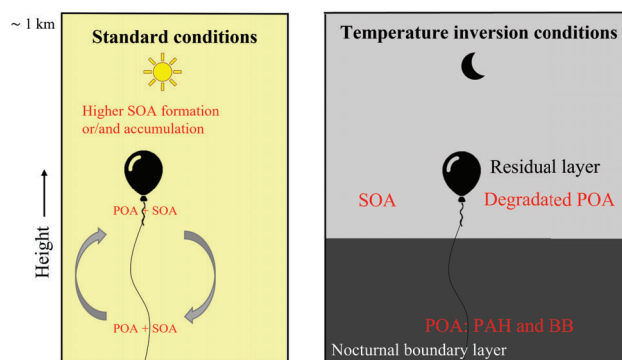
²Doctoral Programme in Analytical Chemistry and the Environment, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

³University of the Illes Balears. Cra de Valldemossa km 7.5, Palma, 07122, Balearic Islands, Spain

ABSTRACT

Distribution and transformation of organic aerosols in the lower troposphere observed from a ground-level perspective show dominance of combustion related aerosols in cold-season, while warm-seasons are dominated by secondary organic aerosols from biogenic origin. Here, tethered balloons were used to collect atmospheric particulate matter for the investigation of organic aerosols at height (200-400 m above ground level) under temperature inversion and standard atmospheric conditions in sub-urban, rural and industrial background areas in north-eastern Spain. Organic molecular compounds from biogenic and anthropogenic origin were simultaneously analysed in these samples and at ground level in 3-hours soundings in warm and cold periods. Primary organic aerosol markers from combustion sources, such as polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives, hopanes from traffic, and anhydro-saccharides from biomass burning, decreased drastically above the inversion, and were dominant in winter. Secondary organic aerosol (SOA) markers were uniformly distributed among the layers and occasionally higher above the inversion layer. SOA/precursor ratios are proposed to describe oxidation aerosol states at altitude under different atmospheric conditions, providing information on the SOA formation processes and fate of organic markers in the atmosphere. Oxidation and degradation of biogenic VOCs and PAHs was observed the first hundred meters of the troposphere changing the relative composition of the organic aerosols.

Graphical abstract:



Keywords:

- Organic aerosol
- Tethered balloons
- Vertical distribution
- Temperature inversion
- SOA formation

1 Introduction

Organic aerosol (OA) represents between 20 and 80 % of the total atmospheric particulate matter (PM) (Jimenez et al., 2009; Murphy et al., 2006; Putaud et al., 2004; Zhang et al., 2007). It has large impacts on climate as it can act as source of nucleating particles and decrease solar radiative forcing (Burrows et al., 2014; Wolf et al., 2020; G.

Zheng et al., 2020). OA chemicals, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and derivatives, are associated to oxidative stress and adverse health effects in humans, particularly in relation to respiratory and cardiovascular diseases and cancer (Daellenbach et al., 2020; Jo et al., 2023). Characterization of the chemical constituents of OA and its transformation products is essential for air quality and climate modelling. However, there are still many uncer-

tainties concerning formation and accumulation processes of OA, particularly for what concerns the secondary organic aerosol (SOA) due to its complex and dynamic composition (Ciarelli et al., 2017).

Given their association with specific emission sources, some organic compounds are used as molecular markers to quantify contributions of the primary organic aerosols (POA) to PM. Other compounds are products of specific SOA formation pathways that originate from the oxidation of volatile organic compounds (VOC) in presence of atmospheric oxidants such as nitrate (NO_3), ozone (O_3) or hydroxyl radicals (OH) (Atkinson, 2000; Hallquist et al., 2009; in 't Veld et al., 2024; Odum et al., 1996; Palm et al., 2018; Pfannerstill et al., 2024; Srivastava et al., 2022; Wu et al., 2020).

Many former studies at background sites have shown that emissions from combustion sources dominate organic aerosol in winter, significantly contributing to its associated toxicity. In contrast, during summer, these compounds are present at much lower concentrations (Daellenbach et al., 2020; Jaén, Villasclaras, et al., 2021; Villasclaras et al., 2022). However, organic aerosol in summer is primarily composed of biogenic and anthropogenic SOA species, which have also been linked to harmful effects (Chowdhury et al., 2018; Fushimi et al., 2021). Mid- and long-distance transport of aerosols and atmospheric oxidants can lead to SOA formation far from the primary emission sources, which is more active during summer (Du et al., 2022; Janssen et al., 2017; Shrivastava et al., 2019; Zhao et al., 2023). These processes highlight the necessity of experimental measurements to get more insight on SOA distribution and fate in the background atmosphere (Hodzic et al., 2020; J. Zheng et al., 2017). However, most molecular marker analysis has been done in aerosols that were collected at ground level.

It is clear that meteorological conditions have a very significant influence on POA accumulation as well as SOA formation and occurrence. In particular, under temperature inversions. Nevertheless, there are still large uncertainties regarding SOA formation and the recirculation of pollutants in the upper layers at molecular level that remain to be clarified. The present study combines novel sampling methodologies with multidimensional analysis of organic compounds in total suspended particles (TSP) at ground levels and at height during temperature inversions and standard atmospheric conditions. Light-weight pump samplers were used in tethered balloons over short sampling times to obtain high temporal resolution in day-night periods. The settings were background areas in the western Mediterranean Basin that are under influence of local emission sources as well as regional sources, including the metropolitan area of Barcelona.

2 Materials and Methods

2.1 Sampling sites

Six sampling campaigns were performed at three background sites of north-eastern Spain (Table 1). The suburban background site is located in the outskirts of small town in a 10 km-wide plain surrounded by hills (E-W; Figure S1) that is frequently affected by atmospheric temperature inversion conditions and high insolation periods. These conditions can lead to high PM_{10} and PAHs in winter and ozone in summer, which range among the highest O_3 concentrations registered in southern Europe (Canals-Angerri et al., 2024; Jaén, Udina, et al., 2021; Jaén, Villasclaras, et al., 2021). The rural background site is located within apple plantations outside a small town in an extended plain. The industrial background site is located in the periphery of the Barcelona metropolitan area, and near the Mediterranean Spanish highway (AP-7) and residential areas.

2.2 Low-volume vertical sampling

TSP was collected on 37 mm diameter quartz filters installed on a filter holder (SKC Inc, PA, USA) that was connected to an AirChek XR5000 Sample Pump (SKC Inc, PA, USA) at a flow rate of 4.5 L/min. Sampling was performed at heights up to 400 m above ground levels (agl) and at ground (Table S1).

Sampling at height (Figure S2) was performed by soundings using a 500 g meteorological balloon (The Weather Balloon Mfg. Co., Ltd., Japan) filled with helium and tethered by a 0.42 mm-diameter braided fishing line (Daiwa France S.A.S., Roubaix, France). The height was adjusted with an electric fishing reel Tanacon 1000 (Daiwa France S.A.S., Roubaix, France) attached to a 40 kg cement block. Several air pumps, one for TSP were placed in a box while Tygon type tubs were hanging outside the box with the correspondent sampling support (Figure S2). The box was situated 1 m below the balloon to avoid any contact. The exact position and height of the balloon were registered with a real time gps tracker (Spot Gen4, Globalstar, Ireland) while air temperature and relative humidity at both heights were registered with Tinytag Plus 2 data loggers (Gemini Data Loggers, Chichester, UK). The overall weight of the instrumentation at balloon level was 1.6 kg. Permissions for each balloon flight on the sites were obtained from ENAIRE and local authorities.

Soundings ($n = 37$) were performed for 3-hour periods that covered the whole day to study the vertical distribution under standard and inversion conditions (Table S1).

Site	Lat, Long	Altitude (m asl)	Season	Sampling period	T (°C)	RH (%)	Wind speed (m/s)	Solar irradiance (W/m ²)	Sounding altitudes (m agl)
sub-urban	41.9374 °N, 2.2421° E	486	Winter	15-17/03/2021	17.2 ± 7.9	51.7 ± 21.4	0.9 ± 0.4	422 ± 25	266 ± 124
			Summer	29/06- 01/07/2021	23.9 ± 5.6	68.8 ± 18.3	0.8 ± 0.7	316 ± 345	180 ± 37
			Winter	07-09/02/2022	7.8 ± 8.2	72.3 ± 24.3	0.5 ± 0.3	168 ± 215	258 ± 61
Rural	41.6175 °N, 0.8709 °E	247	Spring	11-21/05/2021	18.3 ± 6.5	53.6 ± 16.8	2.0 ± 1.2	345 ± 330	229 ± 26
			Summer	19-23/07/2021	29.8 ± 7.9	50.1 ± 19.6	0.9 ± 0.6	339 ± 327	143 ± 112
Industrial	41.5380 °N, 2.1999 °E	92	Winter	07-09/03/2022	6.0 ± 2.8	76.6 ± 10.2	0.5 ± 0.4	33 ± 51	243 ± 38

Table 1: Information of the 6 sampling campaigns included in this study. Temperature and relative humidity were measured in situ while wind speed and solar irradiance were obtained from the closest automatic meteorological station from the Meteorological Service of Catalonia (SMC).

2.3 Organic compound analysis

Instrumental analysis was performed by GC-MS and GC-Q exactive-MS Orbitrap after filter extraction with dichloromethane: methanol 1:1 (SM S.1, Jaén et al., 2023; van Drooge et al., 2023). Compound identification was performed based on mass spectra and chromatographic retention times. Analytical standards were employed when available. An internal calibration standard was also used to correct potential variations in sample handling and instrumental analysis. In all sampling campaigns, at least one field blank filter of each type was processed along the sample batch. The final concentrations were blank corrected. Instrumental limits of detection (LOD) and detection frequencies (DF) are described in Table S2. LOD were determined as the amount of analyte with a signal-to-noise ratio of 3. The concentrations below LOD were replaced with half of the LOD for data processing. Low volume analysis was validated with high-volume samples (SM S.2). Moreover, seasonal and spatial trends in ground-level concentrations are detailed in SM S.3 and S.4.

3 Results and discussion

3.1 Vertical distribution of OA markers

Organic molecular markers were sampled and quantified at ground level and height with the tethered balloon. Atmosphere temperature and relative humidity were measured. The variation of the potential temperature (θ) at both ground and balloon level across all soundings are shown in Figure S6. In most cases, the average potential temperature at balloon level was higher than at ground, indicating stable atmospheric conditions, hereafter referred to as temperature inversion conditions (stable; $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$; INV). Generally, temperature inversions were observed from late afternoon until early morning while daytime hours were under standard atmosphere (unstable; $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$; STD). These stages agree with the night-time formation of the temperature inversions due to radiative cooling of the earth's surface and subsequent atmospheric mixing when soil temperature

increases with solar radiation. The concentrations of the 42 compounds measured at balloon and ground levels are shown in Table 2 together with ozone, isoprene, α -pinene, and naphthalene. Decreasing Indexes (DI) were calculated from the normalized concentration differences between balloon and ground levels as indicated in equation 1:

$$DI_i = \frac{C_{\text{balloon},i} - C_{\text{ground},i}}{\left(\frac{\sum_{j=1}^n C_j}{n} \right)} \quad (1)$$

where n is the total number of samples ($n=74$) and i the specific sounding. Negative values indicate lower concentrations at balloon level than at height (Figure 1).

The higher concentrations at ground reflect that the sources of the examined compounds were located at the surface. This is the case of the polycyclic aromatic hydrocarbons and hopane which are related with traffic activity. The same is the case for levoglucosan that is originated by biomass burning. Likewise, isoprene and α -pinene that are emitted from vegetation also showed higher concentrations at ground. Moreover, in all these cases except isoprene, temperature inversion involved more negative DIs than under vertical mixing because of the isolation of the boundary layer from the residual layer. These inversion events were stronger and more abundant at night. Isoprene showed a different trend because it is mostly emitted by the vegetation during the day when most of the collected samples showed standard vertical mixing.

3.2 Distribution and formation of SOA

The concentrations of dicarboxylic acids, and other biogenic SOA compounds were similar or higher at balloon level than at ground (Figure 1). Under temperature inversion conditions, DIs for DCAs ranged from 0.2 to 0.7, while biogenic SOA compounds had a DI of 0.3. In contrast, under standard atmospheric conditions, their DIs were closer to 0, indicating homogeneous vertical distribution in the atmosphere, and, in some cases, their concentrations were even higher in the higher sampled altitude (Figure S7). This phenomenon could be attributed to the formation of

		Ground (n=37)			Balloon (n=37)			Avg DI	Avg DI
		Max	Min	Avg	Max	Min	Avg	INV θ	STD θ
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$						-	-
Gas phase	Ozone	102	0.3	35	154	42	83	1.1	0.4
	Isoprene	1	BLD	0.2	1	BLD	0.1	-0.3	-1.5
	α -pinene	2	BLD	0.4	0.5	BLD	0.1	-1.1	-0.8
	Naphtalene	1	BLD	0.1	0.1	BLD	0.02	-1.3	-0.9
		ng/m^3						-	-
Dicarboxylic acids	Phthalic acid	18	BLD	3	16	BLD	3	0.2	-0.5
	Succinic acid	48	BLD	19	95	5	25	0.3	0.1
	Azelaic acid	25	BLD	5	18	BLD	6	0.2	-0.3
	Glutaric acid	9	BLD	3	16	BLD	4	0.6	0.3
	Malic acid	215	BLD	13	523	BLD	24	0.7	-0.1
Isoprene SOA	2-Metylglyceric acid	39	BLD	7	54	BLD	8	0.2	0.3
	2-Methylthreitol	39	BLD	5	62	BLD	6	0.2	0.1
	2-Methylerythritol	100	BLD	13	129	BLD	14	0.1	0.1
α -pinene SOA	Cis pinonic acid	51	BLD	11	64	4	15	0.3	0.1
	3-Hydroxyglutaric acid	10	BLD	3	10	BLD	2	-0.1	0.0
	3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid	6	BLD	1	7	BLD	1	0.2	0.1
BB marker	Levogluconan	1410	BLD	170	160	BLD	46	-1.4	-0.2
		pg/m^3						-	-
PAH	Phenanthrene	1628	19	336	761	BLD	238	-0.4	-0.2
	Anthracene	195	3	43	90	BLD	18	-0.9	-0.6
	Fluoranthene	3892	BLD	577	659	BLD	181	-1.2	-0.4
	Pyrene	3141	BLD	517	409	BLD	118	-1.4	-0.5
	Benzo[a]anthracene	1559	BLD	264	103	BLD	29	-1.8	-0.6
	Chrysene+ Triphenylene	2473	BLD	469	371	BLD	103	-1.5	-0.5
	Benzo[b + j + k]fluoranthene	7862	BLD	1217	1094	BLD	250	-1.5	-0.4
	Benzo[a]pyrene	3464	BLD	512	244	BLD	71	-1.8	-0.4
	Benzo[e]pyrene	3039	BLD	675	541	BLD	165	-1.4	-0.3
	Indeno[123cd]pyrene	2332	BLD	455	406	BLD	116	-1.4	-0.3
	Benzo[ghi]perylene	5885	BLD	819	582	BLD	214	-1.4	-0.4
mPAH	Retene	10254	BLD	1209	1825	BLD	264	-1.5	-0.3
	Σ mPhenanthrenes (n=4)	2484	BLD	355	617	BLD	162	-0.9	-0.2
	1,7-Dimethylphenanthrene	798	BLD	140	201	BLD	38	-1.3	-0.3
	1+3-Methylfluoranthene	560	BLD	100	80	BLD	20	-1.5	-0.6
	Σ mPyrenes (n=2)	588	BLD	108	61	BLD	18	-1.6	-0.7
oxyPAH	9,10-Anthraquinone	5441	86	899	2807	BLD	605	-0.5	0.2
	2-Methylanthraquinone	762	26	266	350	BLD	161	-0.5	-0.3
	Benzo[a]fluorenone	459	BLD	105	181	BLD	35	-1.1	-0.4
	Benzo[b]fluorenone	491	BLD	89	116	BLD	26	-1.2	-0.5
	Benzanthrone	1480	BLD	222	156	BLD	42	-1.6	-0.4
Traffic marker	17a(H)21 β (H)-hopane	821	BLD	187	250	BLD	66	-1.0	-0.7

Table 2: Maximum, minimum and average concentrations at ground and balloon level for all soundings. There is also shown the p-value for the Wilcoxon signed-rank test for paired samples and the average decreasing index under different atmospheric conditions. BLD: Below limit of detection.

these compounds above the inversion layer, further from the ground surface, where increased solar radiation and the presence of oxidants like ozone (O_3) and hydroxyl radicals enhance photo-oxidation. Additionally, the mixing of these compounds with increasing mixing layer depths during daylight hours, coupled with their slow depletion rates, can contribute to these observed concentrations.

A good indicator of the difference in SOA formation at both altitudes could be the ratio between the secondary organic aerosol compounds and their volatile precursors, which can reflect the oxidation states of aerosols at the different altitudes (Figure 2) (Barradas-Gimate et al., 2017; Wei et al., 2021). Here, isoprene and α -pinene serve as precursors to secondary organic aerosol markers, and their SOA-marker/VOC ratios providing insights into different formation pathways and oxidation stages. Those ratios are only presented for the warm season as many of the compounds involved are not detected in the colder periods. Additionally, the ozone concentrations for warm and cold periods are shown alongside the ratios to describe the oxidation capacity of the atmosphere at both altitudes.

Elevated concentrations of biogenic SOA were observed in the warm periods. During these warm weather campaigns, biogenic SOA/VOC ratios (e.g., $\Sigma 2$ -methyltetrols/isoprene ($\Sigma 2MT/ISO$) and $2MGA/ISO$) were below 0.6 and similar across altitudes, with lower ratios during daytime due to direct isoprene emissions. A general increase of the ratios at balloon altitude and at night can be observed (Figure 2 and Table S4), which points to oxidation of isoprene and conservation of its SOA products. This higher oxidation rate at altitude may be explained by the higher ozone measured at altitude in almost all warm-season soundings.

The reaction pathways of isoprene SOA are influenced by atmospheric conditions such as aerosol acidity, pre-existing aerosols, and NO_x levels (Surratt et al., 2010). For instance, 2-methylglyceric acid (2MGA) forms by further transformation of methacryloylperoxynitrate under initially high- NO_x and low-acidity, while 2-methyltetrols ($\Sigma 2MT$) form through epoxydiol intermediates under initially low- NO_x and higher acidity (Surratt et al., 2010). The $2MGA/\Sigma 2MT$ ratios were 0.4 ± 0.1 and 0.5 ± 0.1 in the rural and sub-urban areas in the warm period, respectively, which are consistent with background areas reported elsewhere (Haque et al., 2016; Lewandowski et al., 2013) but contrast with higher ratios (~ 1) found in urban traffic sites with high NO_2 like Barcelona (Jaén, Villasclaras, et al., 2021). During warm-season campaigns, lower ratios were observed during daytime under inversion conditions, and highest ratios during daytime under standard conditions. These higher ratios under standard conditions probably reflect advective transport of isoprene oxidation products that were formed under higher NO_x conditions in distant source areas, while higher ratios during nighttime under inversion conditions

could be more influenced by the oxidation via nitrates in the absence of isoprene (Surratt et al., 2010).

Ground-to-balloon comparisons showed always similar values and different trends in rural and suburban areas. In the sub-urban site, the $2MGA/\Sigma 2MT$ ratio was higher at ground level, consistent with higher NO_x concentrations. In contrast, in the rural site, the trends were opposite in all soundings although the differences were not significant.

Similar trends between SOA product and volatile precursor were observed for α -pinene SOA, i.e. cis-pinonic acid (CPA), 3-hydroxyglutaric acid (3HGA) and 3-methylbutanetricarboxylic acid (MBTCA). Nighttime inversions exhibited the largest differences between CPA/APIN ratios between altitudes, with higher ratios at balloon levels. This pattern may be related to favourable conditions for CPA formation and preservation, such as lower relative humidity above the inversion layer. In contrast, under daytime inversions, CPA/APIN ratios remained similar across altitudes, reflecting fresh-pinene-SOA formation at ground level. However, further oxidation of CPA to MBTCA and 3HGA was more pronounced at the ground level, particularly during the night, which is reflected by the significant higher $(MBTCA+3HGA)/CPA$ ratios at ground level.

3.3 Distribution, degradation and oxidation of PAH and POA markers

The concentration of PAHs, mPAHs, oxyPAH, hopanes (traffic), and biomass burning markers were consistently higher at ground level compared to balloon level (Table 2) with Decreasing Indexes ranging from -0.4 to -1.8 under inversion conditions (higher concentrations at ground than balloon level). The most negative DIs were observed for PAH compounds, such as benzo[a]pyrene (BAP) that showed a DI of -1.8 under inversion conditions, and a DI of -0.4 under standard conditions. Conversely, ANQ appears to be more influenced by secondary formation processes, as evidenced by an average DI of -0.5 under inversion conditions and a positive DI of 0.2 under standard conditions.

The most pronounced differences in PAH concentrations between ground and balloon levels were observed during sub-urban and industrial winter campaigns (Figure S7) when the highest ground level concentrations (and lowest balloon levels) were observed. In those campaigns, the strong early morning temperature inversions (S2, S5, and I2, Figure S6) led to an accumulation of traffic markers, hopanes, and mPAH. In contrast, during moderate nighttime inversions at the industrial site (I4, I5, and I6), there was an accumulation of PAHs, oxyPAHs, and biomass burning (BB) markers, suggesting domestic biomass burning as the primary PAH source within the nocturnal inversion layer. Thus, the contribution from traffic or BB to PAH occurrence

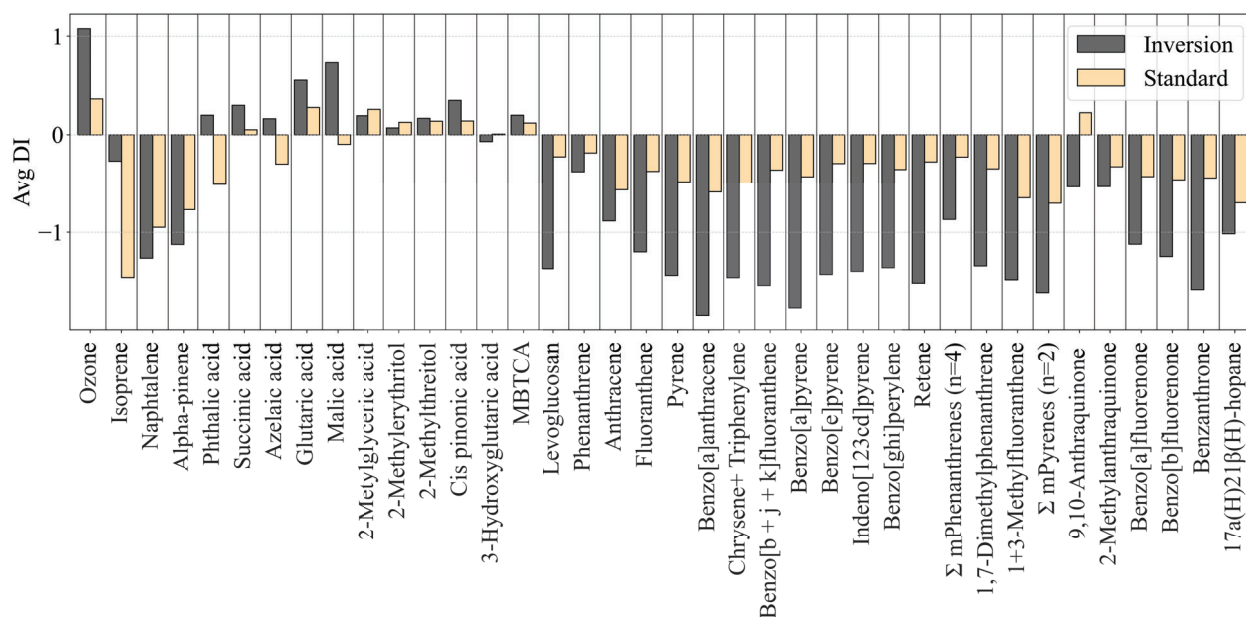


Figure 1: Average decreasing indices (DI) reporting the normalized concentrations differences between balloon and ground levels (Equation 1) during temperature inversion and standard conditions, where negative values describe decreasing concentrations with altitude.

in the industrial site depended heavily on the strength of the inversion and the time of the day. As illustrated in Figure S7, the vertical distribution of hopanes in the industrial winter campaign exhibited greater differences during daytime soundings (solid lines) which is opposite to BB, that showed larger vertical differences at night (dashed lines).

The percentage contribution of each PAH and its derivatives to the total PAHs and derivatives (Figure 3) reveals similar profiles at ground and balloon levels. At both altitudes, the dominant PAH compounds were those with 4-6 aromatic rings, such as benzo[fluoranthene], fluoranthene, benzo[e]pyrene and benzo[ghi]perylene. This composition aligns with findings from prior studies on outdoor PM (Jaén et al., 2021b; van Drooge and Grimalt, 2015). The mPAHs and oxyPAHs were less abundant than their parent compounds, except for RET and ANQ, which accounted for a substantial proportion of the total PAHs (Figure 3). The most notable difference in PAH profiles between ground and balloon altitudes were the higher abundance of the more volatile compounds such as PHE, ANQ and 2mANQ at balloon level, while heavier PAH compounds predominated at ground level. This difference could be attributed to processes such as deposition, volatilization, and differences in gas/particle partitioning of the compounds. High molecular weight particle-bounded PAHs tend to deposit during atmospheric transport as air masses move further from their emission sources. Contrastingly, lower molecular weight PAHs may be transported further from emission sources and partition between gas and particulate phase (Zelenyuk et al.,

2012). These observations align with both experimental and modelling studies, which highlight the predominance of lower molecular weight PAHs in remote regions (Arellano et al., 2018; Lammel et al., 2009; van Drooge et al., 2010).

The diagnostic ratios of PAHs and derivatives include the ratio of anthraquinone to its precursor anthracene and phthalic acid to its precursor naphthalene, along with other ratios indicative of PAH degradation (Figure 2). These ratios are shown only for the cold period due to their higher abundance and relevance during this period, as the associated compounds are often below detection limits at both altitude in the warm period. The ANQ/ANT ratio was consistently higher at balloon level compared to ground level, with the most pronounced differences occurring under temperature inversion conditions. However, elevated ANQ/ANT ratios at balloon level were also observed under standard atmospheric conditions. At ground level, the ratios were comparable or slightly higher than those observed in Mexico (Barradas-Gimate et al., 2017), China (Wei et al., 2021), and other European cities (Alves et al., 2017) but the balloon ratios were higher than those documented in the literature, likely due to measurements being taken farther from potential emission sources.

To our knowledge, no studies in the literature have reported the ratios of phthalic acid to naphthalene, likely due to the challenges of addressing both volatile and particulate phases. In this study, PHA/NAP ratios were higher at balloon level under inversion conditions, with significant differences observed during nighttime winter inversions. This suggests a fast anthropogenic SOA formation from

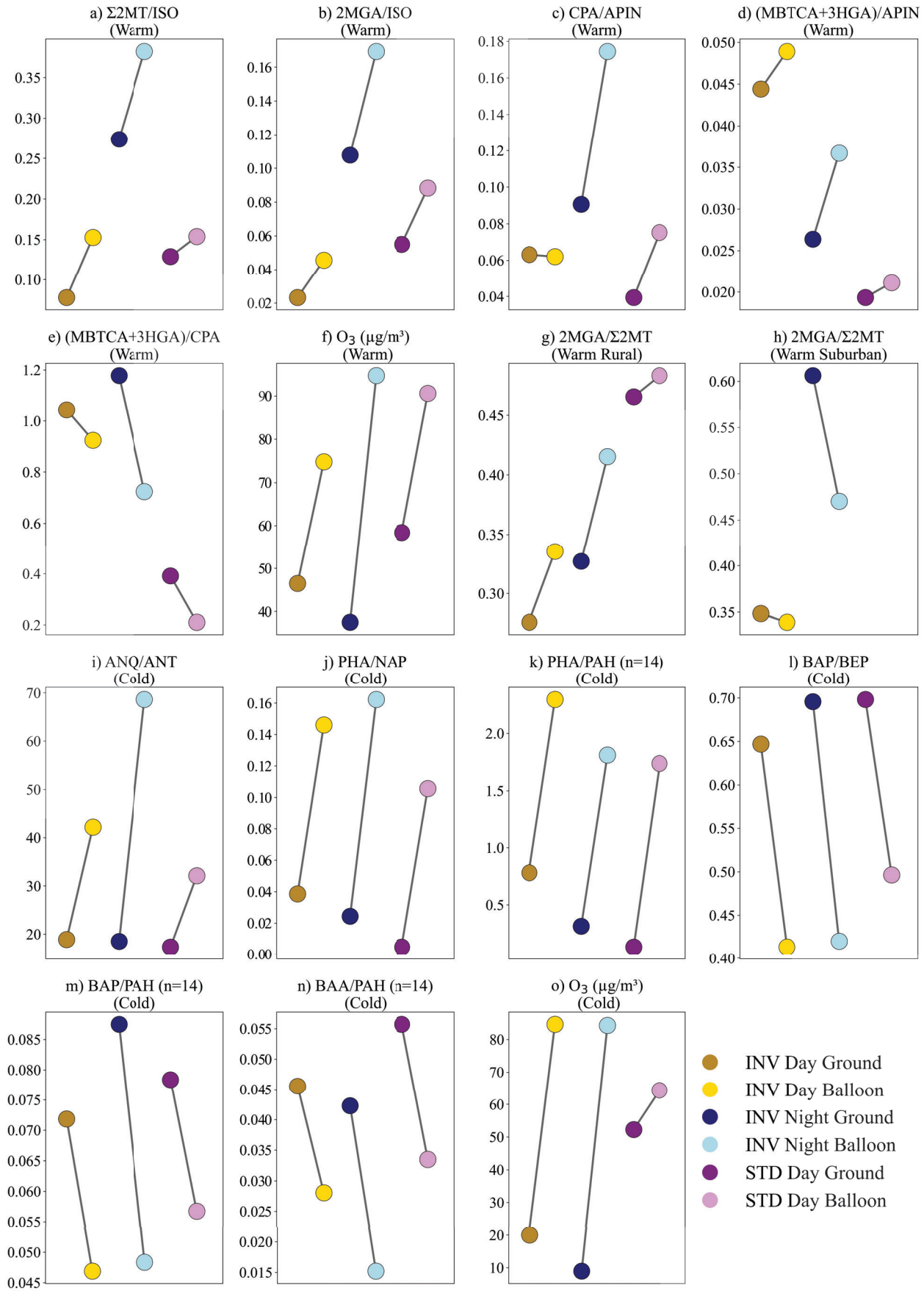


Figure 2: Average diagnostic ratios in the ground and balloon levels under different atmospheric conditions (temperature inversion in day and night, and standard conditions). The lines connect the ratios at ground and balloon altitudes of the same atmospheric conditions.

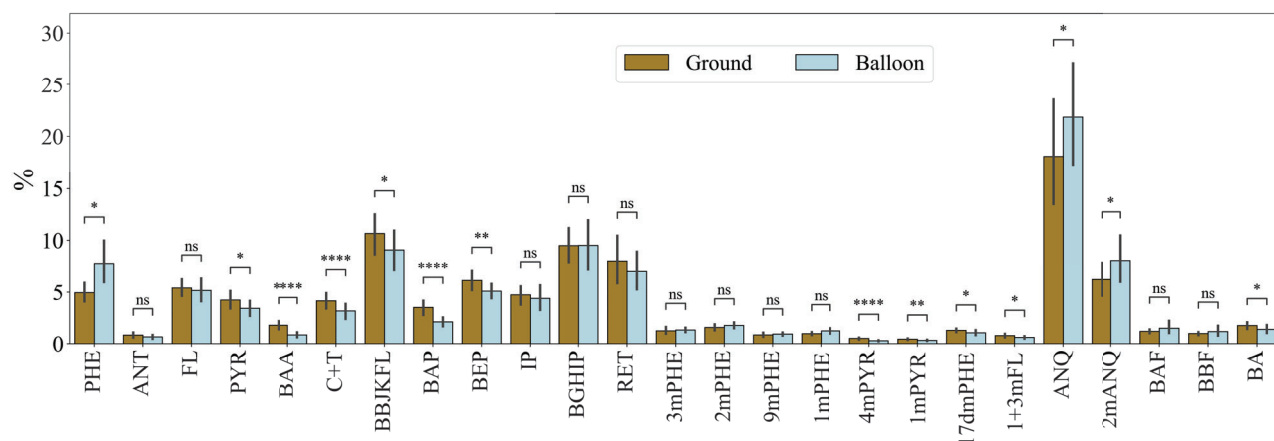


Figure 3: Percentage contribution of each compound to the total PAH and derivatives (mPAHs and oxyPAHs). Statistical brackets show the significance of the Wilcoxon test for paired samples between ground and balloon percentages across all soundings. Asterisks represent different significance levels: * ($p < 0.05$), ** ($p < 0.01$), *** ($p < 0.001$), **** ($p < 0.0001$), and ns ($p > 0.05$).

volatile PAHs to PHA a few hundred meters above the surface, even in the absence of solar radiation and probably due to the higher ozone concentration at altitude. Fewer data of these compounds was registered for standard conditions, but they suggest oxidation at altitude even under atmospheric mixing conditions. The $\text{PHA}/\sum\text{PAHs}$ ratio shows a consistent trend, indicating its effectiveness as an indicator of PAH oxidation. Based on the findings of the present study, ANQ/ANT ratios higher than 25 and PHA/NAP ratios higher than 0.05 can be linked to aged aerosol, whereas ANQ/ANT ratios lower than 25 and PHA/NAP ratios lower 0.05 suggest atmospheres influenced by primary emissions.

Additionally, as BAP and BAA typically degrade faster than other PAHs, such as their isomers BEP and CHR, respectively, the ratios between the sum of PAHs and these compounds serve as indicators of air mass aging. Across all scenarios, these ratios were consistently higher at balloon altitude, pointing to the presence of aged air masses a few hundred meters above the surface (Figure 2). This difference was particularly pronounced during night-time inversions. The isomeric BAP/BEP ratio between a photo-chemically labile isomer (BAP) and an atmospheric stable isomer (BEP) could also indicate a relative ageing of aerosols with increasing ratios (Butler & Crossley, 1981), despite inter- and intra-source BAP/BEP ratio variabilities (Galarneau, 2008). Only a few ground samples have ratios close to 1, suggesting fresh emissions. However, the lower BAP/BEP ratio at balloon level indicates faster degradation at higher altitudes.

4 Conclusions

Light-weight pump samplers in tethered weather balloons and off-line GC-MS techniques were employed to charac-

terize the organic composition of TSP at ground levels and at height during temperature inversions and standard atmospheric conditions. The impact of atmospheric conditions and seasonal variability on ground-level concentrations of organic molecular marker compounds was evaluated through the Decreasing Indexes (DI) calculation from the normalized concentration differences between balloon and ground level for all soundings.

Biogenic SOA products showed positive correlations with temperature, reflecting seasonal influences related to enhanced emissions of their VOC precursors, as well as NO_x and O_3 concentrations. Isoprene-SOA/VOC ratios increased at altitude and during nighttime. Cis-pinonic acid/ α -pinene ratios were related to relative humidity, and higher above the inversion layer, while further oxidation products prevailed over fresh oxidation SOA at ground level.

Combustion related compounds, such as PAHs and levoglucosan, showed a well-defined distribution, involving higher concentrations at low ambient temperatures and under inversion condition, following expected emission profiles. The trend for traffic related hopanes was less pronounced, as it was generally more associated with traffic rush hours during the daytime rather than being strictly linked to temperature inversions. On the other hand, oxygenated PAHs, such as anthraquinone, do not show clear relations with temperature inversions, likely due to prevalence of secondary formation processes over primary emissions.

Overall, the vertical distributions of organic molecular markers in suspended particles revealed accumulation of primary pollutants at ground level. In contrast, acids, polyols (SOA), and oxygenated PAHs were more uniformly distributed and could even be higher at altitude. The ratios between aged and fresh SOA compounds, as well as SOA-product and precursor, revealed higher oxidation above the

temperature inversion.

Determination of physical and chemical profiles of the atmosphere is a powerful tool to estimate the level of air pollution, and could be helpful for predictive modelling and mitigation actions in case of risk to the human health. Further analysis should focus on detailed chemical composition of SOA dominated air masses, their toxicity, and source-origin, since they influence the regional atmosphere and are prone to middle to long-range transport.

Author contributions

C.J.: Sampling, Formal Analysis, Methodology, Investigation, Visualization, Writing – Original Draft Preparation, Writing – Review & Editing; I.D-P.: Sampling, Writing – Review & Editing; P.F.: Sampling, Conceptualization, Funding Acquisition, Project Administration, Supervision, Writing – Review & Editing; E.M.: Sampling, Methodology, Investigation, Writing – Review & Editing; B.M: Sampling, Writing – Review & Editing; D.M-V: Sampling, Writing – Review & Editing; J.C: Conceptualization, Writing – Review & Editing; J.O.G.: Sampling, Conceptualization, Funding Acquisition, Project Administration, Supervision, Writing – Review & Editing; B.L.D: Sampling, Formal Analysis, Methodology, Investigation, Writing – Review & Editing.

Acknowledgments

Acknowledgments to Roser Chaler and Alexandre Garcia for technical assistance. This study was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation's IN-TEMPOL project (PGC2018-102288-B-I00), DINAMIQS project (PID2022-140392OB-I00) and European Commission project PARC (HORIZON-HLTH-2021-ENVHLTH-03: 101057014). C.J. thanks the FPU 19/06826 grant. IDAEA-CSIC is a Severo Ochoa Centre of Research Excellence (Spanish Ministry of Science and Innovation, CEX2018-000794-S).

References

- Alves, C. A., Vicente, A. M., Custódio, D., Cerqueira, M., Nunes, T., Pio, C., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Querol, X., & Musa Bandowe, B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. *Science of the Total Environment*, 595, 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>
- Arellano, L., Fernández, P., Van Drooge, B. L., Rose, N. L., Nickus, U., Thies, H., Stuchlík, E., Camarero, L., Catalan, J., & Grimalt, J. O. (2018). Drivers of atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons at European high-altitude sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(21), 16081–16097. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16081-2018>
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34(12), 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Barradas-Gimate, A., Murillo-Tovar, M. A., de Jesús Díaz-Torres, J., Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Delgado-Saborit, J. M., & López-López, A. (2017). Occurrence and potential sources of quinones associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico. *Atmosphere*, 8(8), 140. <https://doi.org/10.3390/atmos8080140>
- Burrows, S. M., Ogunro, O., Frossard, A. A., Russell, L. M., Rasch, P. J., & Elliott, S. M. (2014). A physically based framework for modeling the organic fractionation of sea spray aerosol from bubble film Langmuir equilibria. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(24), 13601–13629. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13601-2014>
- Butler, J. D., & Crossley, P. (1981). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmospheric Environment*, 15(1), 91–94. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90129-3)
- Canals-Angerri, A., Via, M., Lara, R., Alastuey, A., Mingüellón, M. C., Pandolfi, M., van Drooge, B. L., & Querol, X. (2024). Causes of the unremitting high ambient levels of PM₁₀ in a suburban background site in NE Spain. *Environmental Pollution*, 363, 125113. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125113>
- Chowdhury, P. H., He, Q., Lasitza Male, T., Brune, W. H., Rudich, Y., & Pardo, M. (2018). Exposure of lung epithelial cells to photochemically aged secondary organic aerosol shows increased toxic effects. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(7), 424–430. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00256>
- Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., El Haddad, I., Bruns, E. A., Crippa, M., Poulain, L., Äijälä, M., Carbone, S., Freney, E., O'Dowd, C., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2017). Modelling winter organic aerosol at the European scale with CAMx: Evaluation and source apportionment with a VBS parameterization based on novel wood burning smog chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7653–7669. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7653-2017>
- Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L. E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefanelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., ... Prévôt, A. S. H. (2020). Sources of particulate-matter air pollution and

- its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587(7834), 414–419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>
- Du, W., Ding, Z., Lei, Y., Zhang, S., Wu, C., Zhang, F., Wang, F., Lv, S., Liu, X., Meng, J., & Wang, G. (2022). Atmospheric fine particulate dicarboxylic acids and related SOA in winter at the background site of Yangtze River Delta: Implication for the long-distance transport of solid fuels burning. *Atmospheric Environment*, 289, 119320. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119320>
- Fushimi, A., Nakajima, D., Furuyama, A., Suzuki, G., Ito, T., Sato, K., Fujitani, Y., Kondo, Y., Yoshino, A., Ramasamy, S., & others. (2021). Source contributions to multiple toxic potentials of atmospheric organic aerosols. *Science of The Total Environment*, 773, 145614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145614>
- Galarneau, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139–8149. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., & others. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Haque, M. M., Kawamura, K., & Kim, Y. (2016). Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in ambient aerosols from Alaska. *Atmospheric Environment*, 130, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.075>
- Hodzic, A., Campuzano-Jost, P., Bian, H., Chin, M., Colarco, P. R., Day, D. A., Froyd, K. D., Heinold, B., Jo, D. S., Katich, J. M., Kodros, J. K., Nault, B. A., Pierce, J. R., Ray, E., Schacht, J., Schill, G. P., Schroder, J. C., Schwarz, J. P., Sueper, D. T., . . . Jimenez, J. L. (2020). Characterization of organic aerosol across the global remote troposphere: A comparison of ATom measurements and global chemistry models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(8), 4607–4635. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4607-2020>
- in 't Veld, M., Seco, R., Reche, C., Pérez, N., Alastuey, A., Portillo-Estrada, M., Janssens, I. A., Peñuelas, J., Fernandez-Martinez, M., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Querol, X., & Yáñez-Serrano, A. M. (2024). Identification of volatile organic compounds and their sources driving ozone and secondary organic aerosol formation in NE Spain. *Science of the Total Environment*, 906, 167159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167159>
- Jaén, C., Titos, G., Castillo, S., Casans, A., Rejano, F., Cazorla, A., Herrero, J., Alados-Arboledas, L., Grimalt, J. O., & van Drooge, B. L. (2023). Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain). *Science of The Total Environment*, 905, 167178. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167178>
- Jaén, C., Udina, M., & Bech, J. (2021). Analysis of two heat wave driven ozone episodes in Barcelona and surrounding region: Meteorological and photochemical modeling. *Atmospheric Environment*, 246, 118037. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118037>
- Jaén, C., Villasclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J. O., Udina, M., Bedia, C., & van Drooge, B. L. (2021). Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia. *Atmosphere*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>
- Janssen, R. H. H., Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Pozzer, A., Lelieveld, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., & Locoge, N. (2017). Influence of local production and vertical transport on the organic aerosol budget over Paris. *Journal of Geophysical Research*, 122(15), 8276–8296. <https://doi.org/10.1002/2016JD026402>
- 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., & others. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Jo, D. S., Nault, B. A., Tilmes, S., Gettelman, A., McCluskey, C. S., Hodzic, A., Henze, D. K., Nawaz, M. O., Fung, K. M., & Jimenez, J. L. (2023). Global Health and Climate Effects of Organic Aerosols from Different Sources. *Environmental Science and Technology*, 57(37), 13793–13807. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c02823>
- Lammel, G., Sehili, A. M., Bond, T. C., Feichter, J., & Grassl, H. (2009). Gas/particle partitioning and global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons - A modelling approach. *Chemosphere*, 76(1), 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.017>
- Lewandowski, M., Piletic, I. R., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Beaver, M. R., Jaoui, M., Docherty, K. S., & Edney, E. O. (2013). Secondary organic aerosol characterisation at field sites across the United States during the spring-summer period. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(10), 1084–1103. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.803545>
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S., & Weber, R. J. (2006). Single-peptide mass spectrometry of tropospheric aerosol

- particles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(23), D23S32. <https://doi.org/10.1029/2006JD007340>
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (1996). Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2580–2585. <https://doi.org/10.1021/es950943+>
- Palm, B. B., De Sá, S. S., Day, D. A., Campuzano-Jost, P., Hu, W., Seco, R., Sjøstedt, S. J., Park, J. H., Guenther, A. B., Kim, S., Brito, J., Wurm, F., Artaxo, P., Thalman, R., Wang, J., Yee, L. D., Wernis, R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., . . . Jimenez, J. L. (2018). Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(1), 467–493. <https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018>
- Pfannerstill, E. Y., Arata, C., Zhu, Q., Schulze, B. C., Ward, R., Woods, R., Harkins, C., Schwantes, R. H., Seinfeld, J. H., Bucholtz, A., & others. (2024). Temperature-dependent emissions dominate aerosol and ozone formation in Los Angeles. *Science*, 384(6702), 1324–1329. <https://doi.org/10.1126/science.adg8204>
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., . . . Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579–2595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>
- Shrivastava, M., Andreae, M. O., Artaxo, P., Barbosa, H. M. J., Berg, L. K., Brito, J., Ching, J., Easter, R. C., Fan, J., Fast, J. D., Feng, Z., Fuentes, J. D., Glasius, M., Goldstein, A. H., Alves, E. G., Gomes, H., Gu, D., Guenther, A., Jathar, S. H., . . . Zhao, C. (2019). Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest. *Nature Communications*, 10(1), 1046. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>
- Srivastava, D., Vu, T. V., Tong, S., Shi, Z., & Harrison, R. M. (2022). Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 5(1), 22. <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M. N., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., & Seinfeld, J. H. (2010). Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15), 6640–6645. <https://doi.org/10.1073/pnas.091114107>
- van Drooge, B. L., Fernández, P., Grimalt, J. O., Stuchlík, E., García, C. J. T., & Cuevas, E. (2010). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in remote European and Atlantic sites located above the boundary mixing layer. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(6), 1207–1216. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0296-0>
- Van Drooge, B. L., & Grimalt, J. O. (2015). Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13), 7735–7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>
- van Drooge, B. L., Prats, R. M., Jaén, C., & Grimalt, J. O. (2023). Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(3), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>
- Villasclaras, P., Jaén, C., van Drooge, B. L., Grimalt, J. O., Tauler, R., & Bedia, C. (2022). Phenotypic and Metabolomic Characterization of 3D Lung Cell Cultures Exposed to Airborne Particulate Matter from Three Air Quality Network Stations in Catalonia. *Toxics*, 10(11), 632. <https://doi.org/10.3390/toxics10110632>
- Wei, C., Bandowe, B. A. M., Han, Y., Cao, J., Watson, J. G., Chow, J. C., & Wilcke, W. (2021). Polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs, nitrated PAHs, and azaarenes) in air from four climate zones of China: Occurrence, gas/particle partitioning, and health risks. *Science of the Total Environment*, 786, 147234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147234>
- Wolf, M. J., Zhang, Y., Zawadowicz, M. A., Goodell, M., Froyd, K., Freney, E., Sellegri, K., Rösch, M., Cui, T., Winter, M., Lacher, L., Axisa, D., DeMott, P. J., Levin, E. J. T., Gute, E., Abbatt, J., Koss, A., Kroll, J. H., Surratt, J. D., & Cziczo, D. J. (2020). A biogenic secondary organic aerosol source of cirrus ice nucleating particles. *Nature Communications*, 11(1), 4834. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18424-6>
- Wu, K., Yang, X., Chen, D., Gu, S., Lu, Y., Jiang, Q., Wang, K., Ou, Y., Qian, Y., Shao, P., & Lu, S. (2020). Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China. *Atmospheric Research*, 231, 104656. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104656>
- Zelenyuk, A., Imre, D., Beránek, J., Abramson, E., Wilson, J., & Shrivastava, M. (2012). Synergy between secondary organic aerosols and long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12459–12466. <https://doi.org/10.1021/es302743z>

- 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., Shimojo, A., . . . Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34(13), L13801. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhao, B., Su, F., Wang, K., Ying, Q., Zhang, R., & Xu, Q. (2023). Age evolution of secondary organic aerosol: Impacts of regional transport and aerosol volatility. *Science of the Total Environment*, 904, 166748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166748>
- Zheng, G., Kuang, C., Uin, J., Watson, T., & Wang, J. (2020). Large contribution of organics to condensational growth and formation of cloud condensation nuclei (CCN) in the remote marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(21), 12515–12525. <https://doi.org/10.5194/acp-20-12515-2020>
- Zheng, J., Hu, M., Du, Z., Shang, D., Gong, Z., Qin, Y., Fang, J., Gu, F., Li, M., Peng, J., Li, J., Zhang, Y., Huang, X., He, L., Wu, Y., & Guo, S. (2017). Influence of biomass burning from South Asia at a high-altitude mountain receptor site in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(11), 6853–6864. <https://doi.org/10.5194/acp-17-6853-2017>

Material Suplementari Article 3

S.1 Sampling and chemical analysis.

S.2. High-low volume comparison.

S.3 Correlations among organic compounds at ground level.

S.4. Ground level composition.

S.5 Vertical soundings.

References SM

S.1. Sampling and chemical analysis

Total suspended particulate (TSP) high-volume samples were collected at 1 meter above ground level (1 m agl) on a 450°C pre-baked 203 × 254 mm quartz fiber filter (MK 360, Munktell Filter, Sweden) using a high-volume air sampler (MCV, Collbató, Catalonia, Spain) at a flow rate of 20 m³/h. Sampling times to cover day or night periods are described in (Table S1) together with the information on season and location for the 19 high-volume samples. Low-volume sampling is described in the manuscript. A total of 92 low-volume samples were collected; 55 ground samples and 37 balloon samples corresponding to 37 soundings: 18 sub-urban, 12 rural and 7 industrial (Table S1).

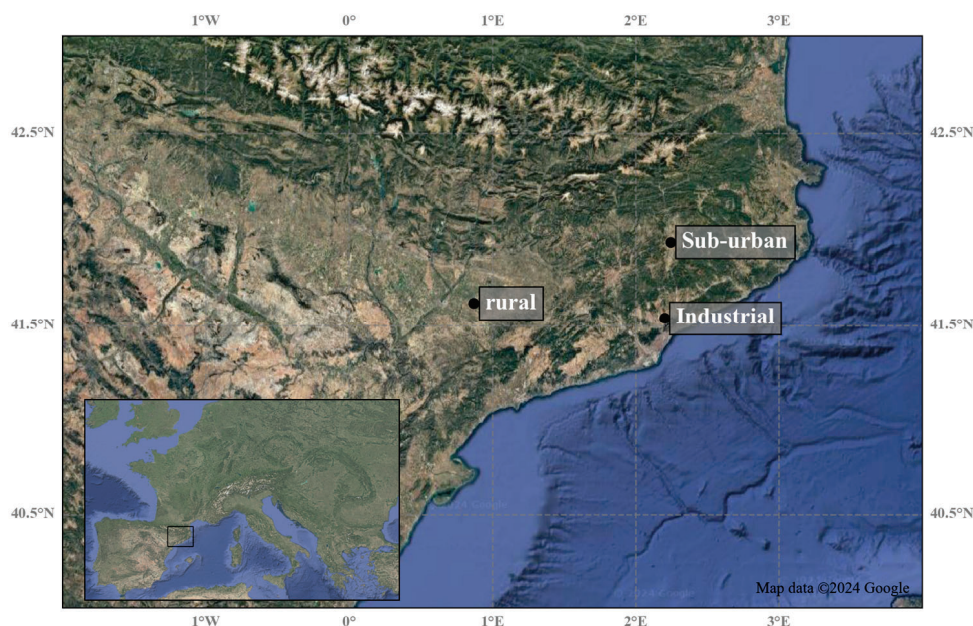


Figure S1. Location of the sampling sites.

One quarter of the high-volume filters and the whole low-volume filters were analysed to determine the TSP organic composition. 83 organic molecular markers were quantified (Table S2): 29 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), 12 methyl-PAH (mPAH), 7 oxygenated PAH (oxyPAH s), 2 hopanes, 13 alkanes, 6 secondary products of isoprene or α -pinene oxidation, 5 dicarboxylic acids (DCA) and 9 saccharides. The high-volume filters were Soxhlet-extracted with 100 mL of dichloromethane: methanol 1:1 v/v for 6 hours and the low-volume filters were extracted with the same solvent mixture by ultra-sonication (3×10 mL). Separation and quantification was performed by means of a GC-MS and a GC-Q exactive-MS Orbitrap (Jaén et al., 2023; van Drooge et al., 2023).



Figure S2. Sampling balloon with the instrumentation.

Table S1 Location, filter type, sampling periods, season, level and altitude of the air samples collected in the sub-urban, rural and industrial areas.

Sampling campaign	Sounding	Filter type	Start time (Local)	End time (Local)	Period	Season	Level	Sounding code	Avg Height (m agl)
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	15/03/2021 19:25	15/03/2021 21:25	Night	Winter	Ground	S1	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	15/03/2021 19:25	15/03/2021 21:25	Night	Winter	Balloon	S1	56
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 7:15	16/03/2021 10:25	Day	Winter	Ground	S2	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 7:15	16/03/2021 10:25	Day	Winter	Balloon	S2	369
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 11:00	16/03/2021 14:02	Day	Winter	Ground	S3	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 11:00	16/03/2021 14:02	Day	Winter	Balloon	S3	312
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 14:15	16/03/2021 17:15	Day	Winter	Ground	S4	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	16/03/2021 14:15	16/03/2021 17:15	Day	Winter	Balloon	S4	332
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	17/03/2021 7:05	17/03/2021 10:10	Day	Winter	Ground	S5	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	17/03/2021 7:05	17/03/2021 10:10	Day	Winter	Balloon	S5	-
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	17/03/2021 10:20	17/03/2021 13:20	Day	Winter	Ground	S6	1
Sub-urban (winter21)	Yes	Low-volume	17/03/2021 10:20	17/03/2021 13:20	Day	Winter	Balloon	S6	260
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	29/06/2021 23:25	30/06/2021 2:25	Night	Summer	Ground	S7	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	29/06/2021 23:25	30/06/2021 2:25	Night	Summer	Balloon	S7	215
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 3:30	30/06/2021 6:30	Night	Summer	Ground	S8	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 3:30	30/06/2021 6:30	Night	Summer	Balloon	S8	141
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 7:05	30/06/2021 9:48	Day	Summer	Ground	S9	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 7:05	30/06/2021 9:48	Day	Summer	Balloon	S9	224
Sub-urban (summer21)	No	Low-volume	30/06/2021 10:05	30/06/2021 21:11	Day	Summer	Ground	-	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 21:55	01/07/2021 0:55	Night	Summer	Ground	S10	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	30/06/2021 21:55	01/07/2021 0:55	Night	Summer	Balloon	S10	153
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	01/07/2021 1:22	01/07/2021 4:20	Night	Summer	Ground	S11	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	01/07/2021 1:22	01/07/2021 4:20	Night	Summer	Balloon	S11	147
Sub-urban (summer21)	No	Low-volume	01/07/2021 4:47	01/07/2021 7:30	Night	Summer	Ground	-	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	01/07/2021 8:15	01/07/2021 11:20	Day	Summer	Ground	S12	1
Sub-urban (summer21)	Yes	Low-volume	01/07/2021 8:15	01/07/2021 11:20	Day	Summer	Balloon	S12	201
Sub-urban (summer21)	No	Low-volume	01/07/2021 11:40	01/07/2021 15:02	Day	Summer	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	07/02/2022 18:09	08/02/2022 0:30	Night	Winter	Ground	S13	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	07/02/2022 18:09	08/02/2022 0:30	Night	Winter	Balloon	S13	210
Sub-urban (winter22)	No	Low-volume	08/02/2022 1:18	08/02/2022 8:10	Night	Winter	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 12:12	08/02/2022 15:10	Day	Winter	Ground	S14	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 12:12	08/02/2022 15:10	Day	Winter	Balloon	S14	271
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 18:00	08/02/2022 21:00	Night	Winter	Ground	S15	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 18:00	08/02/2022 21:00	Night	Winter	Balloon	S15	207
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 21:25	09/02/2022 0:25	Night	Winter	Ground	S16	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	08/02/2022 21:25	09/02/2022 0:25	Night	Winter	Balloon	S16	212
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	09/02/2022 5:35	09/02/2022 9:07	Night	Winter	Ground	S17	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	09/02/2022 5:35	09/02/2022 9:07	Night	Winter	Balloon	S17	361
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	09/02/2022 9:35	09/02/2022 13:30	Day	Winter	Ground	S18	1
Sub-urban (winter22)	Yes	Low-volume	09/02/2022 9:35	09/02/2022 13:30	Day	Winter	Balloon	S18	289
Rural (spring21)	No	Low-volume	11/05/2021 15:45	11/05/2021 19:30	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	12/05/2021 6:45	12/05/2021 9:55	Day	Spring	Ground	R1	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	12/05/2021 6:45	12/05/2021 9:55	Day	Spring	Balloon	R1	234
Rural (spring21)	No	Low-volume	12/05/2021 10:20	12/05/2021 19:15	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	Low-volume	12/05/2021 10:20	12/05/2021 19:15	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	Low-volume	13/05/2021 6:30	13/05/2021 12:50	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	20/05/2021 6:00	20/05/2021 9:00	Day	Spring	Ground	R2	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	20/05/2021 6:00	20/05/2021 9:00	Day	Spring	Balloon	R2	195
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	20/05/2021 9:40	20/05/2021 12:40	Day	Spring	Ground	R3	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	20/05/2021 9:40	20/05/2021 12:40	Day	Spring	Balloon	R3	257
Rural (spring21)	No	Low-volume	20/05/2021 13:20	20/05/2021 19:26	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	Low-volume	21/05/2021 6:10	21/05/2021 8:32	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	21/05/2021 9:05	21/05/2021 12:15	Day	Spring	Ground	R4	1
Rural (spring21)	Yes	Low-volume	21/05/2021 9:05	21/05/2021 12:15	Day	Spring	Balloon	R4	230
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	19/07/2021 17:00	19/07/2021 19:30	Day	Summer	Ground	R5	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	19/07/2021 17:00	19/07/2021 19:30	Day	Summer	Balloon	R5	321
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 0:20	20/07/2021 3:20	Night	Summer	Ground	R6	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 0:20	20/07/2021 3:20	Night	Summer	Balloon	R6	275

Table S1 Part 2

Sampling campaign	Sounding	Filter type	Start time (Local)	End time (Local)	Period	Season	Level	Sounding code	Avg Height (m agl)
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 4:00	20/07/2021 6:35	Night	Summer	Ground	R7	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 4:00	20/07/2021 6:35	Night	Summer	Balloon	R7	227
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 7:25	20/07/2021 10:05	Day	Summer	Ground	R8	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	20/07/2021 7:25	20/07/2021 10:05	Day	Summer	Balloon	R8	66
Rural (summer21)	No	Low-volume	20/07/2021 10:37	20/07/2021 15:57	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	Low-volume	20/07/2021 16:02	20/07/2021 19:25	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	Low-volume	20/07/2021 19:30	21/07/2021 4:10	Night	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	Low-volume	21/07/2021 7:15	21/07/2021 12:00	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	Low-volume	21/07/2021 12:05	21/07/2021 21:56	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 0:00	22/07/2021 3:00	Night	Summer	Ground	R9	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 0:00	22/07/2021 3:00	Night	Summer	Balloon	R9	70
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 3:30	22/07/2021 6:30	Night	Summer	Ground	R10	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 3:30	22/07/2021 6:30	Night	Summer	Balloon	R10	76
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 7:30	22/07/2021 9:30	Day	Summer	Ground	R11	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	22/07/2021 7:30	22/07/2021 9:30	Day	Summer	Balloon	R11	38
Rural (summer21)	No	Low-volume	22/07/2021 10:21	22/07/2021 23:13	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	23/07/2021 1:00	23/07/2021 6:32	Night	Summer	Ground	R12	1
Rural (summer21)	Yes	Low-volume	23/07/2021 1:00	23/07/2021 6:32	Night	Summer	Balloon	R12	73
Rural (summer21)	No	Low-volume	23/07/2021 7:30	23/07/2021 10:28	Day	Summer	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	Low-volume	07/03/2022 19:15	07/03/2022 22:20	Night	Winter	Ground	-	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	07/03/2022 23:10	08/03/2022 2:15	Night	Winter	Ground	I1	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	07/03/2022 23:10	08/03/2022 2:15	Night	Winter	Balloon	I1	204
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 6:00	08/03/2022 9:08	Day	Winter	Ground	I2	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 6:00	08/03/2022 9:08	Day	Winter	Balloon	I2	258
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 10:08	08/03/2022 13:00	Day	Winter	Ground	I3	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 10:08	08/03/2022 13:00	Day	Winter	Balloon	I3	291
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 21:47	09/03/2022 1:00	Night	Winter	Ground	I4	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	08/03/2022 21:47	09/03/2022 1:00	Night	Winter	Balloon	I4	285
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 1:13	09/03/2022 4:25	Night	Winter	Ground	I5	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 1:13	09/03/2022 4:25	Night	Winter	Balloon	I5	245
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 5:45	09/03/2022 8:45	Night	Winter	Ground	I6	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 5:45	09/03/2022 8:45	Night	Winter	Balloon	I6	189
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 9:08	09/03/2022 13:10	Day	Winter	Ground	I7	1
Industrial (winter22)	Yes	Low-volume	09/03/2022 9:08	09/03/2022 13:10	Day	Winter	Balloon	I7	232
Sub-urban (winter22)	No	High-volume	07/02/2022 13:30	07/02/2022 20:00	Day	Winter	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	No	High-volume	07/02/2022 20:00	08/02/2022 8:00	Night	Winter	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	No	High-volume	08/02/2022 8:00	08/02/2022 20:00	Day	Winter	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	No	High-volume	08/02/2022 20:00	09/02/2022 8:00	Night	Winter	Ground	-	1
Sub-urban (winter22)	No	High-volume	09/02/2022 8:00	09/02/2022 14:00	Day	Winter	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	High-volume	11/05/2021 15:45	12/05/2021 7:00	Night	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	High-volume	12/05/2021 7:12	12/05/2021 20:46	Day	Spring	Ground	-	1
Rural (spring21)	No	High-volume	12/05/2021 21:00	13/05/2021 12:45	Night	Spring	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	19/07/2021 23:22	20/07/2021 7:00	Night	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	20/07/2021 7:00	20/07/2021 19:46	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	21/07/2021 4:10	21/07/2021 22:00	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	21/07/2021 22:00	22/07/2021 6:40	Night	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	22/07/2021 7:00	22/07/2021 22:00	Day	Summer	Ground	-	1
Rural (summer21)	No	High-volume	22/07/2021 22:20	23/07/2021 7:30	Night	Summer	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	High-volume	07/03/2022 14:30	07/03/2022 21:15	Day	Winter	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	High-volume	07/03/2022 21:21	08/03/2022 9:40	Night	Winter	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	High-volume	08/03/2022 9:55	08/03/2022 20:55	Day	Winter	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	High-volume	08/03/2022 21:00	09/03/2022 7:00	Night	Winter	Ground	-	1
Industrial (winter22)	No	High-volume	09/03/2022 8:20	09/03/2022 13:30	Day	Winter	Ground	-	1

S.2. High-low volume comparison

Organic molecular marker analysis in high-volume filter samples is an extended practice that has been performed successfully in many atmospheric chemistry studies (Fontal et al., 2015; Jaén et al., 2021, 2023). However, fewer methods have been developed for the determination of organic molecular compounds in low volume samples ($\sim 1\text{m}^3$), with most focusing on the quantification of PAHs (Delgado-Saborit et al., 2010; van Drooge et al., 2023). Since low-volume sampling was necessary for sample collection from tethered balloons, this sampling was validated for the molecular organic markers at ground level.

Comparison of the data obtained by high-volume and low-volume sampling at ground level in four sampling campaigns with a non-parametric Mann–Whitney U test (Table S2 and some graphic examples in Figure S3) showed that the data of the 83 compounds between the two methods was equivalent for most of them except for 15 compounds ($p < 0.01$, Table S2), which was often related to higher detection limits and field blank interferences in the low volume samples.

No statistical differences were observed between the methods for PAHs and mPAHs, except for 2-methylanthracene which was below detection limit in low-volume samples. Regarding the oxyPAHs, 9H-fluoren-9-one showed significantly higher concentrations in low-volume samples and was not considered for further analysis as well as 2,3-dimethylanthraquinone which was barely detected in low-volume filters.

The hopanes, had similar concentrations in the two methods. On the other hand, n-alkanes showed significant differences between both methods which were clearly observed in the time series (example in Figure S3 e). These differences were due to high blank values in low-volume samples. The data of n-alkanes was discarded for low-volume samples as they are not representative for outdoor air concentrations.

Some polar compounds, 3 saccharides (sucrose, mycose and inositol) and 2 acids (3-hydroxyglutaric acid (3GHA) and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)) were significantly different between methods (Table S2). For sucrose and mycose, high blank values in low-volume samples resulted in large differences, so the data of these compounds were not considered for the low-volume sampling. In contrast, the fungal marker inositol showed data with higher concentrations in low-volume samples. This was mainly due to a sample in the industrial site with a high concentration, which was also observed for malic acid and alpha- and beta-glucose. Since these levels were also observed in the low-volume samples at height it was not considered as an outlier. Regarding 3HGA and MBTCA (aged SOA products of alpha-pinene oxidation), the data showed higher levels in the high-volume samples, but with similar trends among samples and campaigns (Figure S3 f and g). As important tracers of secondary processes in the atmosphere, and because the difference between groups is relatively small, these two compounds were not discarded for low-volume sampling.

As a final step to select the compounds of low-volume sampling at ground level, compounds with detection frequencies lower than 40 % in these samples were also excluded. These compounds were: 2-methylanthracene, 2,3-dimethylanthraquinone, 6-methylchrysene, perylene, dibenz[a,j]anthracene, dibenz[a,h+a,c]anthracene, benzo[b]chrysene, picene, anthanthrene, dibenzo[b,k]fluoranthene, coronene and dibenzo[ae]pyrene.

Table S2. Limits of detection, detection frequencies, maximum, minimum and average of high volume and low volume samples for all the studied compounds and the p-value of the Mann-Whitney U test for the two groups. *Ground samples from campaigns with high-volume.

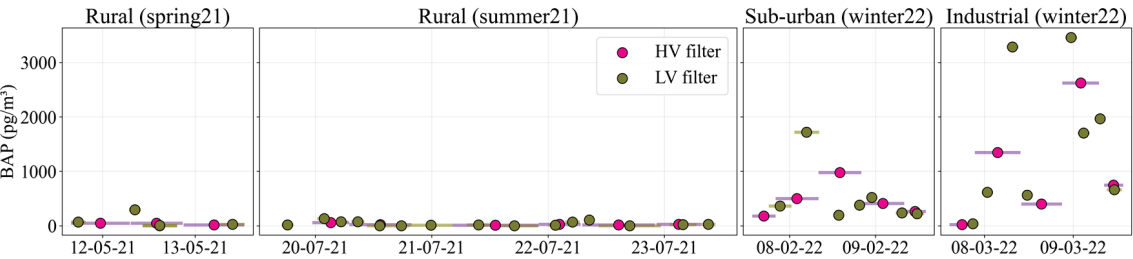
	Compound	Abbreviation	High volume						Low volume				Difference	
			ILOD	LOD	DF	Max	Min	Avg	LOD	DF**	Max*	Min*	Avg*	MWU test
		Units:	pg/uL	pg/m ³	%	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	%	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	*p-val
PAH (n=29)	Phenanthrene	PHE	0.1	0.03	100	433	11	172	2	89	1757	18	252	0.97
	Anthracene	ANT	0.1	0.03	100	60	1	19	2	84	199	BLD	23	0.76
	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	4HCPPHE	0.1	0.04	100	193	4	57	3	90	849	BLD	64	0.97
	Fluoranthene	FL	0.1	0.03	100	956	15	298	2	91	2942	BLD	352	0.99
	Pyrene	PYR	0.1	0.03	100	1507	18	380	2	82	6937	BLD	447	0.33
	Benzo[c]phenanthrene	BCPHE	0.1	0.03	100	68	1	23	2	94	140	BLD	19	0.49
	Benzo[ghi]fluoranthene+ Cyclopenta[cd]pyrene	BGHIFL+CPPYR	0.1	0.05	100	582	9	178	3	93	1565	4	163	0.97
	Benzo[a]anthracene	BAA	0.1	0.02	100	885	6	192	1	85	1559	BLD	138	0.56
	Chrysene+ Triphenylene	C+T	0.1	0.03	100	1380	15	393	2	87	2473	5	292	0.74
	Benzo[b + j + k]fluoranthene	BBJKFL	0.1	0.05	100	5949	40	1102	3	79	7862	30	802	0.84
	Benzo[a]fluoranthene	BAFL	0.7	0.2	100	1850	9	238	1E+01	73	2985	BLD	222	0.81
	Benzo[a]pyrene	BAP	0.3	0.1	100	2624	13	410	7	82	3464	BLD	297	0.68
	Benzo[e]pyrene	BEP	0.6	0.2	100	2017	23	486	1E+01	89	3039	BLD	415	0.72
	Perylene	PYL	0.8	0.3	100	479	2	78	2E+01	35	593	BLD	55	0.62
	Dibenz[a,j]anthracene	DBAJANT	3	1	100	431	1	89	6E+01	16	749	BLD	68	0.16
	Indeno[123cd]pyrene	IP	0.9	0.3	100	1677	21	345	2E+01	70	2332	BLD	318	0.86
	Dibenz[a,h+a,c]anthracene	DBAH+ACANT	2	0.5	100	326	1	61	3E+01	23	427	BLD	51	0.07
	Benzo[b]crysene	BBC	3	0.9	95	492	BLD	77	5E+01	16	691	BLD	67	0.07
	Picene	PIC	2	0.7	100	342	4	78	4E+01	31	491	BLD	74	0.18
	Benzo[ghi]perylene	BGHIP	0.7	0.2	100	2997	26	714	1E+01	80	7002	18	686	0.87
	Anthanthrene	ANTHAN	1	0.3	100	510	1	76	2E+01	20	824	BLD	61	0.11
	Dibenzo[b,k]fluoranthene	DBFL	1	0.3	89	239	BLD	41	2E+01	15	213	BLD	24	0.20
	Coronene	COR	1	0.3	100	999	6	228	2E+01	37	3329	BLD	202	0.29
	Dibenzo[ae]pyrene	DBPYR	1	0.3	89	210	BLD	36	2E+01	6	110	BLD	15	0.41
mPAH (n=12)	3-Methylphenanthrene	3mPHE	0.5	0.2	100	118	3	41	1E+01	77	276	BLD	47	0.81
	2-Methylphenanthrene	2mPHE	0.5	0.2	100	166	4	59	9	77	359	BLD	68	0.94
	2-Methylanthracene	2mANT	3	1	58	16	BLD	5	6E+01	0	BLD	BLD	BLD	-
	9-Methylphenanthrene	9mPHE	0.4	0.1	100	99	2	30	8	70	192	BLD	34	0.52
	1-Methylphenanthrene	1mPHE	0.5	0.2	100	138	3	43	9	68	313	BLD	56	0.55
	1,7-Dimethylphenanthrene	17dmPHE	0.2	0.06	100	197	3	68	4	80	550	BLD	74	0.80
	1+3-Methylfluoranthene	1+3mFL	0.3	0.09	100	265	2	87	5	70	507	BLD	59	0.55
	Retene	RET	0.5	0.2	100	5115	6	802	1E+01	79	10254	BLD	739	0.93
	4-Methylpyrene	4mPYR	0.1	0.04	100	169	2	53	3	79	301	BLD	37	0.51
	1-Methylpyrene	1mPYR	0.2	0.05	100	163	2	45	3	82	287	BLD	32	0.70
	6-Methylchrysene	6mC	0.6	0.2	100	270	2	56	1E+01	22	828	BLD	61	0.11
oxyPAH (n=7)	9H-Fluoren-9-one	9FLO	0.1	0.04	100	100	1	20	2	100	142	BLD	15	<0.01
	9,10-Anthraquinone	ANQ	0.4	0.1	100	2701	44	590	9	99	3225	158	1191	0.37
	2-Methylanthraquinone	2mANQ	0.5	0.2	100	1374	105	527	1E+01	99	1355	BLD	411	0.60
	2,3-Dimethylanthraquinone	23dmANQ	0.9	0.3	84	393	20	174	2E+01	4	521	BLD	168	0.75
	Benzo[a]fluorenone	BAF	0.3	0.1	100	64	BLD	15	7	89	52	BLD	10	0.54
	Benzo[b]fluorenone	BBF	0.3	0.1	100	378	9	109	7	80	429	BLD	67	0.50
	Benzanthrone	BA	0.3	0.1	100	471	7	106	7	78	491	BLD	55	0.22
Hopanes (n=2)	17a(H)21β(H)-29-norhopane	norHOP	0.3	0.1	100	1190	14	264	7	86	1480	BLD	137	1.00
	17a(H)21β(H)-hopane	HOP	0.3	0.1	100	426	15	132	7	75	687	BLD	130	0.86

Table S2 Part 2.

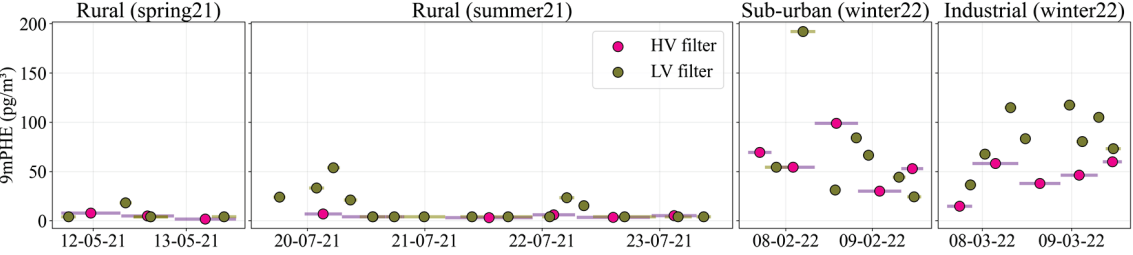
			High-volume						Low-volume				Difference	
			ILOD	LOD	DF	Max	Min	Avg	LOD	DF**	Max*	Min*	Avg*	MWU test
			Units: ng/μL	ng/m ³	%	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	%	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	*p-val
Alkanes (n=13)	nC22	nC22	0.002	0.001	100	10	0.4	3	0.03	87	68	0.3	5	0.62
	nC23	nC23	0.002	0.001	100	18	2	6	0.05	98	21	0.2	6	0.97
	nC24	nC24	0.003	0.001	100	22	1	6	0.05	79	41	BLD	5	0.81
	nC25	nC25	0.003	0.001	100	22	3	9	0.05	86	35	BLD	6	0.05
	nC26	nC26	0.004	0.001	100	31	1	7	0.07	79	223	0.7	10	0.31
	nC27	nC27	0.004	0.001	100	99	5	35	0.09	88	864	0.4	27	<0.01
	nC28	nC28	0.01	0.002	100	38	3	12	0.1	79	1692	0.2	39	<0.01
	nC29	nC29	0.01	0.002	100	498	9	129	0.1	87	1927	1.2	62	<0.01
	nC30	nC30	0.01	0.003	100	42	4	14	0.2	81	1618	BLD	41	<0.01
	nC31	nC31	0.01	0.003	100	1417	10	184	0.2	94	1227	0.5	52	<0.01
	nC32	nC32	0.01	0.004	100	43	3	11	0.3	79	700	BLD	21	0.01
	nC33	nC33	0.02	0.007	100	168	6	35	0.4	92	437	BLD	17	<0.01
	nC34	nC34	0.02	0.006	100	27	2	8	0.4	75	264	BLD	9	<0.01
Biomass burning markers (n=3)	Levogluconan	LEV	5	0.03	100	673	1	177	1	89.7	1410	BLD	112	0.53
	Galactosan	GAL	5	0.03	100	184	0.3	30	1	70.1	214	BLD	15	0.68
	Mannosan	MANNO	5	0.03	100	153	0.2	24	1	60.8	188	BLD	13	0.77
Fungal markers (n=4)	Mannitol	MANNI	5	0.03	100	77	14	37	1	100.0	231	3	27	0.27
	Sorbitol	SOR	5	0.03	100	12	1	5	1	78.4	17	BLD	3	0.07
	Arabitol	ARA	5	0.03	100	79	18	36	1	100.0	110	2	25	0.37
	Inositol	INO	5	0.03	100	31	2	8	1	70.1	235	BLD	10	<0.01
Sugars (n=2)	Sucrose	SUC	5	0.03	100	366	23	103	1	69.1	233	BLD	25	<0.01
	Mycose	MYC	5	0.03	100	61	6	28	1	78.4	169	BLD	10	<0.01
Dicarboxylic acids (n=5)	Azelaic acid	AZA	5	0.03	100	7	1	4	1	68.0	48	BLD	5	0.03
	Glutaric acid	GLU	5	0.03	100	8	0.5	4	1	72.2	16	BLD	4	0.01
	Malic acid	MA	5	0.03	100	25	3	10	1	87.6	523	BLD	20	0.11
	Phthalic acid	PHA	5	0.03	100	7	0.2	3	1	75.3	96	BLD	6	1.00
	Succinic acid	SA	5	0.03	100	35	2	17	1	97.9	95	BLD	21	0.62
Isoprene SOA (n=3)	2-Methylerythritol	2MT2	5	0.03	100	44	1	11	1	76.3	129	BLD	18	0.62
	2-Methylglyceric acid	2MGA	5	0.03	100	29	1	8	1	85.6	54	BLD	9	0.59
	2-Methylthreitol	2MT1	5	0.03	100	16	1	4	1	69.1	62	BLD	7	0.91
α-pinene SOA (n=3)	3-Hydroxyglutaric acid	3HGA	5	0.03	100	9	0.4	5	1	77.3	10	BLD	3	<0.01
	Cis pinonic acid	CPA	5	0.03	100	27	2	11	1	97.9	32	BLD	9	0.09
	3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid	MBTCA	5	0.03	100	8	0.2	3	1	40.2	7	BLD	1	<0.01

Figure S3 Part 1

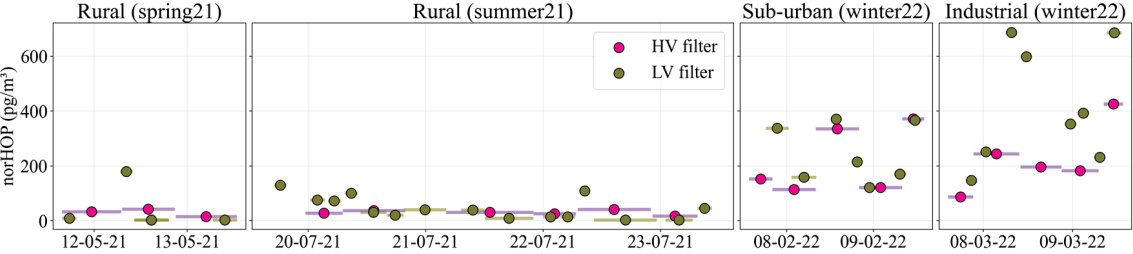
a)



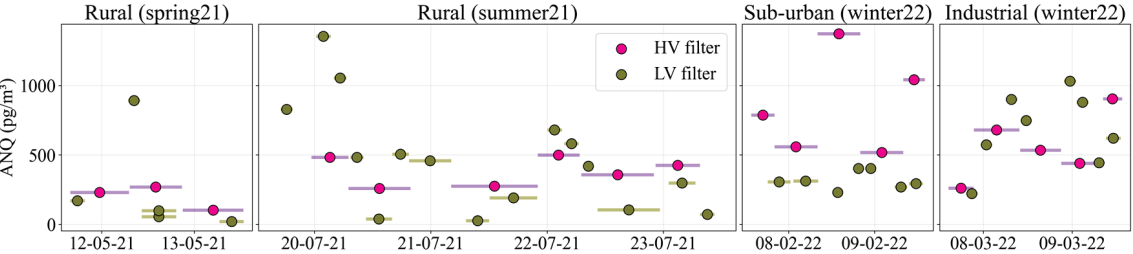
b)



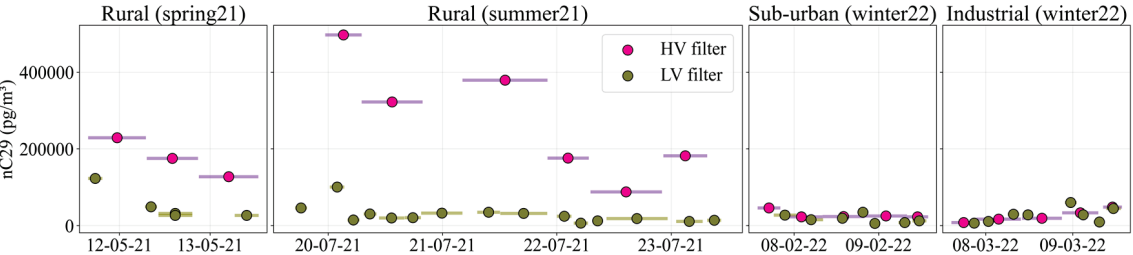
c)



d)



e)



f)

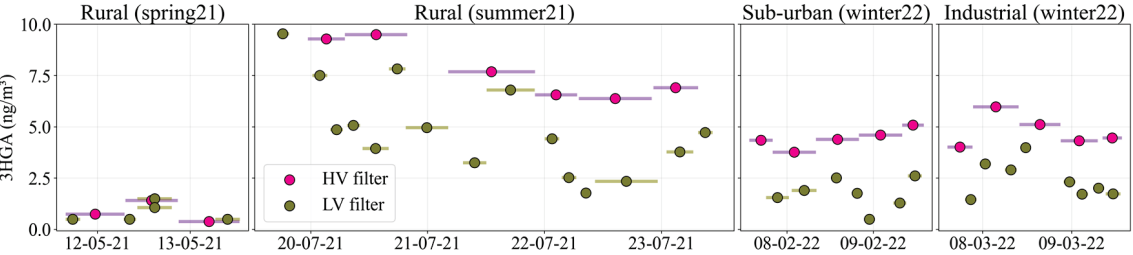


Figure S3 Part 2

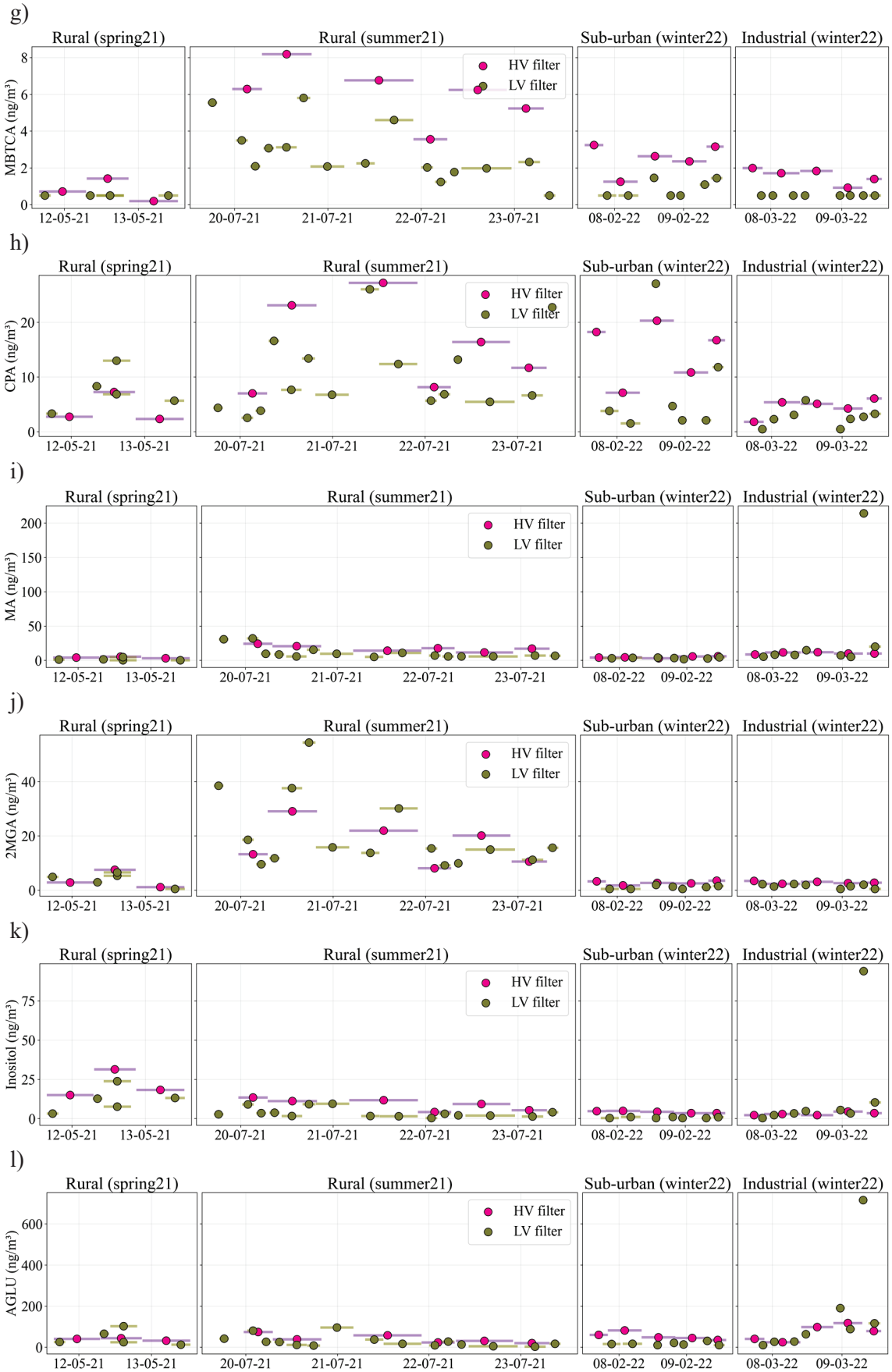
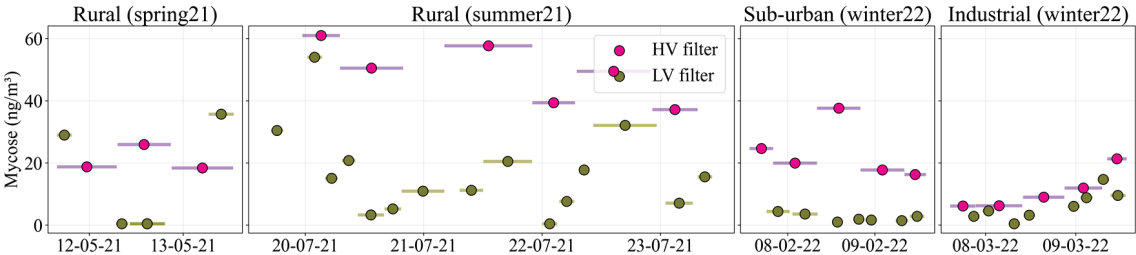


Figure S3 Part 3
m)



n)

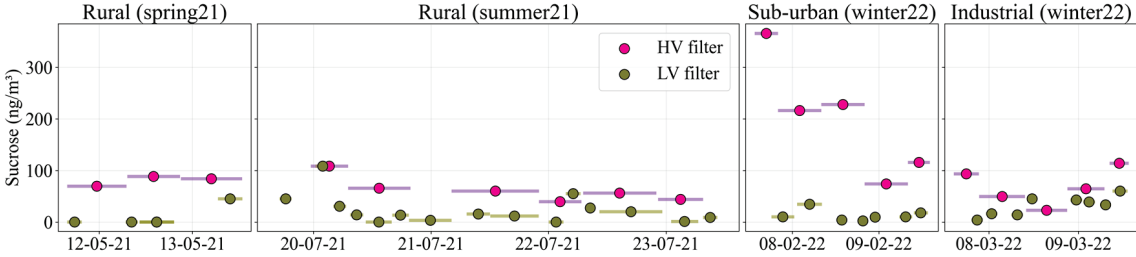


Figure S3. Ground concentrations for High volume (HV) and low volume (LV) samples. Horizontal lines cover the sampling time of each sample.

S.1. Correlations among organic compounds at ground level.

In order to gain insight on the origin of the studied compounds at ground level, a clustergram was performed with the database Figure S4 with pearson correlations and hierarchical clustering to identify patterns and groupings in data. Strong correlations were observed among PAHs ($r = 0.42 - 0.98$), being weaker between the lower molecular weight and higher molecular weight PAHs (e.g., $r = 0.55$ BGHIP vs. PHE). Regarding mPAHs, correlation among them ranged from 0.64 to 1.00 except for retene (RET). As expected, RET was strongly correlated with the biomass burning markers (levoglucosan and isomers; $r > 0.97$) as this compound is commonly used as molecular tracer of pinewood combustion (Ramdahl, 1983). On the other hand, the other mPAHs were more related to hopanes from traffic emissions ($r = 0.69 - 0.81$), as did lower molecular weight PAHs. Regarding the oxyPAH, strong correlations were observed between benzo[a]fluorenone (BAF), benzo[b]fluorenone (BBF) and benzanthrone (BA) ($r = 0.87-0.96$) and between ANQ and 2mANQ ($r = 0.85$) indicating different emission and formation pathways. The first group showed strong correlations with biomass burning markers ($r = 0.73 - 0.94$). This correlation with biomass burning markers was much weaker for ANQ ($r < 0.18$) and 2mANQ ($r < 0.45$), indicating that ANQ and 2mANQ could be more related to photochemical reactions or other emission sources, such as traffic emissions. However, all oxyPAHs showed moderated correlations with hopanes ($r = 0.58 - 0.81$), and so did the PAHs, and mPAHs. On the other hand, even between the biomass burning markers and traffic markers the correlations were substantial ($r = 0.42 - 0.51$) indicating mixing of different source emission in the sampled air masses. Nevertheless, stronger correlations were obtained between the higher molecular weight PAHs (BAA to BGHIP) and biomass burning markers ($r = 0.63 - 0.92$) with respect to traffic markers ($r = 0.52 - 0.76$).

Considering other tracer compounds, saccharides AGLU and BGLU strongly correlated among each other, and with MA ($r = 0.92$). For the sugar alcohols, SOR was weakly correlated with the other fungal markers (MANNI and ARA), and they did not correlate with AGLU and BGLU. Other substances without clear correlations with any other compound were phthalic acid (PHA) (SOA of naphthalene oxidation), azelaic acid (AZA) (ozonolysis of oleic acid), and cis-pinonic acid (CPA). CPA, despite of being a product of α -pinene oxidation, did not correlate with the further oxidation products (aged pinene SOA) as MBTCA and 3HGA. This observation is consistent with former studies that relate CPA to nucleation mode OA formation, while MBTCA and 3HGA were related to aged aerosols (Alier et al., 2013; van Drooge et al., 2022). Isoprene oxidation products (2MT1, 2MT2 and 2MGA) were strongly correlated among each other ($r = 0.71-0.99$). These biogenic SOA compounds were moderately correlated with succinic acid (SA) ($r = 0.50-0.59$) and glutaric acid (GLU) ($r = 0.54-0.70$).

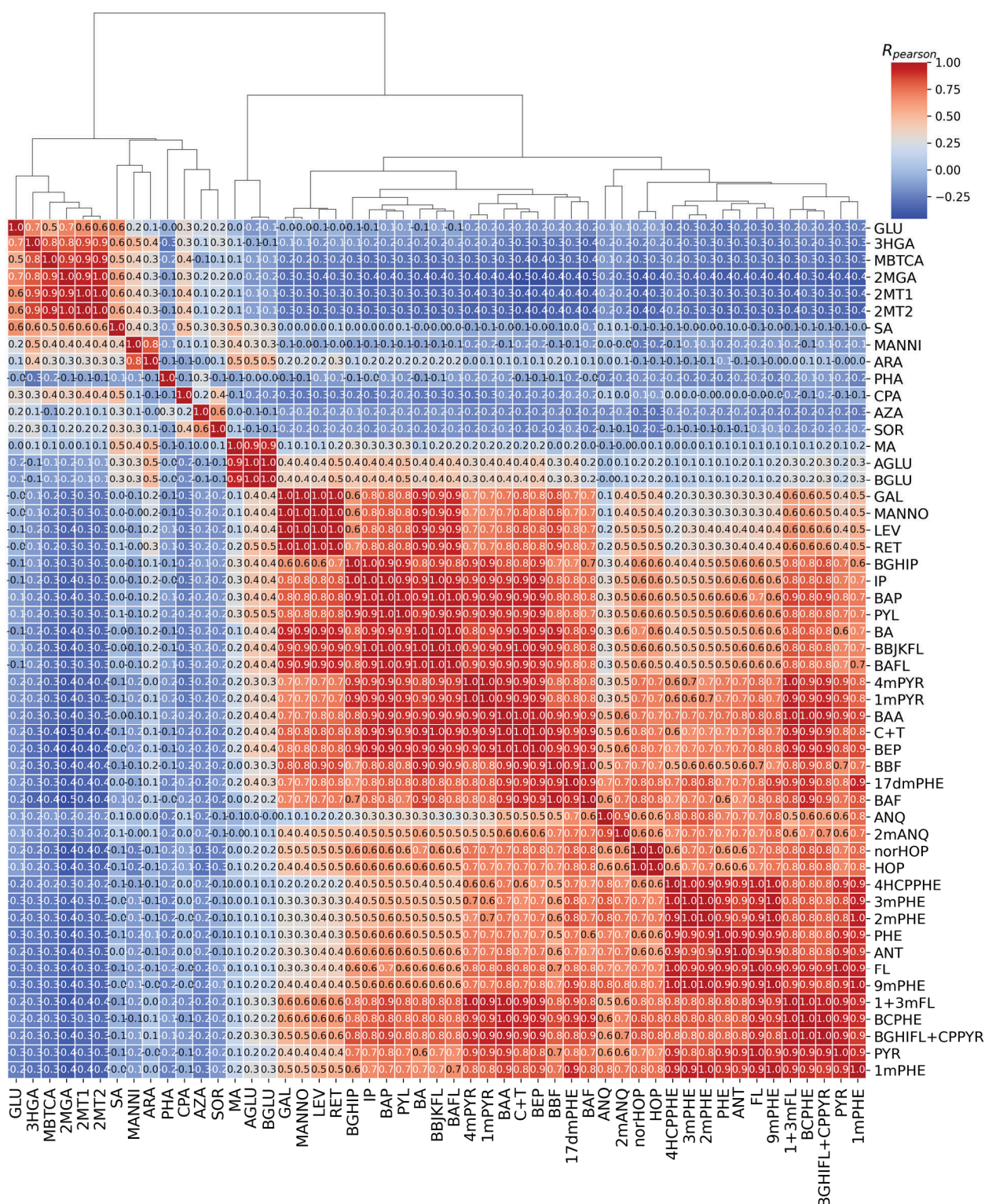


Figure S4 Clustergram of all selected compounds in low-volume ground samples with Pearson correlations and hierarchical clustering.

S.2. Ground level composition

Table S3 shows the maximum, minimum and average concentrations of each compound in the final database for low volume samples at ground level in each sampling campaign that will be used to assess the spatial and seasonal variabilities.

In order to study the temporal and spatial variation among the samples collected at ground level, the studied compounds were grouped in different chemical families based on the correlations found between them and described in the supplementary material (S.1). On the other hand, those compounds without a clear association with others or more individual behavior, such as retene (RET), 9,10-anthraquinone (ANQ), 2-methylantraquinone (2mANQ), cis-pinonic acid (CPA), sorbitol (SOR), phthalic acid (PHA), succinic acid (SA), azelaic acid (AZA), malic acid (MA) and glutaric acid (GLU) were treated individually.

S.2.1. PAH and derivatives

The average concentrations of the individual PAHs ranged from 26 to 950 pg/m³ with peak concentrations exceeding 7 ng/m³. These average concentrations were slightly higher than found in cities from the Iberian Peninsula and Europe (Alam et al., 2015; Barrado et al., 2013; Cerqueira & Matos, 2019; Chimjarn et al., 2021; Jaén et al., 2021; S. Lara et al., 2022; Madruga et al., 2019; Tomaz et al., 2016), although some rural sites in Spain and central Europe reported higher concentrations (Bulejko et al., 2016; Jaén et al., 2021; Jakovljević et al., 2018; Pehnec et al., 2020; Sánchez-Piñero et al., 2021). The average BAP concentrations in this study ranged from 0.02 ng/m³ to 1.5 ng/m³ along the sampling campaigns, with the highest individual sample concentration observed in the wintertime samples in the industrial site reaching 3.5 ng/m³. Although these average values do not represent annual mean values, the higher BaP concentrations are in the range of the EU annual target value of 1 ng/m³ (2004/107 EU) (The European parliament and the Council of the European Union, 2004). These results indicate the substantial impact on air pollution by incomplete combustion emissions, as has been observed in former studies in the areas (Jaén et al., 2021).

The five oxyPAH reported in this study showed average concentrations ranging from 68 to 666 pg/m³, being 9,10-anthraquinone (ANQ) the most abundant compound. These oxygenated PAH can be emitted directly into the atmosphere alongside other PAHs through incomplete combustion processes or be formed after photochemical reactions (Alam et al., 2014; Keyte et al., 2013). In fact, this process may lead to higher toxicity of the aerosol mixture (Daellenbach et al., 2020; Jaén et al., 2021; Nordin et al., 2015). The average concentrations of the individual mPAHs ranged from 40 to 861 pg/m³, being retene (RET) the most abundant followed by the four methyl-phenanthrene isomers, which may originate from traffic, industry, domestic heating or power generation (Hawthorne et al., 2006; Li et al., 2021; Yang et al., 2011). The dominance of RET among all PAHs in winter campaigns points to the influence of pinewood combustion in this period (Ramdahl, 1983; Van Drooge & Grimalt, 2015; Vicente et al., 2017).

PAHs and their alkyl and oxy-derivatives were more abundant in the industrial site (Figure S5 a and b) representing between the 61 and 74 % of these compounds detected in all sites. However, the opposite is observed for ANQ which was more present in the sub-urban site (48 %).

S.2.2. Hopanes

17a(H)21β(H)-29-norhopane and 17a(H)21β(H)-hopane are constituents of mineral oils and are usually emitted as unburned residues from lubricating oils present in vehicle engines (Rogge et al., 1993; Schauer et al., 2007). The average concentration of these compounds was 0.15 ng/m³ and higher levels were observed in winter in the industrial site due to the influence of busy motor-highways (Figure S5 a). Hopanes were found in higher concentration during the daylight hours, aligning with traffic emissions (Figure S5 c). The range of concentrations in the present study is

similar to those found in PM₁₀ from urban and industrial areas in Spain (R. Lara et al., 2023; van Drooge et al., 2022).

S.2.3. Saccharides

The average levoglucosan (LEV) concentrations ranged from 2 to 525 ng/m³, showing highest levels above 1400 ng/m³ in samples from winter campaigns. The concentrations of this anhydrosaccharide, and its isomers mannosan and galactosan, resulting from thermal alteration of cellulose and hemicellulose during biomass burning (BB) (Simoneit, 2002), were in the range of those observed in urban and rural sites in south Europe (Caseiro et al., 2009; Kanellopoulos et al., 2020; Piazzalunga et al., 2013; Theodosi et al., 2018; Zangrando et al., 2016).

BB markers were more abundant in the industrial and the sub-urban sites in winter in agreement with the observations from the previous compound groups. The higher occurrence of these compounds in the colder periods can be linked to increased biomass burning emissions from domestic heating and open field fires for vegetation waste removal in the area. Therefore, PAHs and derivatives, traffic, and BB marker compounds account for 88 to 98 % in cold samples, while their contributions in warm samples are much lower (Figure S5 b). Moreover, PAHs and BB compounds also exhibited higher occurrence in the night samples when there is a higher use of domestic heating and pollutants are trapped in shallow mixing layers (Figure S5 c). The other primary saccharides, the sugar alcohols mannitol (MANNI), sorbitol (SOR) and arabitol (ARA), which are markers of fungal spores (Bauer et al., 2008), were more abundant at night (Figure S5 c) which may be linked to nocturnal sporulation as observed in several studies (Graham et al., 2003; Yttri et al., 2011).

S.2.4. Biogenic SOA and dicarboxylic acids

The biogenic SOA markers are products of the oxidation of volatile compounds from biogenic emissions such as isoprene from terrestrial plants (2-methylglyceric acid (2MGA), 2-methylthreitol (2MT1), 2-methylerythritol (2MT2)) and α -pinene from pine forests (3HGA, cis-pinonic acid (CPA) and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)) (Claeys et al., 2004; Hallquist et al., 2009; Szmigielski et al., 2007). The overall concentrations of this biogenic SOA markers agree with those found in the region from previous studies in urban, sub-urban and rural sites (Alier et al., 2013; Jaén et al., 2021) but were generally lower than those observed in forested mountain sites in the Iberian Peninsula (Jaén et al., 2023; Pérez-Pastor et al., 2023). Among those, α -pinene aged SOA (3HGA and MBTCA) and isoprene SOA showed greater abundance in the rural site (43 and 62 %). In contrast, CPA, fresh α -pinene SOA and precursor of aged SOA, was more present in the sub-urban site (61 %). The biogenic SOA compounds were higher in the warm season with percentages ranging from 69 to 95 % agreeing with higher biogenic and photochemical activity (Figure S5 b). Moreover, the biogenic SOA (α -pinene and isoprene SOA) were higher in daytime samples (53-66 %), the hours of strongest photochemical ageing (Figure S5 c).

The dicarboxylic acids can be directly emitted by several sources, such as transport emissions and biogenic or cooking activities, but photochemical formation (Kerminen et al., 2000; Link et al., 2021; Paulot et al., 2011) constitutes their main input to the atmosphere. Phthalic acid (PHA), aged SOA from naphthalene oxidation (Kautzman et al., 2010), exhibited higher concentrations in the rural site, comprising 54 % of the total measured. In contrast, succinic acid and azelaic acid, were higher in the sub-urban site. Precursors of these later SOA products can originate from various sources, including traffic emissions and food cooking (Fang et al., 2002; Schauer et al., 2002).

Table S3. Maximum, minimum and average concentrations for selected compounds in the collected samples. The averages for all sampling campaigns are also shown.

			Total (n=55)			n=6	n=9	n=7	n=10	n=15	n=8
			Max	Min	Avg	Avg Sub-urban (winter21)	Avg Sub-urban (summer21)	Avg Sub-urban (winter22)	Avg Rural (spring21)	Avg Rural (summer21)	Avg Industrial (winter22)
Compound			pg/m ³								
PAH (n=19)	Phenanthrene	PHE	1727	BLD	281	874	153	536	51	84	414
	Anthracene	ANT	199	BLD	35	108	23	46	16	11	54
	4H-4HCPPHE		1323	BLD	110	451	44	193	14	25	137
	Cyclopenta[def]phenanthrene										
	Fluoranthene	FL	3892	BLD	464	1492	88	890	101	81	916
	Pyrene	PYR	3277	BLD	420	1224	39	825	89	44	1012
	Benzo[c]phenanthrene	BCPHE	187	BLD	26	63	5	33	11	6	70
	Benzo[ghi]fluoranthene+	BGHIFL+	1331	BLD	181	443	10	236	65	33	553
	Cyclopenta[cd]pyrene	CPPYR									
	Benzo[a]anthracene	BAA	1559	BLD	200	439	9	314	49	14	674
	Chrysene+ Triphenylene	C+T	2473	BLD	358	621	22	608	174	49	1127
	Benzo[b + j + k]fluoranthene	BBJKFL	7862	BLD	950	1060	140	1255	588	158	3449
	Benzo[a]fluoranthene	BAFL	2985	BLD	277	344	11	394	56	37	1148
	Benzo[a]pyrene	BAP	3464	BLD	385	596	19	522	87	39	1540
	Benzo[e]pyrene	BEP	3039	BLD	517	1017	62	749	291	55	1595
	Indeno[123cd]pyrene	IP	2332	BLD	359	402	48	456	236	139	1161
	Benzo[ghi]perylene	BGHIP	5885	BLD	642	683	182	797	341	215	2174
mPAH (n=10)	3-Methylphenanthrene	3mPHE	635	BLD	68	224	39	117	14	18	101
	2-Methylphenanthrene	2mPHE	887	BLD	92	310	46	159	16	23	150
	9-Methylphenanthrene	9mPHE	383	BLD	46	150	17	71	10	14	85
	1-Methylphenanthrene	1mPHE	579	BLD	71	221	15	119	10	13	164
	1,7-Dimethylphenanthrene	17dmPHE	798	BLD	101	259	16	133	14	18	315
	1+3-Methylfluoranthene	1+3mFL	560	BLD	79	177	5	158	14	8	235
	Retene	RET	10254	BLD	861	866	52	861	41	89	4242
	4-Methylpyrene	4mPYR	301	BLD	46	62	4	97	9	7	154
	1-Methylpyrene	1mPYR	287	BLD	40	57	5	75	8	6	135
oxyPAH (n=5)	9,10-Anthraquinone	ANQ	5441	22	666	2689	372	318	240	474	678
	2-Methylanthraquinone	2mANQ	762	15	216	520	152	152	139	168	299
	Benzo[a]fluorenone	BAF	459	BLD	81	171	13	88	74	19	209
	Benzo[b]fluorenone	BBF	491	BLD	68	127	9	64	53	18	203
	Benzanthrone	BA	1480	BLD	163	223	8	205	65	21	647
Hopanes (n=2)	17a(H)21β(H)-29-norhopane	norHOP	959	BLD	155	359	18	249	38	48	419
	17a(H)21β(H)-hopane	HOP	821	BLD	136	298	10	217	30	52	377
ng/m ³											
Biomass burning markers (n=3)	Levogluconan	LEV	1410	BLD	122	128	2	207	12	4	535
	Galactosan	GAL	214	BLD	16	12	1	23	1	1	75
	Mannosan	MANNO	188	BLD	14	10	BLD	17	1	1	68
Fungal markers (n=3)	Mannitol	MANNI	108	5	31	22	41	8	22	47	31
	Sorbitol	SOR	49	BLD	6	4	21	1	2	4	2
	Arabitol	ARA	110	6	30	18	31	9	25	40	42
Dicarboxylic acids (n=5)	Phthalic acid	PHA	23	BLD	3	1	2	3	10	2	2
	Succinic acid	SA	49	BLD	19	21	30	10	10	20	22
	Azelaic acid	AZA	25	BLD	5	BLD	14	2	7	3	3
	Glutaric acid	GLU	10	BLD	3	1	4	2	1	4	3
	Malic acid	MA	215	BLD	11	2	12	4	2	11	36
Isoprene SOA (n=3)	2-Methylerythritol	2MT2	133	BLD	21	2	38	1	9	45	2
	2-Methylglyceric acid	2MGA	54	BLD	10	1	19	1	5	20	2
	2-Methylthreitol	2MT1	52	BLD	8	1	14	1	4	16	1
α-pinene SOA (n=3)	3-Hydroxyglutaric acid	3HGA	10	BLD	3	1	4	2	1	5	2
	Cis pinonic acid	CPA	53	BLD	12	19	25	8	7	10	3
	3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid	MBTCA	7	BLD	1	1	2	1	BLD	3	BLD

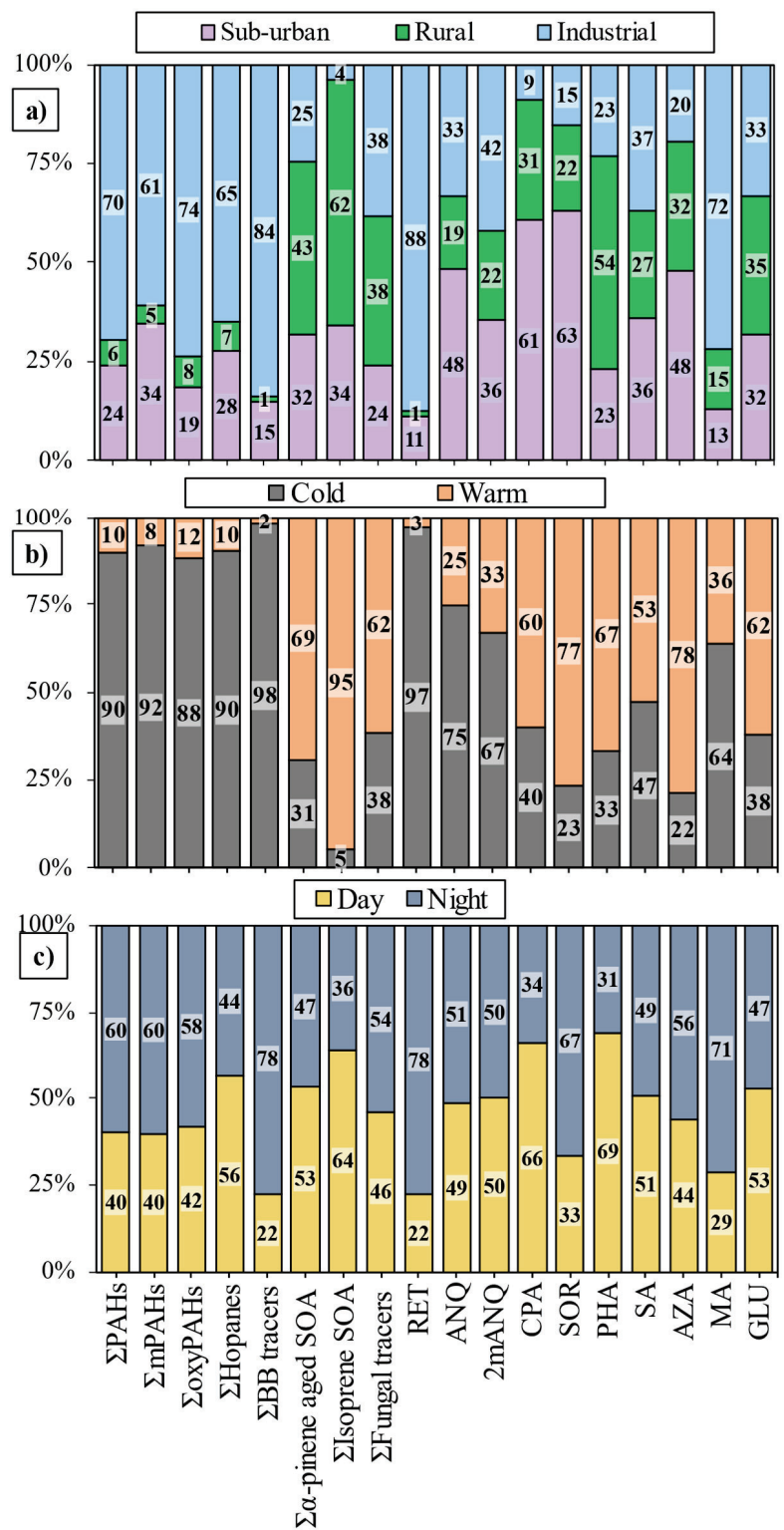


Figure S5. Percentage distributions of each group and individual compounds by category: a) Sampling site, b) Season, and c) period of the day. The average concentrations of the category variables for each group or individual compound were divided by the sum of averages of all category variables, and expressed in percentage.

S.3. Vertical soundings

To calculate the potential temperature from the temperature measured from the dataloggers, the pressure at both altitudes was calculated using the barometric formula for a standard atmosphere.

During the winter campaign of 2021 in the sub-urban site (Figure S6 a), the late afternoon sounding (S1) and the two early morning soundings (S2 and S5) were performed under inversion conditions. In contrast, soundings conducted at midday occurred under standard atmospheric conditions. This behaviour agrees with the nighttime formation of the temperature inversions due to the radiative cooling of the surface. In fact, in the temperature evolution of soundings S2 and S5 it can be observed how the temperature inversions are broken around 9 am when the temperature at the surface increases with the solar warming. Similar profiles were observed in the same site in the winter campaign of 2022 although the inversion lasted longer in sounding S18 and standard conditions were not achieved at midday (S14). Contrastingly, in the summer campaign in this sub-urban site potential temperature at both heights was very similar although it was always slightly higher at balloon level indicating atmospheric stability.

The soundings in the rural site were conducted between May and July 2021, encompassing both a spring and a summer campaign. The soundings in the early morning were performed under inversion conditions although the temperature difference was smaller in the spring campaign. In contrast, in the soundings R3 and R4, performed after sunrise, the inversion was already broken.

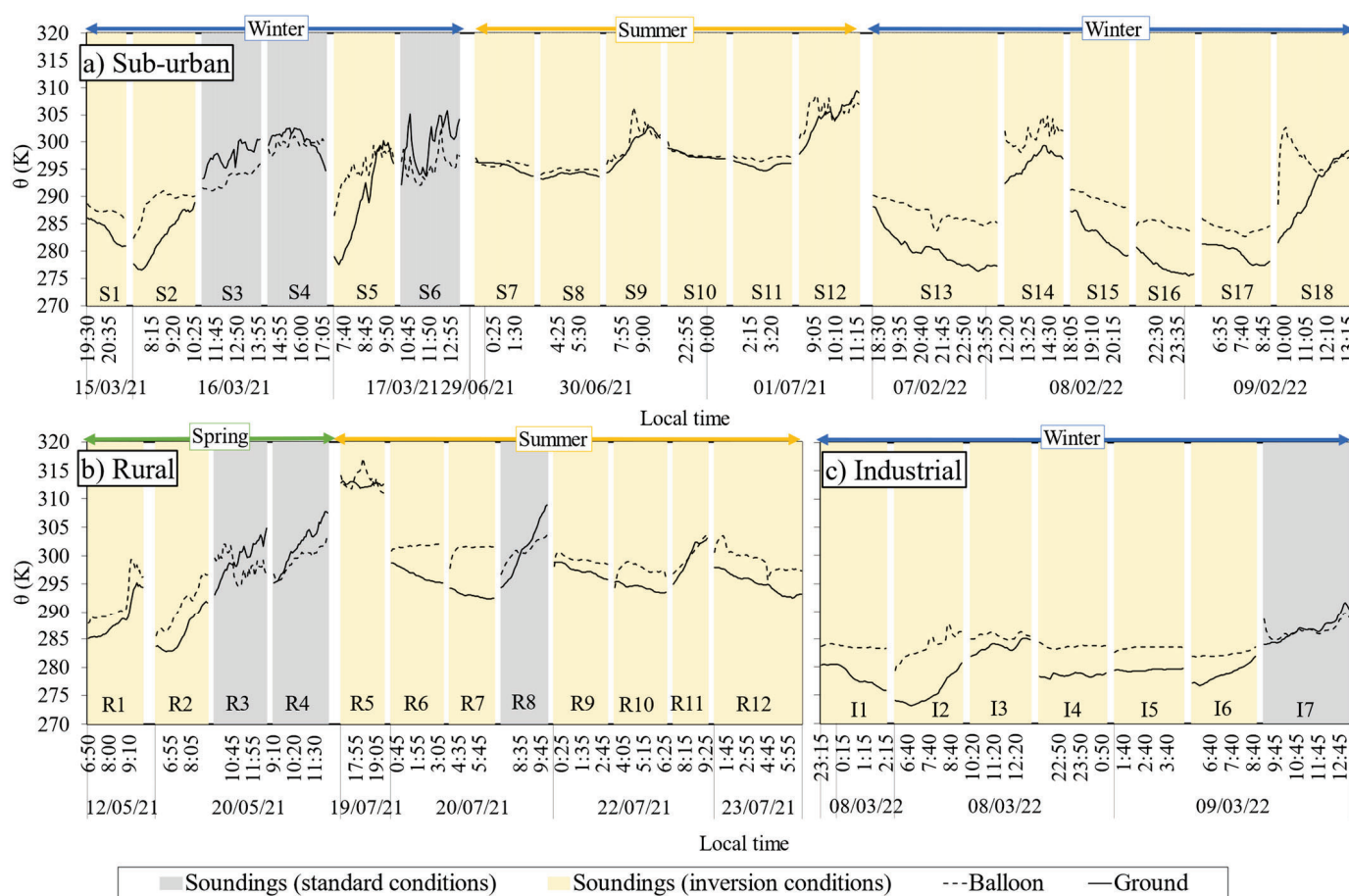


Figure S6 Potential temperature variation at ground and balloon levels for all soundings performed. The soundings (Sx, Rx or Ix) with yellow backgrounds in the graph are sampling conducted under temperature inversion conditions, while the grey backgrounds represent samplings under standard atmospheric conditions.

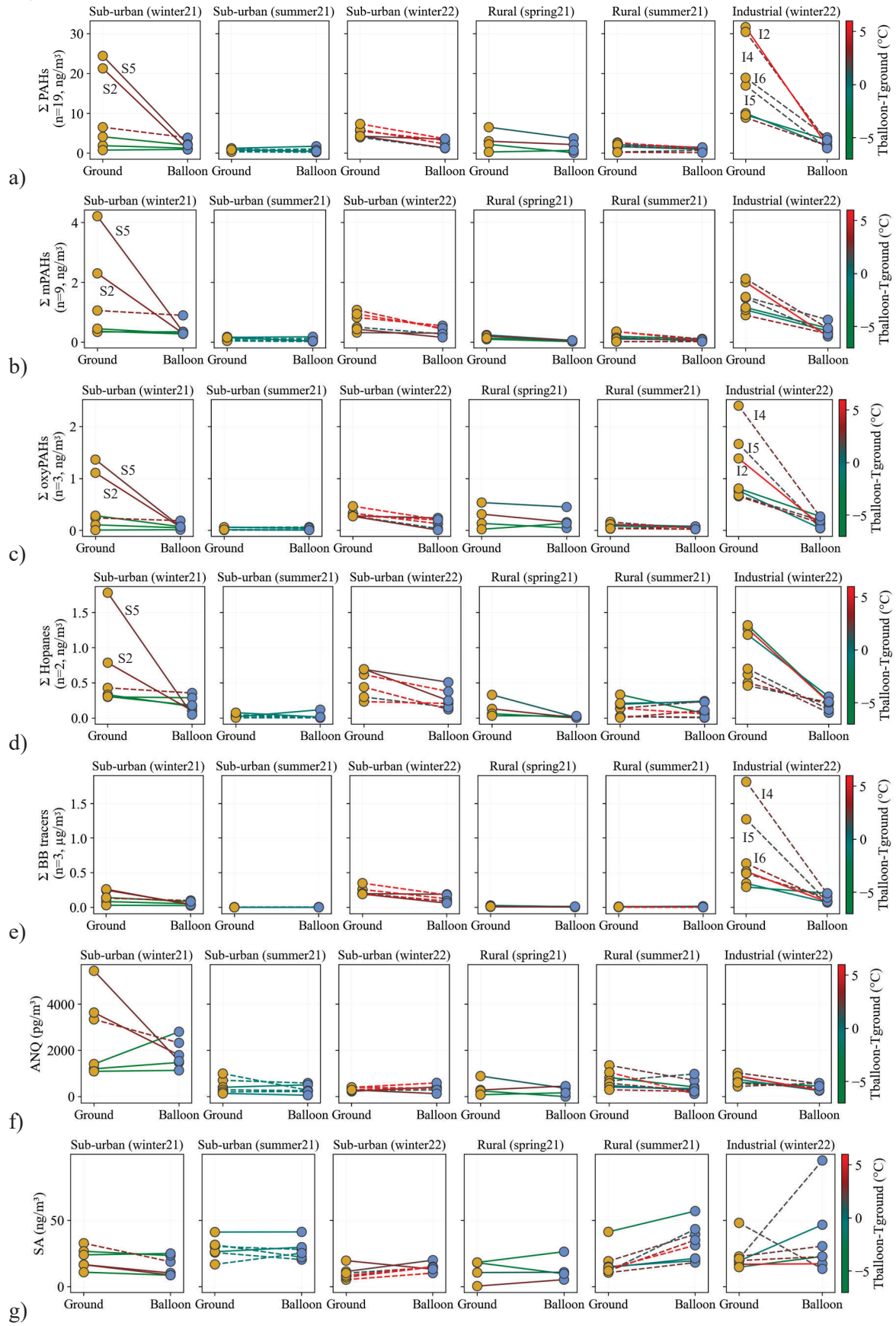
Similar patterns were observed during the summer campaign, with more pronounced inversions during the night.

The 7 soundings in the industrial site were performed in March 2022. The five soundings performed during night-time and the early morning were under inversion conditions. The daytime sounding I3 was also under temperature inversion while I7 was considered standard conditions.

Table S4. P-values for the Wilcoxon signed rank test for paired samples between ground and balloon ratios shown in Figure 2.

p-value Wilcoxon	Day inversion	Night inversion	Day Standard
<i>Cold</i>			
PHA/NAP	0.25	0.008	1.0
PHA/PAH (n=14)	0.13	0.008	1.0
ANQ/ANT	0.06	0.13	0.13
BAP/BEP	0.16	0.008	0.25
BAP/PAH (n=14)	0.16	0.008	0.25
BAA/PAH (n=14)	0.09	0.008	0.50
O3	0.03	0.004	0.88
<i>Warm</i>			
Σ2MT/ISO	0.5	0.13	1.0
2MGA/ISO	0.5	0.07	1.0
CPA/APIN	1.0	0.06	1.0
(MBTCA+3HGA)/CPA	0.63	0.01	0.50
O3	0.38	0.06	0.25
<i>Warm rural</i>			
2MGA/Σ2MT	0.25	0.13	0.75
<i>Warm suburban</i>			
2MGA/Σ2MT	1.0	0.13	-

Figure S7 Part 1



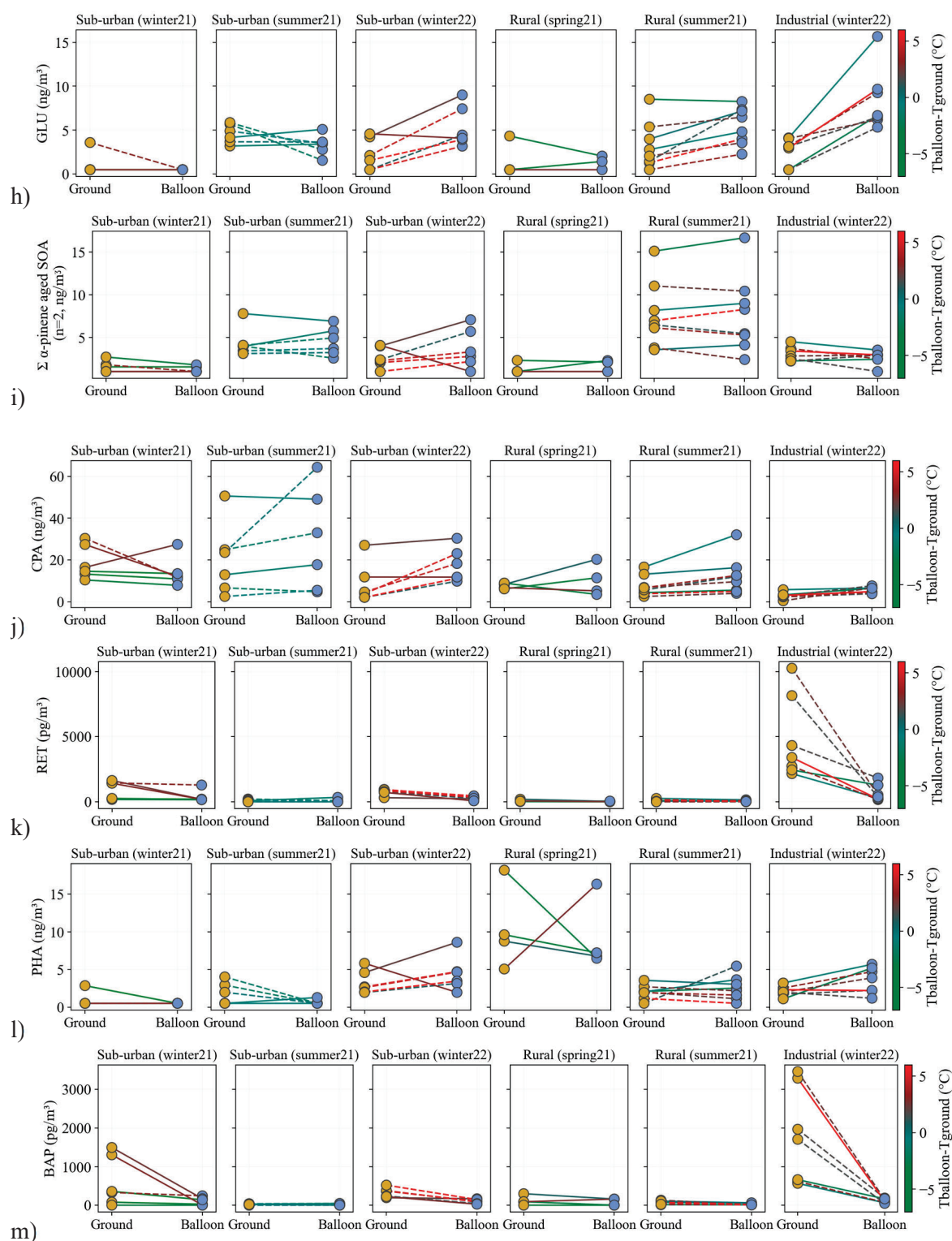


Figure S7 Concentration of groups and individual compounds at ground and balloon levels for the 37 soundings. Line color describes the temperature difference between the balloon and the ground while solid and dashed lines indicate day-time and night-time sounding, respectively.

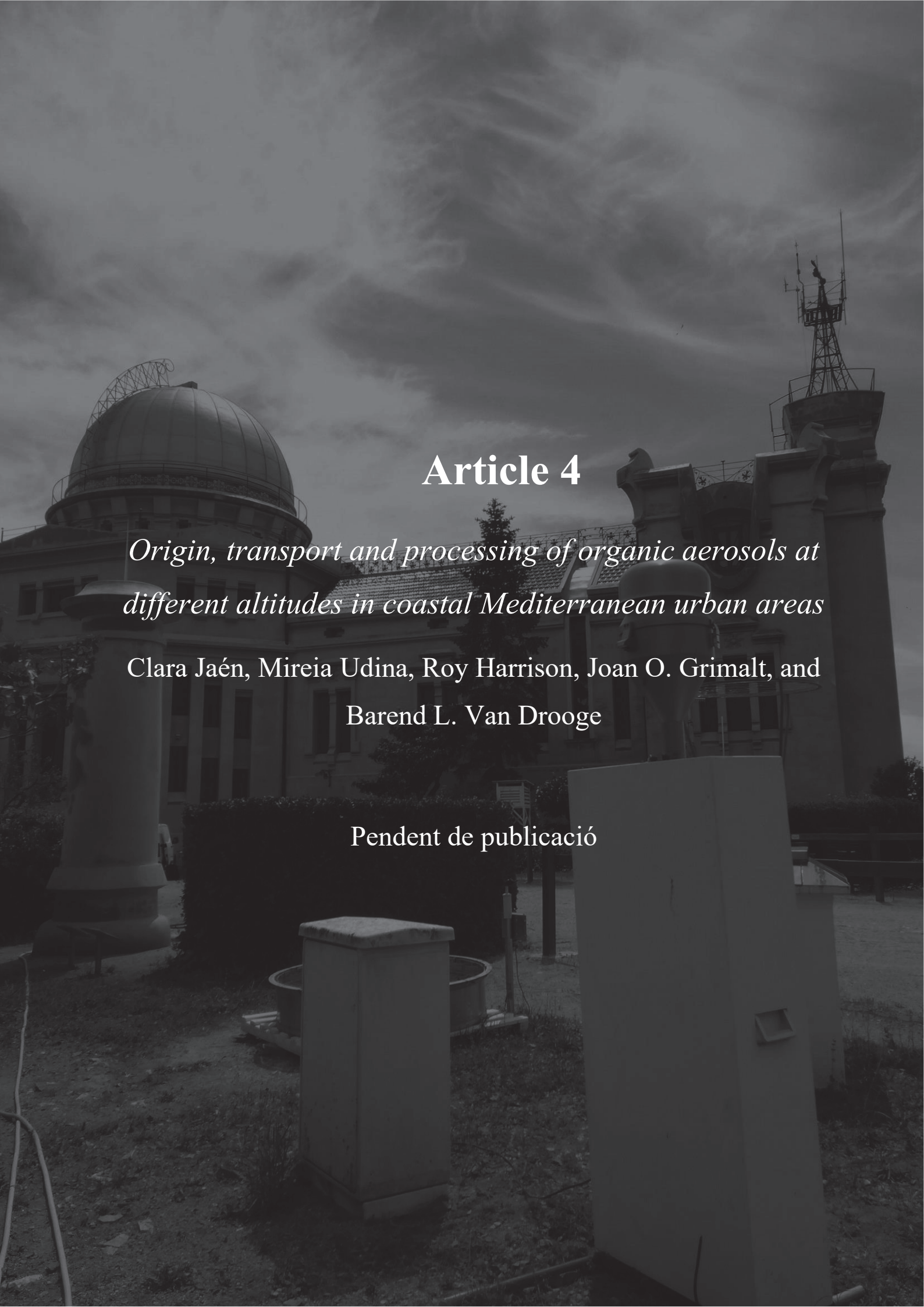
References SM

- Alam, M. S., Delgado-Saborit, J. M., Stark, C., & Harrison, R. M. (2014). Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(5), 2467–2477. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2467-2014>
- Alam, M. S., Keyte, I. J., Yin, J., Stark, C., Jones, A. M., & Harrison, R. M. (2015). Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. *Atmospheric Environment*, 122, 427–438. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.050>
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(20), 10353–10371. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013>
- Barrado, A. I., García, S., Castrillejo, Y., & Barrado, E. (2013). Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*, 67, 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.030>
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., & Puxbaum, H. (2008). Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*, 42(3), 588–593. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2007.10.013>
- Bulejko, P., Adamec, V., Schüllerová, B., & Skeřil, R. (2016). Levels, sources, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brno, Czech Republic: a 5-year study. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20), 20462–20473. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7172-5>
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C. A., & Puxbaum, H. (2009). Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmospheric Environment*, 43(13), 2186–2195. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2009.01.012>
- Cerqueira, M., & Matos, J. (2019). A one-year record of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban background site in Lisbon Metropolitan Area, Portugal. *Science of the Total Environment*, 658, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.151>
- Chimjarn, S., Delhomme, O., & Millet, M. (2021). Temporal distribution and Gas/Particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of Strasbourg, France. *Atmosphere*, 12(3), 337. <https://doi.org/10.3390/atmos12030337>
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., & Artaxo, P. (2004). Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303(5661), 1173–1176. <https://doi.org/10.1126/science.1092805>
- Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L. E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefenelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., ... Prévôt, A. S. H. (2020). Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587(7834), 414–419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>
- Delgado-Saborit, J. M., Aquilina, N., Baker, S., Harrad, S., Meddings, C., & Harrison, R. M. (2010). Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples. *Analytical Methods*, 2(3), 231–242. <https://doi.org/10.1039/b9ay00157c>
- Fang, J., Kawamura, K., Ishimura, Y., & Matsumoto, K. (2002). Carbon isotopic composition of fatty acids in the marine aerosols from the western north pacific: Implication for the source and atmospheric transport. *Environmental Science & Technology*, 36(12), 2598–2604. <https://doi.org/10.1021/es015863m>

- Fontal, M., van Drooge, B. L., López, J. F., Fernández, P., & Grimalt, J. O. (2015). Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *Journal of Chromatography A*, 1404, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>
- Graham, B., Guyon, P., Maenhaut, W., Taylor, P. E., Ebert, M., Matthias-Maser, S., Mayol-Bracero, O. L., Godoi, R. H. M., Artaxo, P., Meixner, F. X., Lima Moura, M. A., Eça D'Almeida Rocha, C. H., Van Grieken, R., Glovsky, M. M., Flagan, R. C., & Andreae, M. O. (2003). Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D24), 4765. <https://doi.org/10.1029/2003jd004049>
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., & others. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Hawthorne, S. B., Miller, D. J., & Kreitinger, J. P. (2006). Measurement of total polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in sediments and toxic units used for estimating risk to benthic invertebrates at manufactured gas plant sites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(1), 287–296. <https://doi.org/10.1897/05-111R.1>
- Jaén, C., Titos, G., Castillo, S., Casans, A., Rejano, F., Cazorla, A., Herrero, J., Alados-Arboledas, L., Grimalt, J. O., & van Drooge, B. L. (2023). Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain). *Science of The Total Environment*, 905, 167178. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167178>
- Jaén, C., Villasclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J. O., Udina, M., Bedia, C., & van Drooge, B. L. (2021). Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia. *Atmosphere*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>
- Jakovljević, I., Pehcec, G., Vadić, V., Čačković, M., Tomašić, V., & Jelinić, J. D. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ particle fractions in an urban area. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 11(7), 843–854. <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0603-3>
- Kanellopoulos, P. G., Chrysoschou, E., Koukoulakis, K., Vasileiadou, E., Kizas, C., Savvides, C., & Bakeas, E. (2020). Polar organic compounds in PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols from a background Eastern Mediterranean site during the winter period: Secondary formation, distribution and source apportionment. *Atmospheric Environment*, 237, 117622. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2020.117622>
- Kautzman, K. E., Surratt, J. D., Chan, M. N., Chan, A. W. H., Hersey, S. P., Chhabra, P. S., Dalleska, N. F., Wennberg, P. O., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2010). Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(2), 913–934. <https://doi.org/10.1021/jp908530s>
- Kerminen, V. M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A. S., & Kulmala, M. (2000). Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D7), 9255–9264. <https://doi.org/10.1029/1999JD901203>
- Keyte, I. J., Harrison, R. M., & Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333–9391. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Lara, R., van Drooge, B. L., Canals-Angerri, A., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., & Negral, L. (2023). Key factors for abating particulate matter in a highly industrialized area in N Spain: Fugitive emissions and secondary aerosol precursors. *Chemosphere*, 341, 139959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139959>
- Lara, S., Villanueva, F., Martín, P., Salgado, S., Moreno, A., & Sánchez-Verdú, P. (2022). Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM₁₀ urban aerosols. A comprehensive data analysis. *Chemosphere*, 294, 133745. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133745>

- Li, Y., Wu, Y., Xu, J., Wu, A., Zhao, Z., Tong, M., & Luan, S. (2021). Chemical characterization of particulate organic matter from commercial restaurants: Alkyl PAHs as new tracers for cooking. *Science of the Total Environment*, 770, 145308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145308>
- Link, M. F., Brophy, P., Fulgham, S. R., Murschell, T., & Farmer, D. K. (2021). Isoprene versus Monoterpenes as Gas-Phase Organic Acid Precursors in the Atmosphere. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(6), 1600–1612. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00093>
- Madruga, D. G., Ubeda, R. M., Terroba, J. M., dos Santos, S. G., & García-Camero, J. P. (2019). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a representative urban location (indoor-outdoor) from South Europe: Assessment of potential sources and cancer risk to humans. *Indoor Air*, 29(5), 817–827. <https://doi.org/10.1111/ina.12581>
- Nordin, E. Z., Uski, O., Nyström, R., Jalava, P., Eriksson, A. C., Genberg, J., Roldin, P., Bergvall, C., Westerholm, R., Jokiniemi, J., Pagels, J. H., Boman, C., & Hirvonen, M. R. (2015). Influence of ozone initiated processing on the toxicity of aerosol particles from small scale wood combustion. *Atmospheric Environment*, 102, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.068>
- 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. (2011). Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 1989–2013. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1989-2011>
- Pehcec, G., Jakovljević, I., Godec, R., Sever Štrukil, Z., Žero, S., Huremović, J., & Džepina, K. (2020). Carcinogenic organic content of particulate matter at urban locations with different pollution sources. *Science of the Total Environment*, 734, 139414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139414>
- Pérez-Pastor, R., Salvador, P., García-Gómez, H., García-Alonso, S., Toro, M., Artíñano, B., & Alonso, R. (2023). Characterization of organic aerosols at the Natura 2000 remote environment of Sanabria Lake (Spain): Evaluating the influence of African dust and regional biomass burning smoke. *Atmospheric Environment*, 298, 119634. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119634>
- Piazzalunga, A., Anzano, M., Collina, E., Lasagni, M., Lollobrigida, F., Pannocchia, A., Fermo, P., & Pitea, D. (2013). Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy. *Journal of Aerosol Science*, 56, 30–40. <https://doi.org/10.1016/J.JAEROSCI.2012.07.005>
- Ramdahl, T. (1983). Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306(5943), 580–582. <https://doi.org/10.1038/306580a0>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2700–2711. <https://doi.org/10.1021/es00049a008>
- Sánchez-Piñero, J., Moreda-Piñero, J., Turnes-Carou, I., Fernández-Amado, M., Muniategui-Lorenzo, S., & López-Mahía, P. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter (PM₁₀) at a Southwestern Europe coastal city: status, sources and health risk assessment. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 14, 1325–1339. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-01022-w/Published>
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2002). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C₁–C₃₂ Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1169–1180. <https://doi.org/10.1021/es0108077>
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2007). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 41, 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.069>
- Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3), 129–162. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)

- Szmigielski, R., Surratt, J. D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Sorooshian, A., Seinfeld, J. H., & Claeys, M. (2007). Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(1), 101–116. <https://doi.org/10.1002/jms.1146>
- The European parliament and the Council of the European Union. (2004). Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the Council of 15 december 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union*, L 23/3-L 23/13.
- Theodosi, C., Panagiotopoulos, C., Nouara, A., Zampas, P., Nicolaou, P., Violaki, K., Kanakidou, M., Sempéré, R., & Mihalopoulos, N. (2018). Sugars in atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 163, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.09.001>
- Tomaz, S., Shahpoury, P., Jaffrezo, J. L., Lammel, G., Perraudin, E., Villenave, E., & Albinet, A. (2016). One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *Science of the Total Environment*, 565, 1071–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137>
- van Drooge, B. L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Querol, X., & Grimalt, J. O. (2022). Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada). *Environmental Science and Pollution Research*, 29(24), 36255–36272. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>
- Van Drooge, B. L., & Grimalt, J. O. (2015). Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13), 7735–7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>
- van Drooge, B. L., Prats, R. M., Jaén, C., & Grimalt, J. O. (2023). Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(3), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>
- Vicente, A., Calvo, A., Fernandes, A. P., Nunes, T., Monteiro, C., Pio, C., & Alves, C. (2017). Hydrocarbons in particulate samples from wildfire events in central Portugal in summer 2010. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 53, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.02.022>
- Yang, C., Wang, Z., Yang, Z., Hollebone, B., Brown, C. E., Landriault, M., & Fieldhouse, B. (2011). Chemical fingerprints of Alberta oil sands and related Petroleum Products. *Environmental Forensics*, 12(2), 173–188. <https://doi.org/10.1080/15275922.2011.574312>
- Yttri, K. E., Simpson, D., Stenstrom, K., Puxbaum, H., & Svendby, T. (2011). Source apportionment of the carbonaceous aerosol in Norway – quantitative estimates based on ¹⁴C, thermal-optical and organic tracer analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(17), 9375–9394. <https://doi.org/10.5194/acp-11-9375-2011>
- Zangrando, R., Barbaro, E., Kirchgeorg, T., Vecchiato, M., Scalabrin, E., Radaelli, M., Đorđević, D., Barbante, C., & Gambaro, A. (2016). Five primary sources of organic aerosols in the urban atmosphere of Belgrade (Serbia). *Science of The Total Environment*, 571, 1441–1453. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.06.188>



Article 4

Origin, transport and processing of organic aerosols at different altitudes in coastal Mediterranean urban areas

Clara Jaén, Mireia Udina, Roy Harrison, Joan O. Grimalt, and
Barend L. Van Drooge

Pendent de publicació

Origin, transport and processing of organic aerosols at different altitudes in coastal Mediterranean urban areas

Clara Jaén^{1,2}, Mireia Udina³, Roy Harrison⁴, Joan O.Grimalt¹ and Barend L.van Drooge¹

¹Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Jordi-Girona, 18-26, Barcelona, 08034, Catalonia, Spain

²Doctoral Programme in Analytical Chemistry and the Environment, University of Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

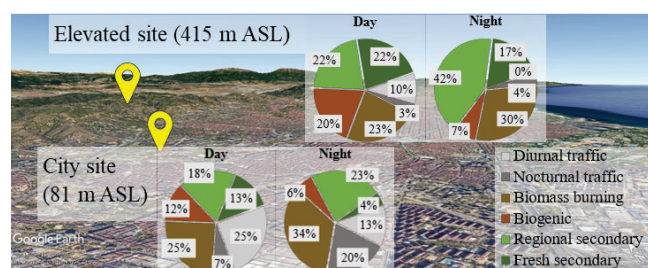
³Department of Applied Physics—Meteorology, University of Barcelona, C/ Martí i, Franquès, 1, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

⁴Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth and Environmental Sciences University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom

ABSTRACT

Organic molecular markers in atmospheric PM₁₀ were analysed by off-line GC-MS techniques in an urban background site (81 m above sea level (asl)) and in a nearby elevated sub-urban background site (415 m asl), in cold and warm periods in Barcelona; situated in the Western Mediterranean Basin. Previous studies reported similar PM concentrations and substantial organic matter contributions in both sites but did not analyze the organic molecular composition, which is expected to vary within the city's vertical airshed due to a weakening influence of local emission sources and enhanced influence of regional air masses. Multi-variant analysis of organic molecular marker concentrations, together with major air quality parameters (NO, NO₂, O₃, PM₁₀), resolved six components that represented primary emissions sources and secondary organic aerosol formation processes: 1) diurnal traffic 2) nocturnal traffic, 3) biomass burning, 4) biogenic with primary and secondary organic markers, 5) fresh secondary, and 6) regional secondary. Urban traffic emissions reached the elevated site during daytime through the sea-mountain breeze, while nocturnal traffic emissions accumulated in the nighttime urban atmosphere, when the two sites were often disconnected by temperature inversions. Biomass burning, dominant in the cold period, was the main contributor to toxic PAHs in these two background sites. Regional secondary organic aerosol contribution was more abundant in the elevated background site. Several SOA formation mechanisms were identified such as the oxidation of traffic emissions by NO_x, the aqueous-phase oxidation under high relative humidity, and formation of fresh SOA under conditions of low relative humidity.

Graphical abstract:



Keywords:

- Organic markers
- Regional SOA
- Vertical distribution
- Residual layer
- Source apportionment

1 Introduction

Particulate matter (PM) interacts with solar radiation modifying the Earth's radiation balance and involving deleterious effects on the ecosystems and human health (Garland et al., 2008; Malavelle et al., 2019; Soleimanian et al., 2020). Chronic PM exposure has been related with increased incidences of stroke, lung cancer, asthma, type II diabetes, myocardial infarction, and mental illnesses (Chen & Hoek,

2020; IARC, 2013; Janssen et al., 2013; Lida et al., 2017; Manisalidis et al., 2020; Tsai et al., 2019).

Airborne PM is generated by primary sources such as traffic, industries, wildfires, and formed secondarily in the atmosphere by photochemical transformations, nucleation or condensation processes of smaller particles or gas-phase compounds in the atmosphere. Both primary and secondary PM can have natural or anthropogenic origins, and their relative contributions depend on the characteristics and

intensity of local emissions as well as on the chemical and physical atmospheric conditions. The most important PM constituents are inorganic salts, crustal and anthropogenic minerals, elemental carbon, and organics (Brines et al., 2019; Harrison, 2020; Myhre et al., 2009; Tao et al., 2021).

The contribution of organic aerosol (OA) to PM varies from 20 % to 80 % (Jimenez et al., 2009; Murphy et al., 2006; Putaud et al., 2004; Zhang et al., 2007). Primary organic aerosols (POA) include marker compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) generated during incomplete combustion of biomass or fossil fuels, hopanes from mineral oils, or anhydrosaccharides from biomass combustion. Conversely, the oxidation of volatile organic compounds (VOC) leads to the formation of the secondary organic aerosols (SOA) (Atkinson, 2000; Odum et al., 1996; Palm et al., 2018; Srivastava et al., 2022). This oxidation implies an addition of oxygen and/or nitrogen atoms to the molecular structures reducing the volatility. The VOCs undergoing these processes can be either from biogenic origin such as isoprene and α -pinene or derived from anthropogenic activities like volatile aliphatic and aromatic hydrocarbons, which can be very relevant in Mediterranean cities (Minguillón et al., 2016; van Drooge et al., 2018).

The presence of multiple PM emission sources, combined with unfavorable meteorological conditions, often leads to poor air quality in urban environments. The most severe air quality events typically occur during strong anticyclonic conditions, which promote temperature inversions that trap surface-emitted primary pollutants within shallow mixing layers. Under these conditions, ozone (O_3) can accumulate in nocturnal residual layers above the inversion (Jaén, Udina, et al., 2021; Massagué et al., 2021). The accumulation of this strong oxidant may also enhance SOA formation in these upper layers as well as during daytime due to increased photochemical activity. This phenomenon is especially relevant in the Western Mediterranean Basin (WMB) that has particular air pollution dynamics due to its location between mid-latitudes and subtropical regimes and the influence of the Mediterranean Sea (Derstroff et al., 2017).

Over the last decade, several studies carried out in the metropolitan area of Barcelona gave insight on the spatial and vertical evolution of particles and other air quality parameters in the urban airshed, although the molecular organic composition was only described at the lower city level (Alier et al., 2013; Brines et al., 2019; Dall'Osto et al., 2013; van Drooge et al. 2018). These studies showed that traffic related pollutants were mainly attributed to local emission sources, while pollutants from biomass burning, harbour and industrial emissions, as well as compounds related to secondary aerosol formation processes, were of regional origin. Concerning vertical mixing within the

urban airshed, the previous studies suggested that the air column above the city presents conditions that promote new particle formation (NPF) events and SOA formation due to a presumed weakening influence of local source emissions to PM. Although the higher PM_1 / PM_{10} ratios that were observed in the elevated sites above the city can be related to these aerosol formation processes (Dall'Osto et al., 2013), it was not clear to what extent local emissions other than traffic, such as biomass burning emissions, and recirculation of regional air masses influence these elevated urban background sites.

Organic matter is an important contributor to PM_{10} in the urban background sites, but detailed information on the molecular organic compound composition at various altitudes is limited and has not been studied yet in this vertical urban Mediterranean setting. The present study aims to characterize the POA emissions and accumulation conditions, as well as SOA formation processes in the urban background atmosphere of Barcelona through the analysis of molecular organic markers in PM_{10} in two altitudes (81 m above sea-level (m asl) and 415 m asl) at 12-hour intervals, covering day and nighttime over one week in warm and cold periods.

2 Materials and Methods

2.1 Sampling sites

Barcelona is located on the north-eastern coast of the Iberian Peninsula in the Western Mediterranean Basin. This region is a model case of environmental challenges in transition zones between temperate and arid climates. The WMB experiences intense solar radiation throughout the year, leading to high photochemical activity, even in winter. This solar activity interacts with the biogenic VOCs emitted by the region's abundant vegetation, resulting in the formation of large amounts of SOA (Ciccioli et al., 2023; van Drooge et al. 2018). Additionally, the PM mass and composition in the WMB are often altered by the transport of mineral dust from the arid regions of North Africa worsening the air quality in the basin (Querol et al., 2009; Schepanski et al., 2016).

The synoptic and regional meteorological scale affecting the WMB is mainly driven by the Azores high-pressure system, the Saharan and Iberian low-pressure, the topography, and the heat-moisture regulation by the Mediterranean Sea. The interactions between these factors lead to highly contrasting temperature, humidity and rainfall conditions among seasons. Barcelona is geographically limited by two rivers on the east and west sides, by the Mediterranean Sea in the south and by the Collserola hills in the north (512 m asl). Due to this orography, the city is typically influenced by sea breezes that flow inland during the day

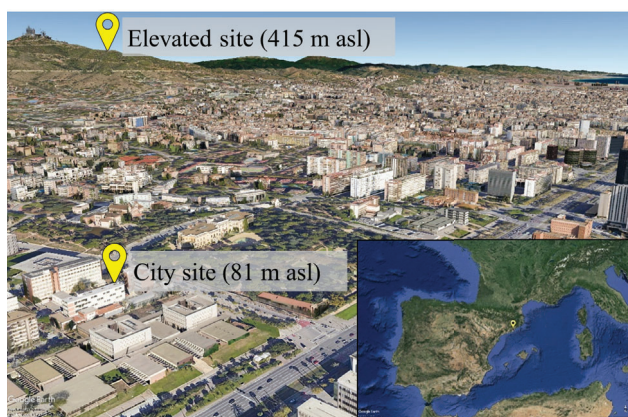


Figure 1: Sampling sites in Barcelona. Source: Google Earth.

as solar heating enhances the vertical ascent of warmer air over the city creating a surface horizontal thermal gradient. At night, the opposite occurs as the cooler air above the city subsides. In the absence of large-scale meteorological phenomena, this can create a recirculation pattern, leading to distinct air masses at the surface and upper levels.

The city of Barcelona is home to 1.7 million inhabitants, while its metropolitan area hosts around 3.7 million people, involving one of the highest population densities in Europe (16.339 hab./km²). The car density in the city is around 6.000/km² with a daily vehicle flux of 350.000 in the city centre and up to 151.000 in the main ring roads (Barcelona city council., 2020). Moreover, the activities in the nearby harbour and airport, the agricultural works in the Llobregat river delta and the emissions from several industrial zones and power plants in the metropolitan area are additional potential sources influencing the air quality of the city (Dall'Osto et al., 2013).

In order to assess how the interactions between these specific meteorological conditions and multisource particle emitters determine the organic composition of airborne aerosol in the city, PM₁₀ was collected at two background sampling stations were installed at two altitudes (Figure 1). One, at 81 m asl, in the urban background site of IDAEA (city site), and the other, at 415 m asl, situated on a hill top of the Collserola hills overlooking the city (elevated site). The sites are separated by a horizontal distance of 3.5 km. The urban background site is situated within the city airshed while the atmosphere in the elevated site can be located either within the urban airshed or above the atmospheric layer influenced by the city in the case of low planetary boundary layer height (PBLH) because of strong temperature inversions.

2.2 Sampling methodology

PM₁₀ samples were collected at 12 hours intervals on 150 mm-diameter quartz filters (Pall Corporation, USA)

by means of a high-volume sampler (DHA-80, Digital, Switzerland) equipped with a PM₁₀ inlet. Filters were pre-baked at 450 °C before use. The instrument air flow was 500L/min, providing a final sample volume of 360 m³. Sample collection was performed simultaneously at both sites during two one-week campaigns in the warm and cold periods (April 26-May 3, 2022 and January 31-February 6, 2023, respectively). Daytime samples were taken from 7:00 to 19:00 UTC (9:00 to 21:00 and 8:00-20:00 local time during the warm and cold periods, respectively). The nighttime samples were collected from 19:00 to 7:00 UTC.

2.3 Chemical analysis

The analytical procedure to determine the concentration of organic compounds in the samples was performed as described in previous studies (Fontal et al., 2015; Jaén et al., 2023; Jaén, Villasclaras, et al., 2021). Briefly, two 45 mm-diameter punches of the whole filter were spiked with deuterated PAH (phenanthrene-d10, anthracene-d10, fluoranthene-d10, pyrene-d10, benzo[a]anthracene-d12, chrysene-d12, benzo[b]fluoranthene-d12, benzo[k]fluoranthene-d12, benzo[a]pyrene-d12, indeno[1,2,3-cd]pyrene-d12, dibenzo(a,h)anthracene-d14, benzo[ghi]perylene-d12), succinic acid-d4 and levoglucosan-d7. Then, the filter fractions were extracted with a dichloromethane: methanol 1:1 v/v mixture by ultra-sonication (3 × 10 mL; 15 min). The obtained extracts were filtered with glass-microfibre discs and concentrated to 0.5 mL by means of roto-evaporators and with a nitrogen stream. A 25 µL aliquot of the extract was transferred to a conical vial, evaporated to dryness and treated with 25 µL of BSTFA and 10 µL of pyridine to obtain the trimethylsilyl derivatives of the compounds with hydroxyl groups. This aliquot was injected to a GC-MS (8290 GC with 5975 MSD, Agilent Technologies) in full scan mode to quantify the polar compounds (isoprene or α -pinene SOA products, dicarboxylic acids and saccharides). A liquid-liquid extraction was performed with the remaining extract with n-hexane (3 × 0.5 mL) to analyse the non-polar fraction (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), their methyl (mPAH) and oxygenated (oxyPAH) derivatives, alkanes and hopanes). The hexane extract was concentrated with a nitrogen stream to a final volume of 25 µL prior to its injection in a Q-Exactive GC Orbitrap MS (Agilent Technologies) in full scan mode. The chromatographic separation was obtained with a HP-5MS 60 m capillary column for the polar compounds and with a HP-5MS 30 m column for the non-polar.

Two additional 45 mm-diameter punches of the filter were spiked with 9-nitroanthracene-d9 and extracted with 7 mL of DCM by ultra-sonication during 20 min for the analyses of nitro derivatives of PAH (nitro-PAH). The extract was concentrated with a nitrogen stream and then filtered with anhydrous sodium sulphate contained in a

Pasteur pipette with glass wool. The filtered extract was further evaporated to 50 μL with a nitrogen stream, 50 μL of nonane were added to the extract and the concentration continued to evaporate the remaining DCM. The extracts were analyzed by GC-MS using an Agilent 5973N Inert EI/CI Mass Spec Selective Detector with a Agilent 6890N Gas Chromatograph) operated in SIM and in negative ion chemical ionisation (NICI) mode equipped with a Restek Rxi-5Sil MS 60 m column (2022 campaign) or by GC-MS/MS using an Agilent 7000 Series Triple Quad) equipped with a HP-5MS 60 m capillary column (2023 campaign). In this last case, the instrument operated under electron impact ionization and multiple reaction monitoring (MRM) mode was used for acquisition. These instrumental methodologies provided equivalent nitro-PAH results.

Sixty-eight compounds were identified and quantified based on their chromatographic retention times, mass spectra and calibration with analytical internal standards. Field blanks of each sampling campaign and site were collected and treated together with the sample filters. The average blank levels were subtracted from the sample concentrations. Methods limit of detection (MLOD) were determined as the average blank level plus three times the standard deviation of blanks or by the instrumental limit of detection (ILOD) in case of blanks below this limit. ILOD was set based on a minimum signal-to-noise ratio of 3. To process the data, concentrations below MLOD were replaced by half of this value.

2.4 Air quality and meteorological data

NO , NO_2 , O_3 and PM_{10} hourly values were obtained from the two air quality stations of the Atmospheric Pollution Monitoring and Forecasting Network situated in the same sites as the PM_{10} samplers: Palau Reial, IDAEA-CSIC, for the city site and Observatori Fabra for the elevated sub-urban site (Generalitat de Catalunya, 2020) (Figure S1).

Meteorological data, temperature, pressure, relative humidity, precipitation, solar radiation, mean wind velocity (10 m), mean wind direction (10 m) and solar radiation, were obtained every half an hour from two Automatic Weather Stations of the Catalan Meteorological Service (Generalitat de Catalunya, 2019). This information was measured in the elevated and low-level sampling sites. The former was located besides the elevated sampling location and the latter at 1.2 km distance of the city site (Figure S1). Complementary meteorological data nearby the Barcelona harbour was obtained from a station located in this installation (Figures S1 and S2).

PBLHs were estimated from a CL31 Vaisala Ceilometer set located at 98 m asl and at 340 m in horizontal distance from the city site (Figure S1). The original data was processed using the Vaisala Boundary-Layer View software

(BL-VIEW) Enhanced Gradient method (García-Dalmau et al., 2021; VAISALA, 2020) followed by a selection algorithm based on the methodology of Lotteraner and Piringer (2016) to obtain PBLH values every 10 minutes.

2.5 Air mass trajectories and clustering

Backward air trajectories for 96 h were computed with the NOAA HYSPLIT model (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015) provided with NCEP/NCAR Global Reanalysis Data (Kalnay et al., 1996) with a horizontal resolution of 2.5 degrees as meteorological files. The trajectories were computed hourly for the two sampling campaigns at the city site at 100 m above ground level (agl), at the elevated site at 400 m agl, and at the middle point between both sites at 200 m agl as starting locations. Moreover, a 48 h-cluster analysis joining the two sets of trajectories (the two sampling periods) was performed to elucidate the air mass sources reaching Barcelona at a mesoscale to synoptic meteorological scale. This analysis provided the origins of air masses during the sampling periods. The clustering algorithm groups similar trajectories in clusters and represent them by their mean trajectory. The optimal number of clusters was 5 considering the percentage change in total spatial variance through a step-wise reduction in cluster numbers (92 % from 5 to 4 clusters in the last case). Moreover, the geographical interpretation of the clusters was also taken into consideration. Given the proximity between sampling sites, a lack of significant differences between different altitudes of ending point back-trajectories was observed (Figure S3). Therefore, the middle point (Figure S3 b) was used for the work description.

2.6 Multivariate analysis

Multivariate Curve Resolution—Alternating Least Square (MCR-ALS 2.0) was applied to the dataset (67 variables and 52 samples) (Jaumot et al., 2005, 2015; Tauler, 1995). MATLAB was used to perform this bilinear decomposition under non-negativity constraints (Jaén et al., 2023; Jaén, Villasclaras, et al., 2021; van Drooge et al., 2022), which are similar to those used in decompositions of Positive Matrix Factorization despite differences in the algorithms (Tauler et al., 2009). The MCR-ALS method is based on the $D = CST + E$ matrix equation to decompose the initial matrix D (normalized dataset) into a reduced number of components. The output gives: C (a matrix with sample scores for each component), ST (a matrix with compound loadings for each component; profiles) and E (a matrix with residual non-explained data). The explained variance of the final components in MCR-ALS is overlapped and not orthogonal providing more realistic environmental sources which are rarely orthogonal.

3 Results and discussion

3.1 Automatic data and air mass origin

The temporal evolution of potential temperature (θ) during both sampling campaigns exhibited similar trends at both altitudes. During the day, temperature and relative humidity (RH) remained comparable at the two sites, indicating that they were within the convective mixing layer of the urban airshed. However, temperature peaks at the elevated site appeared slightly delayed compared to the city site due to the progressive increasing of the mixing layer in the hours following sunrise. At night, more pronounced differences in temperature and RH were observed between the two sites, indicating a disconnection of the air mass at the elevated site from the one in the urban airshed. Generally, θ was higher at the elevated site showing the stability of the atmosphere under nighttime temperature inversions. This day-night dynamic was also observed in the differences between wind speed and wind directions; being similar during the day, but stronger and from a different direction in the elevated site compared to the city site during nighttime (Figure S4).

Regarding the air quality parameters, this nocturnal decoupled behaviour was also observed for ozone that showed a very weak correlation between sites at night, whereas a good correlation was found during the day ($r^2 = 0.7$) (Figures S4 and S5). This oxidant remained high at the elevated background site during all day ($78 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), while in the city site, O_3 exhibited a diurnal oscillation peaking during the day ($47 \pm 19 \mu\text{g}/\text{m}^3$). This agrees with previous observations in the same sampling sites at different seasons (Dall'Osto et al., 2013) and suggest that the different oxidant distribution in the vertical column may alter the organic composition at the studied altitudes. The nitrogen oxides also showed substantial correlations between sites during the day, although always higher in the city, but they were uncorrelated at night (Figures S4 and S5). Their diurnal trends at the city site were strongly linked to traffic emissions, with pronounced peaks in the early morning and late afternoon (up to $107 \mu\text{g}/\text{m}^3$) but those high concentrations reached the elevated site only under mixing conditions of the atmosphere ($25 \pm 19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ city site; $10 \pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ elevated site). PM_{10} had moderate correlations between sites during both periods of the day ($r^2 = 0.32$ - 0.35 , Figures S4 and S5) and the overall concentration trends remained similar ($18 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ city site; $16 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ elevated site), although the slightly higher warm-period PM_{10} at the elevated site may be another indication for variations in their organic composition.

The 5 clusters of 48h-backward trajectories for both sampling periods resolved with the HYSPLIT clustering algorithm are showed in Figure S3 b. The first (warm) sampling period was dominated by southerly trajectories

(red cluster) and trajectories coming from the east (dark blue cluster). Both clusters have their origins in the Mediterranean Sea indicating regional recirculation. The end of this period was dominated by northerly trajectories coming from the European continent (light blue cluster). This change in the air mass origin from regional to continental was reflected in the air quality (Figure S4) involving a reduction of NO , NO_2 and PM_{10} peaks when the air was from the north. In these conditions, the differences in O_3 between both sampling sites were reduced. In the second (cold) sampling campaign, all trajectories reached Barcelona from the north, the first period coming more directly from the Atlantic Ocean (green cluster) while trajectories coming from the gulf of Lion were observed in the last sampling days (pink cluster). This change was again reflected in lower pollutant concentrations at the end of the campaign.

3.2 Organic aerosol composition

Table 1 shows detection frequencies (DF), MLOD, average, maximum and minimum concentrations at the city and elevated background sites and p-values for the Wilcoxon test for paired samples (WPS) between both sites, and average day and nighttime concentrations are given in Table S 1. The magnitude of these differences between sites are evaluated by calculating the Decreasing Index for each compound in each pair of samples as following:

$$DI_i = \frac{C_{\text{elevated-site},i} - C_{\text{city-site},i}}{\left(\frac{\sum_{j=1}^n C_j}{n} \right)} \quad (1)$$

where i is the specific pair of samples, and n the total number of samples. The average DIs for day and night samples are shown in Figure 2.

The average concentrations of individual PAHs ranged from 8 to $230 \text{ pg}/\text{m}^3$ at the city site and from 6 to $152 \text{ pg}/\text{m}^3$ at the elevated site. These compounds are generated by incomplete combustion, mainly from biomass and fossil fuels. Their concentrations were higher in the city site compared to the elevated site ($p < 0.05$). Similar trends were observed for the methyl-PAHs which are usually emitted alongside PAHs under relatively low temperature combustion conditions. The average levels of individual methyl-PAHs varied between 5 and $183 \text{ pg}/\text{m}^3$ at the city site and between 2 and $157 \text{ pg}/\text{m}^3$ at the elevated site. Retene (RET), which is an indicator of pinewood combustion (Ramdahl, 1983), was the more abundant methyl-PAH, with similar concentrations as predominant unsubstituted PAHs (pyrene (PYR), benzo[fluoranthenes] (BBJKFL) and benzo[ghi]perylene (BGHIP)), which suggests contribution of pinewood combustion in the sites (Van Drooge & Grimalt, 2015).

As regards to oxygenated PAHs, the average concentrations of the individual compounds ranged from 19 to 314

			City (81 m ASL, urban)				Elevated site (415 m ASL, sub-urban)				WPS
			DF	MLOD	Avg	Max	Min	Avg	Max	Min	
			%				µg/m ³				
PAH (n=20)	Phenanthrene	PHE	89	12	58	120	14	42	113	BLD	<0.05
	Anthracene	ANT	80	1	8	18	BLD	6	18	BLD	<0.05
	Fluoranthene	FL	100	3	135	587	28	84	224	10	<0.05
	Pyrene	PYR	100	4	147	334	28	97	255	12	<0.05
	Benzo[a]anthracene	BAA	100	0.4	53	125	5	34	103	2	<0.05
	Triphenylene+Chrysene	C+T	100	1	132	334	17	87	247	8	<0.05
	Benzo[b + j + k]fluoranthene	BBJKFL	100	4	230	569	27	152	433	11	<0.05
	Benzo[e]pyrene	BEP	100	2	125	305	20	80	232	6	<0.05
	Benzo[a]pyrene	BAP	100	2	94	260	8	67	217	4	<0.05
	Perylene	PYL	100	0.5	18	57	1	12	51	1	<0.05
	Dibenz[a,j]anthracene	DBAJANT	94	1	30	94	BLD	22	65	BLD	<0.05
	Indeno[123cd]pyrene	IP	100	2	127	300	25	82	222	11	<0.05
	Dibenz[a,h+a,c]anthracene	DBAH+ACANT	100	1	19	49	1	13	35	1	<0.05
	Benzo[ghi]perylene	BGHIIP	100	2	192	391	33	106	263	12	<0.05
	Anthanthrene	ANTHAN	100	0.4	39	87	10	28	67	5	<0.05
mPAH (n=13)	Coronene	COR	76	12	57	120	BLD	29	69	BLD	<0.05
	3-Methylphenanthrene	3mPHE	100	1	15	70	4	9	17	2	<0.05
	2-Methylphenanthrene	2mPHE	93	3	28	73	4	12	27	BLD	<0.05
	2-Methylanthracene	2mANT	100	0.2	5	20	1	2	9	0.2	<0.05
	9-Methylphenanthrene	9mPHE	89	2	12	60	4	6	13	BLD	<0.05
	1-Methylphenanthrene	1mPHE	100	1	14	43	3	10	31	1	<0.05
	1,7-Dimethylphenanthrene	17dmPHE	100	0.4	16	37	3	12	33	1	<0.05
	1+3-Methylfluoranthene	1+3mFL	100	0.1	34	89	3	21	61	2	<0.05
	Retene	RET	100	3	183	568	9	157	487	5	<0.05
	4-Methylpyrene	4mPYR	100	0.1	25	139	4	12	29	1	<0.05
	1-Methylpyrene	1mPYR	100	0.1	18	76	2	9	23	1	<0.05
	3-Methylchrysene	3mC	100	0.1	53	126	13	27	65	5	<0.05
oxyPAH (n=5)	6-Methylchrysene	6mC	100	0.1	10	22	2	5	11	1	<0.05
	9H-Fluoren-9-one	9FLO	65	22	67	155	BLD	61	173	BLD	0.18
	9,10-Anthraquinone	ANQ	100	9	314	745	92	289	660	60	0.07
	2-Methylanthraquinone	2mANQ	100	1	128	240	79	82	217	42	<0.05
	2,3-Dimethylanthraquinone	23dmANQ	100	2	19	120	7	10	52	3	<0.05
nitroPAH (n=2)	Benzo[a]fluorenone	BAF	100	1	63	296	18	37	88	10	<0.05
	9-Nitroanthracene	9nANT	94	1	11	33	2	5	18	BLD	<0.05
Hopanes (n=2)	2-Nitrofluorene	2nFLU	61	1	2	8	BLD	2	6	BLD	<0.05
	17a(H)21β(H)-29-norhopane	norHOP	100	8	119	319	30	44	200	8	<0.05
	17a(H)21β(H)-hopane	HOP	100	5	115	320	28	40	207	7	<0.05
							ng/m ³				
Biomass burning tracers (n=3)	Galactosan	GAL	100	0.02	6.3	23.9	1.1	5.5	21.2	0.5	<0.05
	Mannosan	MANNO	100	0.1	5.8	21.4	1.1	4.7	18.3	0.4	<0.05
	Levoglucosan	LEV	100	0.2	79.9	312.9	11.4	65.9	271.4	3.7	<0.05
Dicarboxylic acids (n=11)	Oxalic acid	OXA	98	0.4	4.7	9.4	1.0	4.8	11.0	BLD	0.92
	Malonic acid	MALA	91	0.1	1.7	4.9	BLD	2.5	7.5	BLD	<0.05
	Succinic acid	SA	100	0.8	13.5	24.7	7.2	13.3	33.9	6.0	0.67
	Glutaric acid	GLU	98	0.6	2.8	5.7	1.2	2.9	6.2	1.2	0.84
	Adipic acid	ADIA	91	0.4	0.8	1.7	BLD	0.7	1.5	BLD	0.12
	Pimelic acid	PIMA	81	0.2	0.3	0.7	BLD	0.3	0.4	BLD	<0.05
	Suberic acid	SUBA	81	0.4	0.7	1.7	BLD	0.5	0.9	BLD	<0.05
	Azelaic acid	AZA	96	2	5.1	10.7	2.4	3.3	7.9	1.8	<0.05
	Malic acid	MA	100	0.2	17.1	36.1	3.3	21.0	95.7	1.9	0.09
	Tartaric acid	TARA	100	0.01	3.5	8.3	0.2	4.3	11.4	0.1	<0.05
	Phthalic acid	PHA	100	0.2	2.0	3.8	1.0	1.7	3.3	0.6	<0.05
Fatty acid (n=1)	Oleic acid	OLEA	50	1.0	1.9	14.0	BLD	1.3	7.4	BLD	0.11
Isoprene SOA (n=3)	2-Methylglyceric acid	2MGA	100	0.2	3.0	6.5	1.0	3.5	7.0	1.1	<0.05
	2-Methylthreitol	2MT1	100	0.0	1.1	4.1	0.2	1.3	4.3	0.3	<0.05
	2-Methylerythritol	2MT2	100	0.1	3.2	12.9	0.7	3.7	14.8	0.7	0.69
α-pinene SOA (n=3)	Cis pinonic acid	CPA	100	0.2	14.3	59.3	3.1	27.0	134.2	2.7	<0.05
	3-Hydroxyglutaric acid	3HGA	100	0.02	6.8	15.0	1.1	7.0	16.5	1.0	0.37
	3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid	MBTCA	98	0.1	4.5	10.5	1.0	4.8	12.6	0.8	<0.05
Other saccharides (n=5)	Mannitol	MANNI	100	0.2	17.4	46.8	1.9	26.5	93.1	1.9	<0.05
	Sorbitol	SOR	100	0.1	0.8	2.0	0.2	0.8	2.5	0.1	0.39
	Meso erythritol	MERY	100	0.2	6.0	12.7	2.5	5.6	12.2	1.4	0.24
	Alpha-glucose	AGL	100	0.8	20.8	86.4	3.2	33.2	289.4	2.8	<0.05
	Beta-glucose	BGL	100	0.9	24.4	100.1	3.3	41.7	375.9	2.9	<0.05

Table 1: Table containing compounds, abbreviations, detection frequencies (DF), method limit of detection (MLOD), average, maximum and minimum concentrations of the studied compounds at both sites and p-values for the Wilcoxon test for Paired Samples (WPS) between sites.

pg/m³ and from 10 to 289 pg/m³ at the city and elevated sites, respectively. The most abundant compound was 9,10-anthraquinone (ANQ) followed by 2-methylanthraquinone (2mANQ) and fluoren-9-one (9FLO), which have been associated with several primary combustion emissions, but also to secondary transformation processes, such as the reaction of anthracene and fluorene with OH, NO_x or O₃ (Keyte et al., 2013; Kojima et al., 2010; Oda et al., 1998; Rogge et al., 1993). This dual origin probably explains their similar concentration at both sampling sites. The other oxyPAH are significantly higher in concentration at the city level.

The two nitro derivatives of PAHs reported in this study exhibited relatively low concentrations, but with higher 9-nitroanthracene concentration in the city site than the elevated site (11 and 5 pg/m³, respectively). These compounds can be primary emitted from combustion sources, but also formed from anthracene reactions in the presence of NO_x (Bandowe et al., 2014; Saldarriaga et al., 2008), and their significant higher concentrations in the city site indicates a priori a dominant influence of primary emissions over formation processing.

In almost all cases, the decreasing indexes of PAHs and derivatives were negatives for both day and night periods agreeing with higher concentrations at the city level (Figure 2). However, the DIs were more accentuated for nighttime samples, up to -1.3, indicating larger differences between sites at night when air masses are disconnected.

The hopanes are traffic markers for their presence in lubricant oils (Schauer et al., 2007), showed an average concentration of 117 pg/m³ at the city site and 42 pg/m³ at the elevated site (Table 1), with negative DIs for both day and night samples (Figure 2).

The anhydro-saccharides galactosan (GAL), mannosan (MANNO) and levoglucosan (LEV) are marker compounds of biomass burning (Simoneit, 2002). They showed predominance of LEV, with average concentrations at the city and elevated sites of 80 and 66 ng/m³, respectively. The concentrations in the cold period (up to 300 ng/m³) were ten times higher than the warm period, which is similar to results in previous studies in the urban area of Barcelona (Reche et al., 2012; van Drooge et al., 2018). Nighttime DIs were around -0.4, indicating an accumulation of these combustion products in the city while they were close to 0 or positive during the day, pointing to vertical mixing in the urban airshed (Figure 2). The substantial concentrations of these biomass combustion markers at the elevated site at nighttime in the cold period suggest an influence of local emissions besides and influence of recirculation of biomass burning aerosols (BBOA) in the region.

The 12 dicarboxylic acids (DCA) that were analysed in this study show different trends than the combustion products mentioned before. The C2-C9 linear homologues,

two hydroxylated compounds (malic acid (MA) and tartaric acid (TARA)) and phthalic acid (PHA) are mainly formed through photochemical reactions of VOCs from natural and anthropogenic primary emission sources such as vehicular exhaust, food cooking, or biogenic emissions (Cao et al., 2017; Kunwar & Kawamura, 2014; Lui et al., 2023; Rogge et al., 1991; Xu et al., 2020). Their average individual concentrations span from 0.3 to 17 ng/m³ at the city site and from 0.3 to 21 ng/m³ at the elevated site. Malonic acid and tartaric acid were higher at the elevated site, while pimelic, suberic, azelaic and phthalic acids were more abundant at the city site. In previous studies, these later longer chained C7-C9 DCAs had higher concentrations in an intensive traffic site in the populated city centre and were linked to the oxidation of unsaturated carboxylic acids, such as oleic acid (Alier et al., 2013, Kawamura and Gagosian, 1987). Other dicarboxylic acids, such as succinic acid, glutaric acid, and phthalic acid did not show statistically significant differences in concentration between the two sites.

Secondary organic aerosol markers from biogenic volatile compounds, i.e. isoprene (methyltetrols (MT) and 2-methyl glyceric acid (MGA)) and α -pinene (cis-pinonic acid (CPA), 3-methyl butane tricarboxylic acid (MBTCA) and 3-hydroxyglutaic acid (HGA)) oxidation products (Claeys et al., 2004, 2007; Szmigielski et al., 2007), ranged from 1 to 14 ng/m³ at the city site and from 1 to 27 ng/m³ at the elevated site. Their concentrations were around ten times higher in the warm period compared to the cold period, relating these compounds to the period with highest biogenic (vegetation) activity and photo-chemical reactions. Higher levels were observed at the elevated site compared to the city site, with the largest difference for CPA which was also the most abundant one. CPA is a fresh SOA from α -pinene oxidation product while 3HGA and MBTCA are further oxidation products (Claeys et al., 2007; Szmigielski et al., 2007). CPA decreasing index was 0.4 for daytime samples and 0.8 for nighttime samples, suggesting further oxidation of CPA in the city compared to the elevated site. This may be related to enhanced formation of aged pinene SOA in the presence of NO_x from traffic emissions as has been observed in previous studies in the urban background in Barcelona (Alier et al., 2013; Minguillón et al., 2016; van Drooge et al., 2018). On the other hand, the presence of pine forests in the Collserola hills may also be a potential source for α -pinene emissions and CPA formation.

Lastly, other biogenic saccharides were also determined in this study which can be related to fungal sporulation (mannitol (MANNI) and sorbitol (SOR)), pollen grain and organic soil dust (glucoses (AGLU and BGLU) and meso-erythritol (MERY)) which are relevant in the PM coarse fraction (Bauer et al., 2008; Burshtein et al., 2011; Jia & Fraser, 2011; Medeiros & Simoneit, 2008; Simoneit et al., 2004). Their individual average levels ranged between 1 and

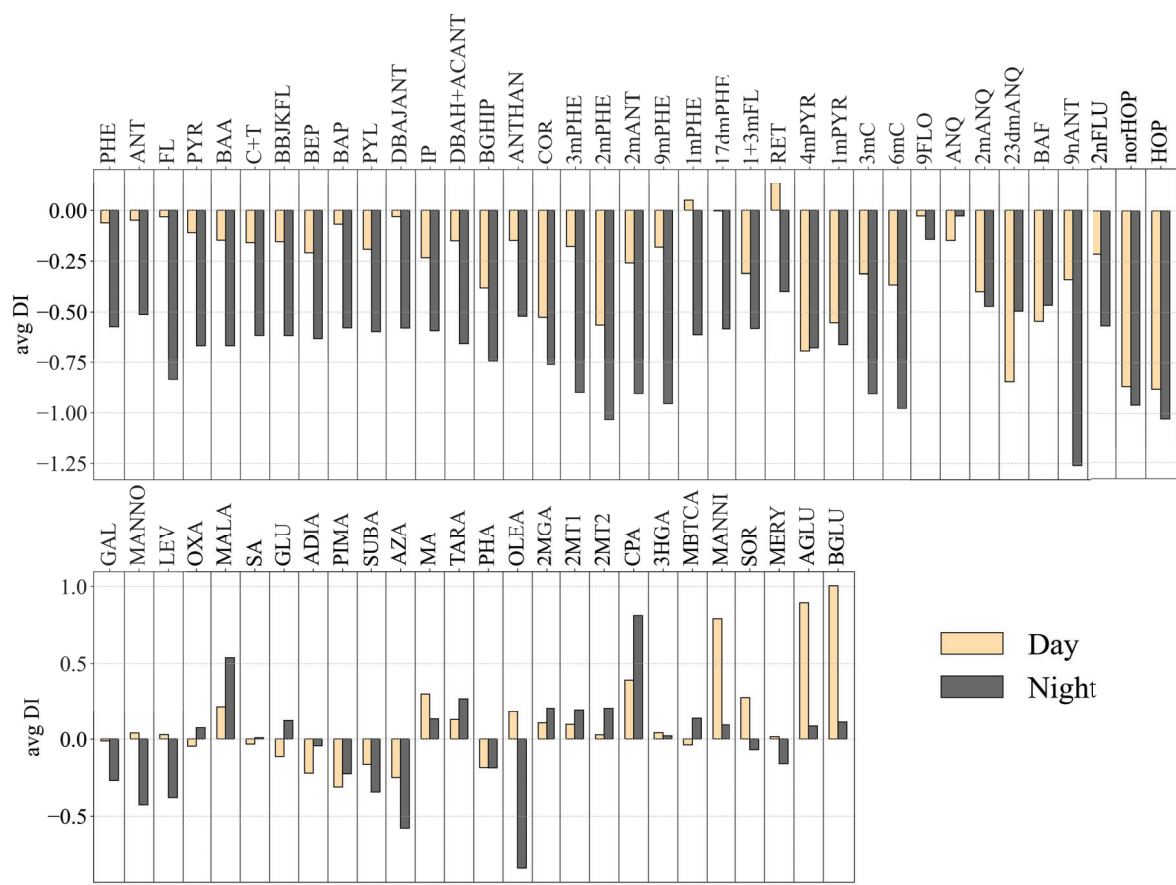


Figure 2: Average decreasing indexes (DI) for day and night sampling periods. Negative DI indicate higher concentration at the city site. Abbreviations are defined in Table 1.

24 ng/m³ in the city site and between 1 and 42 ng/m³ at the elevated site. Generally, they showed higher concentrations at the elevated site agreeing with the higher density of vegetation in this site compared to the city site. However, this difference was only significant for MANNI, AGLU and BGLU which showed high positive DIs during the day (0.8-1; Figure 2).

Table S2 compares the concentrations of the studied compounds at both sites and campaigns with similar studies in the region in urban, sub-urban, rural, industrial, and high-altitude areas. In general, the levels of the studied compounds were in the range of these former studies in terms of location and season. In particular, the concentration of combustion markers (biomass burning markers, PAHs and derivatives) in the cold period campaign were similar to urban and sub-urban sites in cold periods, but lower than those registered in rural areas with local biomass burning emission sources. The hopanes were lower than recorded in suburban, industrial and traffic sites under stagnant atmospheric conditions, while the biogenic SOA marker concentrations were lower than those observed in rural sites.

With respect to nitro-PAHs, few studies report their PM concentrations in southern Europe. In fact, the only measurements of these compounds in ambient air in the city of Barcelona are those from Bayona et al., 1994 in heavily trafficked sites of the city. They reported much higher concentrations of 9-nitroanthracene and 2-nitrofluorene than detected in the present study, which is also reflected in concentrations of the parent PAHs. In contrast, the oxyPAH ANQ, which was also reported in both studies, was found in lower concentration in the early 90's. More recent studies in European cities also found higher concentrations of nitro-PAHs than those observed in the present study, particularly in winter (Alam et al., 2015; Alves et al., 2017; Tomaz et al., 2016). However, the concentrations observed in an urban area on the Iberian Peninsula were more similar (Lara et al., 2022).

3.3 Apportionment of sources and atmospheric processes

The multi-variant analysis by MCR-ALS was applied on the joined dataset, and included the organic markers in PM₁₀ samples, as well as the average concentrations of the air quality parameters NO, NO₂, O₃, and PM₁₀ for the sample periods. This was done 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 air quality in the sites without pretending to be a mass balance for PM, or the organic aerosol. The analysis resolved six components based on their chemical composition in relation to their environmental interpretability. Those components explained 95 % of

the variance in the dataset. The components are represented in Figure 3 showing the loadings of each compound in each component (bars) and the percentage of the compound present in the specific component as the proportion of the compound along all components (purple dots). Moreover, Figure 4 shows the score of the resolved components in each sample. The six components are as follows:

Diurnal traffic The first component (18 % of explained variance) accounted for a high percentage of the loadings of traffic markers, such as NO (62 % of total NO loadings), hopanes (50 %), and NO₂ (36 %), but moderated contribution of PAHs (10 %) and mPAH (20 %; excluding RET). Longer-chained dicarboxylic acids such as PHA, AZA, SUBA, PIMA and ADIA, as well as oxygenated PAHs 2mANQ, 23dmANQ and BAF, and 2-nitrofluorenone (46 %), were also represented in this component (Figure 3). These compounds can originate directly from traffic emission sources but are also related to fast oxidation of traffic related VOCs and those from food cooking during atmospheric transport (Alier et al., 2013). The highest scores of this component were found in the city site during daytime, which is consistent with the urban inputs and photochemical reactions, and SOA formation. This component probably resolves part of the fresh urban inputs (traffic and cooking), since an important time frame of the traffic rush hours and cooking period peak are during the nighttime period (Figure S4). Nevertheless, other sources, such as those from the harbour area could also be involved, since they are usually characterized by elevated concentrations of NO₂, but also SO₂. Barcelona harbour is situated in the southern coast (Figure S1) and winds from the sea can transport these emissions towards the city site, which is probably the case in the first days of the warm period campaign. Figure S2 of the supplementary material shows that during the day wind comes predominantly from the south, indicating an inland transport of the visible pollution from the harbour (photos in Figure S6). This is also supported by the SO₂ peaks observed at the city site (Figure S2) during daytime sampling in both sampling campaigns.

Nocturnal traffic The second component (13 % of the explained variance) had the highest loadings for the methyl phenanthrenes (51 % of the total loadings of methylphenanthrenes) and 2mANT (66 %). The occurrence of these compounds in urban areas is usually related with fossil fuel emissions, particularly from diesel engines (Casal et al., 2014), pointing to a traffic emission related component. It had higher scores at nighttime (Figure 4) which may partially be the morning rush hour traffic, which explains the high loadings of PAHs (25 %), hopanes (19 %), NO₂ (32 %), NO (21 %) and methylchrysenes (31 %) (Figure 3). Moreover, PAH derivatives, ANQ, 2mANQ and 9nANT also have high loadings in this component in agreement

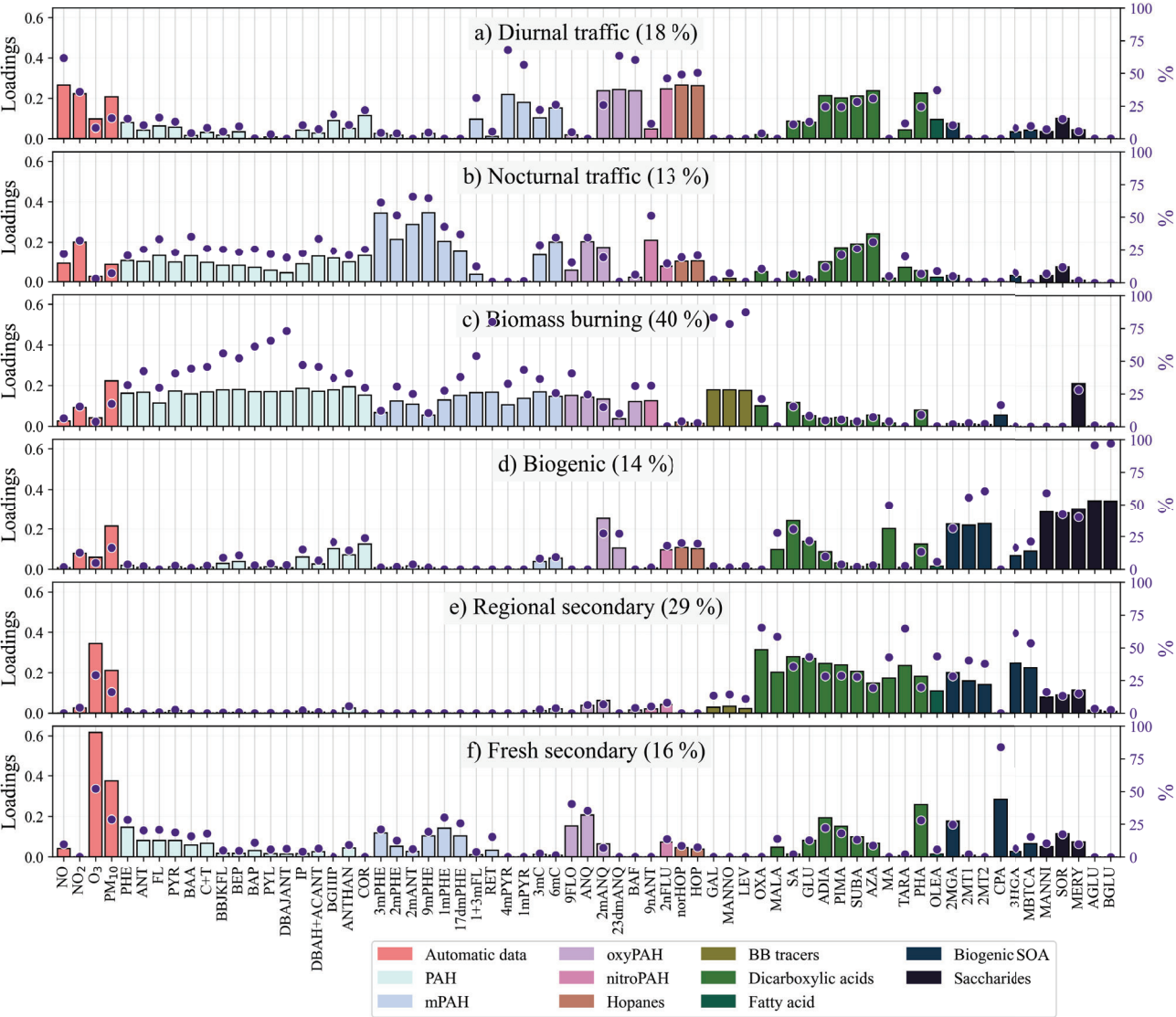


Figure 3: MCR-ALS compound loadings (bars) for all components of the multivariate analysis. Purple dots show the percentage of the compound in a specific component in relation to all components.

with previous studies that linked them to traffic sources (Oda et al., 1998; Saldarriaga et al., 2008).

Consistent with traffic emission origin, this component was higher in the city site than in the elevated site. Besides the early morning rush-hour contribution, this component may reflect various activities that involve traffic emissions, such as garbage collection, street cleaning and transport of goods during the nighttime with trucks. The high NO and NO₂ loadings in this component further support this association. It is worth noting that the Low Emission Zone regulations in Barcelona are valid on working days from 7 am to 8 pm, allowing the more polluting vehicles (old diesel vehicles) to circulate at night in the city. Moreover, this component had the highest scores on the four first nights when the air masses were indicating more stagnant conditions. The lowest scores were observed during weekends, when vehicle movements are reduced, reinforcing the association of this component to traffic.

Biomass burning The third component (40 % of total variance) contained 82 % of the biomass burning markers (GAL, MANNO, LEV) and other combustion indicators, such as 46 % of the PAHs and 34 % of the mPAHs, including 79 % of the pinewood burning marker RET (Figure 3). Biomass burning is the main source for toxic PAHs, such as benzo[a]pyrene in the two background sites. It also substantially consists of oxy-PAHs, 9FLO, ANQ, BAF (24 % - 40 %) and 9nANT (32 %) which could be directly emitted from biomass combustion, or other sources, or formed after oxidation of parent PAHs during atmospheric transport. However, there are very low loadings of other SOA markers, such as dicarboxylic acids and phthalic acid, suggesting that this component consists mainly of fresh biomass burning organic aerosols (BBOA) (Chuesaard et al., 2014; Medeiros & Simoneit, 2008).

Previous studies conducted in the urban area of Barcelona have always attributed BBOA to regional atmospheric transport to city of Barcelona by land breezes through the surrounding river valleys during nighttime, essentially in winter (Alier et al., 2013; Brines et al., 2016; Reche et al., 2012; van Drooge et al., 2018). In agreement with these previous studies, biomass burning in the present study was almost exclusively related to the cold period (Figure 4), aligning with dominant contributions from domestic heating, and regional contributions from agricultural residue burning in fields, allowed in this Mediterranean region from mid-October to mid-March. Figure 4 shows that the score values for BBOA in the cold period were similar among the samples in the two background sites, although higher scores were obtained in the city site during the nighttime, evidencing that this introduction of biomass burning aerosols into the urban airshed, possibly by the land breezes or by direct contributions from the outskirts of the city. Local nighttime contributions may also influence the elevated site, since the

score values in this site do not decrease substantially with respect to daytime levels (Figure 4). At night, the two air masses were physically separated due to a low boundary layer, so the similar score values indicate fresh biomass burning emissions. A separate multi-variant analysis of the two datasets of the sites did not change the composition or intensity of the loadings and scores, neither could any further component be resolved dividing fresh from aged biomass burning aerosols. This indicates that biomass burning is probably a very substantial emission source in urban and sub-urban backgrounds within the metropolitan area of Barcelona during the cold period, and the main source of toxic PAHs, such as benzo[a]pyrene (Figure 4).

Biogenic The fourth component (14 %) was mainly composed by biogenic organic aerosol markers, such as those from organic soil dust and detritus (alpha and beta glucoses, 96 and 97 %) and fungal spores (mannitol, sorbitol and meso-erythritol, 59 %, 42 % and 40 %, respectively) as well as high loadings from the isoprene oxidation products (49 %), malic acid (50 %) and succinic acid (31 %; Figure 3). Therefore, it is representing biogenic POA, with influence of SOA. Beside the presence of methyltetrols, short-chained dicarboxylic acids may be due to the oxidation of isoprene, which has been observed in laboratory and field studies (Altieri et al., 2008; Bikkina et al., 2021) through aqueous-phase reactions (Ervens et al., 2011).

The scores of this component have a clear seasonality with high score values in the warm period (Figure 4). Moreover, in this period, scores are similar in the two sites except in the daytime sample from May 3rd in the elevated site, which may be due to the short rain episode on this day (Figure S4). High relative humidity conditions are associated with higher levels of pollen (Ila Gosselin et al., 2016; Rathnayake et al., 2017), which may be captured in this sample.

Regional secondary The fifth component (29 % of explained variance) is dominated by secondary organic compounds, such as dicarboxylic acids (39 %) and biogenic SOA compounds (2MGA, 2MT1, 2MT2, 3HGA and MBTCA; 37 %) (Figure 3). This component is related to aged SOA that recirculates in the regional atmosphere, with substantial chemical loadings of PM₁₀ (16 %) and ozone (29 %). This component is dominant in the samples from the warm period, consistently with higher biogenic VOC emission, higher temperatures and solar radiation (Figure S4).

The higher score values were observed on days with continental air masses (Figure S3 b) supporting a regional origin of this aged secondary component. In general, the score values in the two sites followed similar trends (Figure 4). However, during the day, mixing was more uniform in the urban airshed, while at night, scores were higher at the elevated site, indicating either faster depletion in the city,

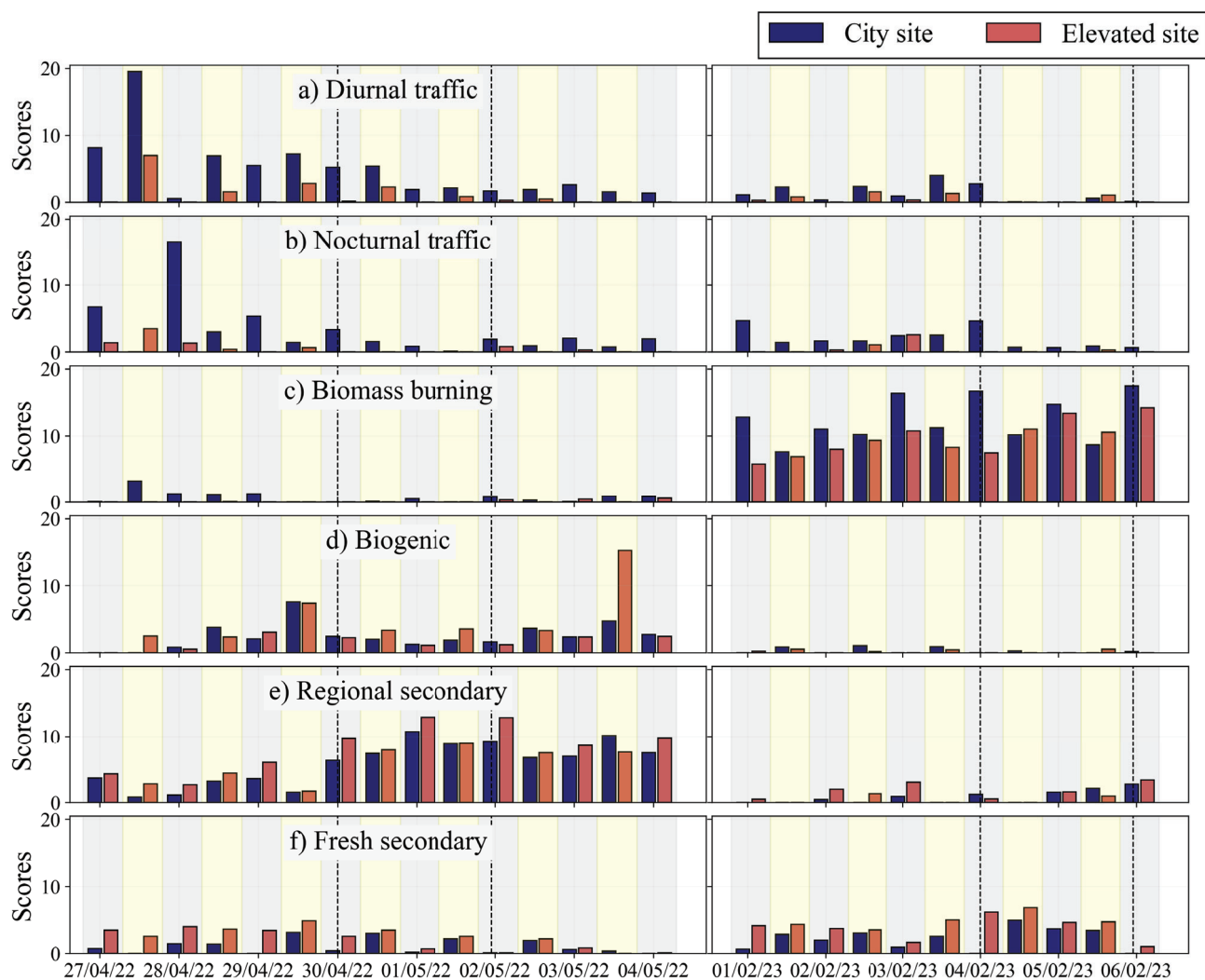


Figure 4: MCR-ALS component scores for the two sampling periods at both sampling sites. Dashed lines indicate the start and end of weekends. Yellow and grey shadowed areas indicate day and night samplings, respectively.

or long-range atmospheric transport and formation within the ozone reservoir above the urban airshed (Jaén, Uchina, et al., 2021).

Fresh secondary The sixth component (16 %) had high loadings of cis-pinonic acid (84 %) and O₃ (52 %) (Figure 3). This component was generally more abundant at the elevated site, where the sampling station has pine forest nearby and, therefore, α -pinene and its oxidation derivative, CPA (Figure 4). The higher abundance of this component in the winter campaign may be explained by lower humidity, which may preserve CPA over long time periods before transformation into further oxidation products, as has been observed in previous studies in the city (van Drooge et al., 2018). This component was more abundant in the cold period campaign following an opposite trend than the above-described Regional secondary component that dominated in the warm period. In the elevated site, the Fresh secondary component was predominant in the daytime samples, which is in agreement with favoured photochemical reactions and nucleation processing (Alier et al., 2013; Dall'Osto et al., 2013). However, the high scores also observed at night indicate a conservation of this aerosol and ozone in the upper layers.

3.4 Source contributions and seasonal variability

As expected, NO and NO₂ were highly represented in the traffic components, comprising 83 % and 68 % of the total loadings of these compounds, respectively. O₃ was related with secondary components, 52 % and 29 % for the fresh and regional, respectively. PM₁₀ was represented in multiple components, namely secondary (45 %) but also traffic (22 %) and Biomass Burning (17 %).

The highest PAH loading (46 %) was related to biomass burning component which contrasts with observations one decade ago that attributed these pollutants to traffic emissions (Alier et al., 2013; van Drooge et al., 2018). Although these previous studies also included urban traffic sites, a general decrease of benzo[a]pyrene in the Air Quality network has been detected in urban traffic sites (-73 % between period 2010-2015 and period 2020-2023), while there is a smaller decrease in urban background sites (-28 %). This change reflects improvement in engine efficiency of motorized vehicles and the traffic restrictions in the low emission zone, in combination with an increase of biomass burning emissions during the past decade in the background sites. In contrast, the sum of the two traffic components represents the highest loadings of the PAHs derivatives, they account for the 56 % of mPAH (excluding RET), the 46 % of oxyPAHs and the 62 % of nitro-PAHs. In fact, the individual oxidized compounds show some significant differences in their abundances among the components.

The more volatile oxyPAHs, 9FLO and ANQ, are probably mainly secondary, formed with the Fresh secondary aerosol formation while 23dmANQ and BAF are associated with the diurnal traffic. For the nitro-PAHs, 2nFLU is probably secondary formed after diurnal traffic emissions (46 %) while 9nANT is predominantly related to nocturnal traffic (51 %).

The polar fraction, excluding saccharides, is related with the secondary and biogenic components. In particular, most of the DCA and oleic acid have a regional origin, 39 % and 43 %, respectively, while biogenic SOA compounds (isoprene and α -pinene SOA) are more uniformly distributed between the non-combustion sources. Finally, the glucoses and fungal markers have almost solely relevant loadings from the biogenic component with percentages from 42 to 97 % in this component.

The relative contribution from each component to the sum of scores varied significantly by season, site and period of the day (Figure S7). During the warm campaign, traffic-related components dominated at the city site, contributing 40 % during the day and 49 % at night, though regional contributions were also substantial (29 % day; 36 % night). In contrast, at the elevated site, traffic contributions were lower during the day (17 %) and nearly absent at night (4 %), with the Regional Secondary component becoming dominant (35 % day; 67 % night). The biogenic POA component was also relevant, particularly at the elevated site (32 % day; 13 % night) compared to the city site (18 % day; 10 % night). On the other hand, in the cold period, biomass burning become the dominant component in all cases, especially at night. At the city background site, it accounted for 56 % of the scores during the day and 72 % at night. A similar dominance was observed at the elevated site, where it accounted for 57 % of the scores during the day and 62 % at night, highlighting the influence of biomass burning in urban background areas with an implication of local sources. The Fresh secondary component also had relevant contributions to the sum of scores during the cold campaign, particularly at the elevated site (30 % day; 22 % night) although it was also important in the city site during the day (19 %).

3.5 Vertical distribution of OA

Significant correlations ($p < 0.01$) between score values in the samples from the urban background site at city level and the elevated site were observed for Biomass burning, Regional secondary and Biogenic components ($r^2 = 0.86, 0.89$ and 0.56 , respectively; Figure S8) with similar score values at both sites which suggests vertical and horizontal mixing, or local primary emissions, such is the case of nighttime biomass burning emissions in the elevated site. The Diurnal traffic component was also significantly correlated between sites ($r^2 = 0.71$), but shows 3 times

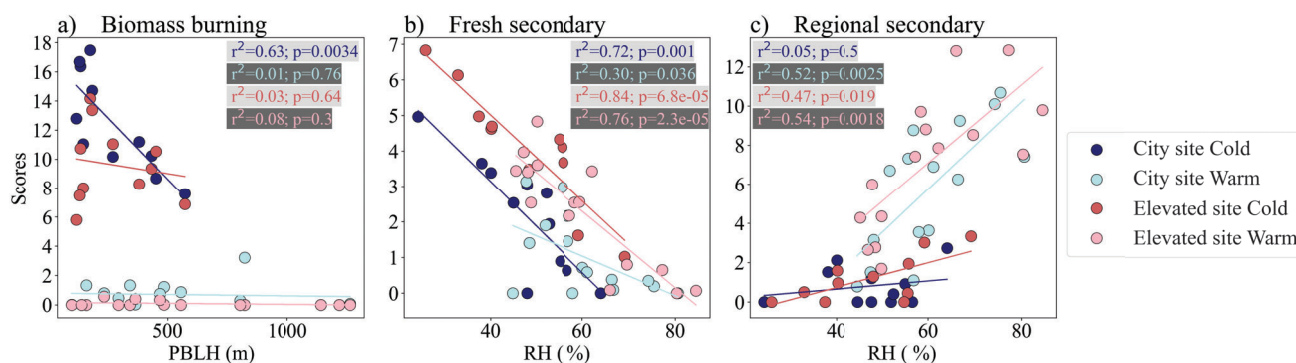


Figure 5: Correlation of some component scores with different variables.

higher scores at the city site compared to the elevated site (Figure S8). The Fresh secondary also showed good correlation between sites ($r^2 = 0.42$) but with higher scores at the elevated site, especially when the scores were low in the city site (Figure S8). This behaviour indicates a common influence between the two sites for the distribution of these pollutants but pointing to specific sources and processes for their origin, e.g., Diurnal traffic in the city and Fresh secondary related to nucleation at the elevated site.

On the contrary, the Nocturnal traffic component does not show a significant correlation between sampling sites with substantial higher scores at the city site. This decoupled behaviour between altitudes suggests the accumulation of this traffic related component in the nocturnal urban atmosphere in absence of turbulent mixing in nighttime period. The score values of the biomass burning in the urban area at city level in the cold period were anti-correlated with the planetary boundary layer height (PBLH; $r^2 = 0.63$; $p = 0.003$; Figure 5). This anti-correlation was not observed at the elevated site, and suggest local emissions in the elevated site, and input of biomass burning emissions and accumulation in the urban airshed for the city site.

3.6 SOA formation mechanisms

The Fresh secondary component was significantly anti-correlated with relative humidity in all cases (Figure 5). These correlations evidenced the importance of low RH in the formation through nucleation and conservation of fresh SOA (Brines et al., 2019; van Drooge et al., 2022). The chemical compounds involved in the formation of this fresh SOA likely result from reaction with O_3 , which is also dominantly present in this component. On the other side, the formation of the secondary compounds present in the diurnal and nocturnal traffic components could be more related with the oxidation with the NO_2 as evidenced by the presence of nitro-PAHs in these components.

Contrarily to Fresh secondary, the Regional secondary component was significantly correlated with relative hu-

midity in the city site in the warm period and elevated site in both periods (Figure 5). The formation of the chemical compounds contributing to this SOA component involved aqueous-phase oxidation under high relative humidity. The formation of SOA compounds from biogenic VOCs is influenced by multiple factors, including atmospheric conditions, aerosol acidity, and the presence of oxidants such as NO_2 (Surratt et al., 2010). Unlike Fresh and Regional secondary components, individual SOA compounds from isoprene oxidation do not exhibit significant correlations with RH (Figure S9) which is characteristic of non-acidic conditions (Nestorowicz et al., 2018) and aligning with the little influence of RH in isoprene SOA yields (Dommen et al., 2006). However, their relative composition ($2MGA/\Sigma 2MT$) shows an anticorrelation with ambient humidity with independence from site and sampling periods, suggesting that different isoprene SOA formation pathways dominate under varying RH conditions. Similarly, the correlation of isoprene SOA compounds with NO_2 is significant only for samples from the city site during the spring campaign, where concentrations decrease with increasing NO_2 (Figure S10). Notably, the $2MGA/\Sigma 2MT$ ratio exhibits opposite trends with NO_2 in the warm and cold campaigns. In the warm campaign, higher $2MGA/\Sigma 2MT$ ratios are observed with increasing NO_2 , aligning with literature that describes the preferential formation of 2-methylglyceric acid under high NO_x conditions (Surratt et al., 2010). In contrast, during the cold campaign, the ratio decreases as NO_2 levels rise.

For α -pinene SOA, the observed trends resemble those of the Fresh and Regional components, with increased aged-to-fresh ratios ($(MBTCA+3HGA)/CPA$) under higher RH conditions (Figure S9). In contrast, NO_2 shows a negative correlation with this ratio only in the city site during the warm campaign (Figure S10).

These opposite trends of individual SOA compounds with RH and NO_2 may suggest a relatively minor contribution from local biogenic SOA formation and a greater influence from regional transport. In fact, notable differences in SOA concentrations and relative abundances are observed under

different air mass regimes (Figure S11), which also reflect variations in RH. Isoprene SOA concentrations are higher in samples influenced by Mediterranean (Regional) and Continental air masses (dark blue and light blue clusters (Figure S3 b)).

4 Conclusions

The molecular analysis of organic compounds in PM₁₀ at two altitudes in Barcelona allowed a description of the POA distribution, the discernment of different SOA formation pathways and an assessment of their impacts upon the air quality in the city complementing previous studies in the area. Of all 68 analysed organic molecular markers, the biomass burning markers, hopanes and PAHs, and most of their derivatives were significantly higher in the urban background site at city level (81 m asl), the dicarboxylic acids were not clearly related with a specific site while the biogenic compounds were more abundant at the elevated site (415 m asl).

The bilinear decomposition of the combined dataset (organic compounds with NO, NO₂, O₃ and PM₁₀) with the MCR-ALS algorithm resolved 6 components that explained 95 % of the variance of the dataset. Those components were; 1) Diurnal traffic, with high loadings of the traffic markers (hopanes), NO_x, and a contribution from harbour emissions, 2) Nocturnal traffic, related with gasoline and diesel combustion emissions, 3) Biomass Burning, containing levoglucosan and PAHs, 4) Biogenic, with primary and secondary biogenic compounds, 5) Regional secondary, with high contributions of aged SOA and 6) Fresh secondary mainly composed of cis-pinonic acid that could be related to new particle formation.

The main contribution to the parent PAHs was from biomass burning while many PAH derivatives were associated with the traffic components. However, some particular cases are of especial relevance as 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone appeared to be mainly secondary, formed with the Fresh secondary component, and 2-nitrofluoranthene which was part of the SOA formed from diurnal traffic emissions in the urban airshed. On the other hand, despite in urban areas usually being more associated with primary emissions, the dicarboxylic acids present in Barcelona were essentially due to recirculation of the regional air masses. As a consequence, SOA was more abundant at the elevated site while aerosols from traffic emissions were more abundant at the lower city level. Nocturnal traffic aerosols were more abundant in nighttime samples at the city site indicating an accumulation of these emissions in the urban airshed.

All component's score values showed good correlations between sites except for Nocturnal traffic evidencing disconnected air masses at both altitudes during nighttime periods,

confirmed by different wind directions. Biomass burning was detected in higher abundance during the cold period, and at similar levels the two background sites, indicating local emissions in the elevated site as well as an accumulation of biomass burning aerosols in the city site during nighttime.

The relationship with atmospheric variables revealed different SOA formation mechanisms. The Fresh secondary component was temperature dependent in all sites and was enhanced under drier conditions, pointing to nucleation processing. On the contrary, the Regional secondary component, including isoprene and aged α -pinene showed positive correlations with relative humidity suggesting an aquatic phase oxidation.

Author contributions

C.J.: Sampling, Formal Analysis, Methodology, Investigation, Visualization, Writing – Original Draft Preparation, Writing – Review & Editing; M. U.: Methodology, Writing – Review & Editing; R. H: Methodology, Investigation, Writing – Review & Editing; J.O.G.: Conceptualization, Funding Acquisition, Project Administration, Supervision, Writing – Review & Editing; B.L.D: Sampling, Formal Analysis, Methodology, Investigation, Writing – Review & Editing.

Acknowledgments

Acknowledgments to Roser Chaler and Alexandre Garcia for GC-MS technical assistance, and to Alfons Puertas for technical assistance at the Fabra Observatory. This study was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation's INTEMPOL project (PGC2018-102288-B-I00), DINAMIQS project (PID2022-140392OB-I00) and European Commission project PARC (HORIZON-HLTH-2021-ENVHLTH-03: 101057014). C.J. thanks the FPU 19/06826 grant.

References

- Alam, M. S., Keyte, I. J., Yin, J., Stark, C., Jones, A. M., & Harrison, R. M. (2015). Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. *Atmospheric Environment*, 122, 427–438. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.050>
- 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. *Atmo-*

- spheric Chemistry and Physics, 13(20), 10353–10371. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013>
- Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., & Marshall, A. G. (2008). Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 42(7), 1476–1490. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.11.015>
- Alves, C. A., Vicente, A. M., Custódio, D., Cerqueira, M., Nunes, T., Pio, C., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Querol, X., & Musa Bandowe, B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. *Science of the Total Environment*, 595, 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34(12), 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Bandowe, B. A. M., Meusel, H., Huang, R. jin, Ho, K., Cao, J., Hoffmann, T., & Wilcke, W. (2014). PM_{2.5}-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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.108>
- Barcelona city council. (2020). Vehicle park 2020. https://ajuntament.barcelona.cat/estadistica/catala/Estadistiques_per_temes/Transport_i_mobilitat/Mobilitat/Vehicles/Parc_de_vehicles/a2020/index.htm
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., & Puxbaum, H. (2008). Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*, 42(3), 588–593. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2007.10.013>
- Bayona, J. M., Casellas, M., Fernández, P., Solanas, A. M., & Albaigés, J. (1994). Sources and seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona city aerosol. *Chemosphere*, 29(3), 441–450. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90432-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90432-4)
- Bikkina, S., Kawamura, K., Sakamoto, Y., & Hirokawa, J. (2021). Low molecular weight dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and -dicarbonyls as ozonolysis products of isoprene: Implication for the gaseous-phase formation of secondary organic aerosols. *Science of the Total Environment*, 769, 144472. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144472>
- Brines, M., Dall'Osto, M., Amato, F., Minguillón, M. C., Karanasiou, A., Alastuey, A., & Querol, X. (2016). Vertical and horizontal variability of PM₁₀ source contributions in Barcelona during SAPUSS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11), 6785–6804. <https://doi.org/10.5194/acp-16-6785-2016>
- Brines, M., Dall'Osto, M., Amato, F., Minguillón, M. C., Karanasiou, A., Grimalt, J. O., Alastuey, A., Querol, X., & van Drooge, B. L. (2019). Source apportionment of urban PM₁ in Barcelona during SAPUSS using organic and inorganic components. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(31), 32114–32127. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06199-3>
- Burshtein, N., Lang-Yona, N., & Rudich, Y. (2011). Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(2), 829–839. <https://doi.org/10.5194/acp-11-829-2011>
- Cao, F., Zhang, S. C., Kawamura, K., Liu, X., Yang, C., Xu, Z., Fan, M., Zhang, W., Bao, M., Chang, Y., Song, W., Liu, S., Lee, X., Li, J., Zhang, G., & Zhang, Y. L. (2017). Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM_{2.5} during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China. *Environmental Pollution*, 231, 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.045>
- Casal, C. S., Arbilla, G., & Corrêa, S. M. (2014). Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 96, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.028>
- Chen, J., & Hoek, G. (2020). Long-term exposure to PM and all-cause and cause-specific mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environment International*, 143, 105974. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.105974>
- Chuesaard, T., Chetianukornkul, T., Kameda, T., Hayakawa, K., & Toriba, A. (2014). Influence of biomass burning on the levels of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in Chiang Mai, Thailand. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(4), 1247–1257. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0161>
- Ciccioli, P., Silibello, C., Finardi, S., Pepe, N., Ciccioli, P., Rapparini, F., Neri, L., Fares, S., Brilli, F., Mircea, M., Magliulo, E., & Baraldi, R. (2023). The potential impact of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from terrestrial vegetation on a Mediterranean area using two different emission models. *Agricultural and Forest Meteorology*, 328, 109255. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2022.109255>
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., & Artaxo, P. (2004). Forma-

- tion of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303(5661), 1173–1176. <https://doi.org/10.1126/science.1092805>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., & others. (2007). Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Dall'Osto, M., Querol, X., Alastuey, A., Minguillon, M. C., Alíer, M., Amato, F., Brines, M., Cusack, M., Grimalt, J. O., Karanasiou, A., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Reche, C., Ripoll, A., Tauler, R., Van Drooge, B. L., Viana, M., Harrison, R. M., . . . Cots, N. (2013). Presenting SA-PUSS: Solving aerosol problem by using synergistic strategies in Barcelona, Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(17), 8991–9019. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8991-2013>
- Derstroff, B., Hüser, I., Bourtsoukidis, E., Crowley, J. N., Fischer, H., Gromov, S., Harder, H., Janssen, R. H. H., Kesselmeier, J., Lelieveld, J., Mallik, C., Martinez, M., Novelli, A., Parchatka, U., Phillips, G. J., Sander, R., Sauvage, C., Schuladen, J., Stönnner, C., . . . Williams, J. (2017). Volatile organic compounds (VOCs) in photochemically aged air from the eastern and western Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(15), 9547–9566. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9547-2017>
- Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B., & Baltensperger, U. (2006). Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation. *Geophysical Research Letters*, 33(13), L13805. <https://doi.org/10.1029/2006GL026523>
- Ervens, B., Turpin, B. J., & Weber, R. J. (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): A review of laboratory, field and model studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21), 11069–11102. <https://doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011>
- Fontal, M., van Drooge, B. L., López, J. F., Fernández, P., & Grimalt, J. O. (2015). Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *Journal of Chromatography A*, 1404, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>
- García-Dalmau, M., Udina, M., Bech, J., Sola, Y., Montolio, J., & Jaén, C. (2021). Pollutant Concentration Changes During the COVID-19 Lockdown in Barcelona and Surrounding Regions: Modification of Diurnal Cycles and Limited Role of Meteorological Conditions. *Boundary-Layer Meteorology*, 183, 273–294. <https://doi.org/10.1007/s10546-021-00679-1>
- Garland, R. M., Yang, H., Schmid, O., Rose, D., Nowak, A., Achtert, P., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Kita, K., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Hu, M., Shao, M., Zeng, L. M., Zhang, Y. H., Andreae, M. O., & Pöschl, U. (2008). Aerosol optical properties in a rural environment near the mega-city Guangzhou, China: implications for regional air pollution, radiative forcing and remote sensing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5161–5186. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5161-2008>
- Generalitat de Catalunya. (2019, March 19). Météo data of XEMA - Departament d'Acció Climàtica Alimentació i Agenda Rural. METEO-CAT. https://analisi.transparenciacatalunya.cat/Medi-Ambient/Dades-meteorol-giques-de-la-XEMA/nzvn-apee/about_data
- Generalitat de Catalunya. (2020, March 18). Air Quality of the automatic measuring points of the Atmospheric Pollution Monitoring and Forecasting Network. - Departament d'Acció Climàtica Alimentació i Agenda Rural. https://analisi.transparenciacatalunya.cat/Medi-Ambient/Qualitat-de-l-aire-als-punts-de-mesurament-autom-t/tasf-thgu/about_data
- Harrison, R. M. (2020). Airborne particulate matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378(2183), 20190319. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0319>
- IARC. (2013). Air pollution and cancer. International Agency for Research on Cancer (IARC).
- Ila Gosselin, M., Rathnayake, C. M., Crawford, I., Pöhler, C., Fröhlich-Nowoisky, J., Schmer, B., Després, V. R., Engling, G., Gallagher, M., Stone, E., Pöschl, U., & Alex Huffman, J. (2016). Fluorescent bioaerosol particle, molecular tracer, and fungal spore concentrations during dry and rainy periods in a semi-arid forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(23), 15165–15184. <https://doi.org/10.5194/acp-16-15165-2016>
- Jaén, C., Titos, G., Castillo, S., Casans, A., Rejano, F., Cazorla, A., Herrero, J., Alados-Arboledas, L., Grimalt, J. O., & van Drooge, B. L. (2023). Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain). *Science of The Total Environment*, 905, 167178. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167178>
- Jaén, C., Udina, M., & Bech, J. (2021). Analysis of two heat wave driven ozone episodes in Barcelona and surrounding region: Meteorological and photochemical modeling. *Atmospheric Environment*, 246, 118037. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118037>
- Jaén, C., Villasclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J. O., Udina, M., Bedia, C., & van Drooge, B.

- L. (2021). Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia. *Atmosphere*, 12(6), 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>
- Janssen, N. A. H., Fischer, P., Marra, M., Ameling, C., & Cassee, F. R. (2013). Short-term effects of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5-10} on daily mortality in the Netherlands. *Science of the Total Environment*, 463–464, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.062>
- Jaumot, J., de Juan, A., & Tauler, R. (2015). MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>
- Jaumot, J., Gargallo, R., De Juan, A., & Tauler, R. (2005). A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(1), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>
- Jia, Y., & Fraser, M. (2011). Characterization of saccharides in size-fractionated ambient particulate matter and aerosol sources: The contribution of primary biological aerosol particles (PBAPs) and soil to ambient particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 45(3), 930–936. <https://doi.org/10.1021/es103104e>
- 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., & others. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., Zhu, Y., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Higgins, W., Janowiak, J., Mo, K. C., Ropelewski, C., Wang, J., Leetmaa, A., ... Joseph, D. (1996). The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77(3), 437–472. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYP>2.0.CO;2)
- Keyte, I. J., Harrison, R. M., & Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333–9391. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Kojima, Y., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Okochi, H., Baba, T., & Nagoya, T. (2010). Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. *Atmospheric Environment*, 44(24), 2873–2880. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.048>
- Kunwar, B., & Kawamura, K. (2014). Seasonal distributions and sources of low molecular weight dicarboxylic acids, -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in ambient aerosols from subtropical Okinawa in the western Pacific Rim. *Environmental Chemistry*, 11(6), 673–689. <https://doi.org/10.1071/EN14097>
- Lara, S., Villanueva, F., Martín, P., Salgado, S., Moreno, A., & Sánchez-Verdú, P. (2022). Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM₁₀ urban aerosols. A comprehensive data analysis. *Chemosphere*, 294, 133745. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133745>
- Lida, G., David, S., Mark, G., Lawrence, B. W., Samuel, S., Raymond, K., & F, K. S. (2017). The Association between Ambient Fine Particulate Air Pollution and Lung Cancer Incidence: Results from the AHSOG-2 Study. *Environmental Health Perspectives*, 125(3), 378–384. <https://doi.org/10.1289/EHP124>
- Lotteraner, C., & Piringer, M. (2016). Mixing-Height Time Series from Operational Ceilometer Aerosol-Layer Heights. *Boundary-Layer Meteorology*, 161(2), 265–287. <https://doi.org/10.1007/s10546-016-0169-2>
- Lui, K. H., Lau, Y. S., Poon, H. Y., Organ, B., Chan, M. N., Guo, H., Ho, S. S. H., & Ho, K. F. (2023). Characterization of chemical components of fresh and aged aerosol from vehicle exhaust emissions in Hong Kong. *Chemosphere*, 333(April), 138940. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138940>
- Malavelle, F. F., Haywood, J. M., Mercado, L. M., Folberth, G. A., Bellouin, N., Sitch, S., & Artaxo, P. (2019). Studying the impact of biomass burning aerosol radiative and climate effects on the Amazon rainforest productivity with an Earth system model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(2), 1301–1326. <https://doi.org/10.5194/acp-19-1301-2019>
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in Public Health*, 8:14, 1. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
- Massagué, J., Contreras, J., Campos, A., Alastuey, A., & Querol, X. (2021). 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, southern Spain. *Atmospheric Environment*, 254, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>
- Medeiros, P. M., & Simoneit, B. R. T. (2008). Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of green vegetation from temperate climate forests. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8310–8316. <https://doi.org/10.1021/es801533b>
- Minguillón, M. C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., Van

- Drooge, B., Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J. O., & Querol, X. (2016). Secondary organic aerosol origin in an urban environment: Influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discussions*, 189, 337–359. <https://doi.org/10.1039/c5fd00182j>
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S., & Weber, R. J. (2006). Single-peptide mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(23), D23S32. <https://doi.org/10.1029/2006JD007340>
- Myhre, G., Berglen, T. F., Johnsrud, M., Hoyle, C. R., Berntsen, T. K., Christopher, S. A., Fahey, D. W., Isaksen, I. S. A., Jones, T. A., Kahn, R. A., Loeb, N., Quinn, P., Remer, L., Schwarz, J. P., & Yttri, K. E. (2009). Modelled radiative forcing of the direct aerosol effect with multi-observation evaluation. *Atmospheric Chemistry Physics*, 9, 1365–1392. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1365-2009>
- Nestorowicz, K., Jaoui, M., Jan Rudzinski, K., Lewandowski, M., Kleindienst, T. E., Spólnik, G., Danikiewicz, W., & Szmigielski, R. (2018). Chemical composition of isoprene SOA under acidic and non-acidic conditions: Effect of relative humidity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 18101–18121. <https://doi.org/10.5194/acp-18-18101-2018>
- Oda, J., Maeda, I., Mori, T., Yasuhara, A., & Saito, Y. (1998). The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources. *Environmental Technology*, 19(10), 961–976. <https://doi.org/10.1080/09593331908616755>
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (1996). Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2580–2585. <https://doi.org/10.1021/es950943+>
- Palm, B. B., De Sá, S. S., Day, D. A., Campuzano-Jost, P., Hu, W., Seco, R., Sjostedt, S. J., Park, J. H., Guenther, A. B., Kim, S., Brito, J., Wurm, F., Artaxo, P., Thalman, R., Wang, J., Yee, L. D., Wernis, R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., . . . Jimenez, J. L. (2018). Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(1), 467–493. <https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018>
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., . . . Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579–2595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., & Kleanthous, S. (2009). African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment*, 43(28), 4266–4277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.013>
- Ramdahl, T. (1983). Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306(5943), 580–582. <https://doi.org/10.1038/306580a0>
- Rathnayake, C. M., Metwali, N., Jayarathne, T., Kettler, J., Huang, Y., Thorne, P. S., O'Shaughnessy, P. T., & Stone, E. A. (2017). Influence of rain on the abundance of bioaerosols in fine and coarse particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(3), 2459–2475. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2459-2017>
- 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., & Querol, X. (2012). Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment*, 427–428, 175–190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.012>
- Rogge, W. F., Cass, G. R., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., & Simoneit, B. R. T. (1991). Sources of Fine Organic Aerosol. 1. Charbroilers and Meat Cooking Operations. *Environmental Science & Technology*, 25(6), 1112–1125. <https://doi.org/10.1021/es00018a015>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, 27, 636–651. <https://doi.org/10.1021/es00041a007>
- Rolph, G., Stein, A., & Stunder, B. (2017). Real-time environmental applications and display system: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210–228. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>
- Saldarriaga, H., Villalobos, R., Solano, G., Amador, O., Gaspariano, R., Palma, R., & Munive, Z. (2008). Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 in southwestern Mexico city. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28(4–5), 578–597. <https://doi.org/10.1080/10406630802373822>
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek,

- M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2007). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 41, 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.069>
- Schepanski, K., Mallet, M., Heinold, B., & Ulrich, M. (2016). North African dust transport toward the western Mediterranean basin: Atmospheric controls on dust source activation and transport pathways during June–July 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(22), 14147–14168. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14147-2016>
- Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3), 129–162. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)
- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., & Didyk, B. M. (2004). Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 5939–5949. <https://doi.org/10.1021/es0403099>
- Soleimanian, E., Mousavi, A., Taghvaei, S., Shafer, M. M., & Sioutas, C. (2020). Impact of secondary and primary particulate matter (PM) sources on the enhanced light absorption by brown carbon (BrC) particles in central Los Angeles. *Science of The Total Environment*, 705, 135902. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135902>
- Srivastava, D., Vu, T. V., Tong, S., Shi, Z., & Harrison, R. M. (2022). Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 5(1), 22. <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M. N., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., & Seinfeld, J. H. (2010). Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15), 6640–6645. <https://doi.org/10.1073/pnas.0911114107>
- Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., der Veken, P., Kourchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., & others. (2007). 3-methyl-1, 2, 3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters*, 34(24), L24811. <https://doi.org/10.1029/2007GL031338>
- Tao, Y., Yuan, Y., Cui, Y., Zhu, L., Zhao, Z., Ma, S., Ye, Z., & Ge, X. (2021). Comparative analysis of the chemical characteristics and sources of fine atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) at two sites in Changzhou, China. *Atmospheric Pollution Research*, 12(8), 101124. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101124>
- Tauler, R. (1995). Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30, 133–146. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00047-X](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00047-X)
- Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R. M., Wentzell, P. D., & Hopke, P. K. (2009). Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. *Atmospheric Environment*, 43(26), 3989–3997. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.018>
- Tomaz, S., Shahpoury, P., Jaffrezo, J. L., Lammel, G., Perraudin, E., Villenave, E., & Albinet, A. (2016). One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *Science of the Total Environment*, 565, 1071–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137>
- Tsai, D. H., Riediker, M., Berchet, A., Paccaud, F., Waerber, G., Vollenweider, P., & Bochud, M. (2019). Effects of short- and long-term exposures to particulate matter on inflammatory marker levels in the general population. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19697–19704. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05194-y>
- VAISALA. (2020). Investigation of Boundary Layer Structures with Ceilometer. <https://www.vaisala.com/en/products/software/bl-view>
- van Drooge, B. L., Fontal, M., Fernández, P., Fernández, M. A., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., & Grimalt, J. O. (2018). Organic molecular tracers in atmospheric PM₁ at urban intensive traffic and background sites in two high-insolation European cities. *Atmospheric Environment*, 188(December 2017), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.024>
- van Drooge, B. L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Querol, X., & Grimalt, J. O. (2022). Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada). *Environmental Science and Pollution Research*, 29(24), 36255–36272. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>

- Van Drooge, B. L., & Grimalt, J. O. (2015). Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13), 7735–7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>
- Xu, H., Ta, W., Yang, L., Feng, R., He, K., Shen, Z., Meng, Z., Zhang, N., Li, Y., Zhang, Y., Lu, J., Li, X., Qu, L., Ho, S. S. H., Cao, J. (2020). Characterizations of PM_{2.5}-bound organic compounds and associated potential cancer risks on cooking emissions from dominated types of commercial restaurants in northwestern China. *Chemosphere*, 261, 127758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127758>
- 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., Shimo, A., . . . Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34(13), L13801. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>

Material suplementari Article 4

Figure S1. Map with the sampling sites, ceilometer location, air quality stations, meteorological stations and Harbour location. Source: Google Eath Pro.

Figure S2. SO₂ , mean wind direction and velocity at the city site and harbour meteorological station.

Figure S3. Mean trajectory of each 48h cluster (solid line) with all trajectory endpoints of that cluster (dots). The color legend shows the date of the cluster each trajectory belongs to for the two sampling campaigns. The three subfigures show the cluster analysis with trajectories computed at the city site at 100 m agl (a), middle site at 200 m agl (b) and the elevated site at 400 m agl (c).

Figure S4. Meteorological and air quality variables during all sampling campaingns with the air trajectory cluster for each period in the x axis.

Figure S5. Correlation of air quality automatic data at both background sites during day and night periods.

Figure S6. Photos taken from the city site to the city harbour during the sampling campaign.

Figure S7. Pie charts the MCR-ALS scores separated by season, site and period of the day.

Figure S8. Correlation between MCR-ALS scores at both sites for the 6 components.

Figure S9. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them against Relative Humidity (RH) at the different sites and campaingns. Abbreviations are defined in Table 1.

Figure S10. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them against NO₂ at the different sites and campaingns. Abbreviations are defined in Table 1.

Figure S11. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them under different air mass origins. Colours of boxes correspond to the backward trajectory clusters of Figure S3 b; red: northward Mediterranean, blue: southward Mediterranean, green: southward Atlantic, light blue: southward continental, pink: Atlantic-continental. Abbreviations are defined in Table 1

Table S1. Average concentrations and standard deviations of day and night samples during warm and cold campaingns at both sites. Abbreviations are defined in Table 1

Table S2. Concentrations of most of the studied compounds compared with data in the literature in the same region. Abbreviations are defined in Table 1.



Figure S1. Map with the sampling sites, ceilometer location, air quality stations, meteorological stations and Harbour location. Source: Google Eath Pro.

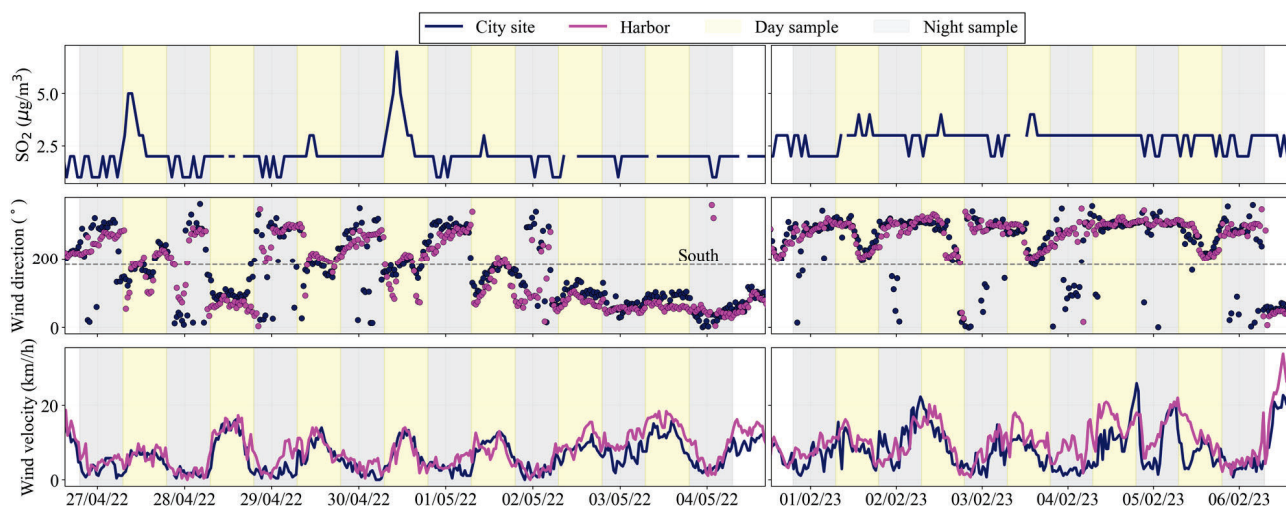


Figure S2. SO_2 , mean wind direction and velocity at the city site and harbour meteorological station.

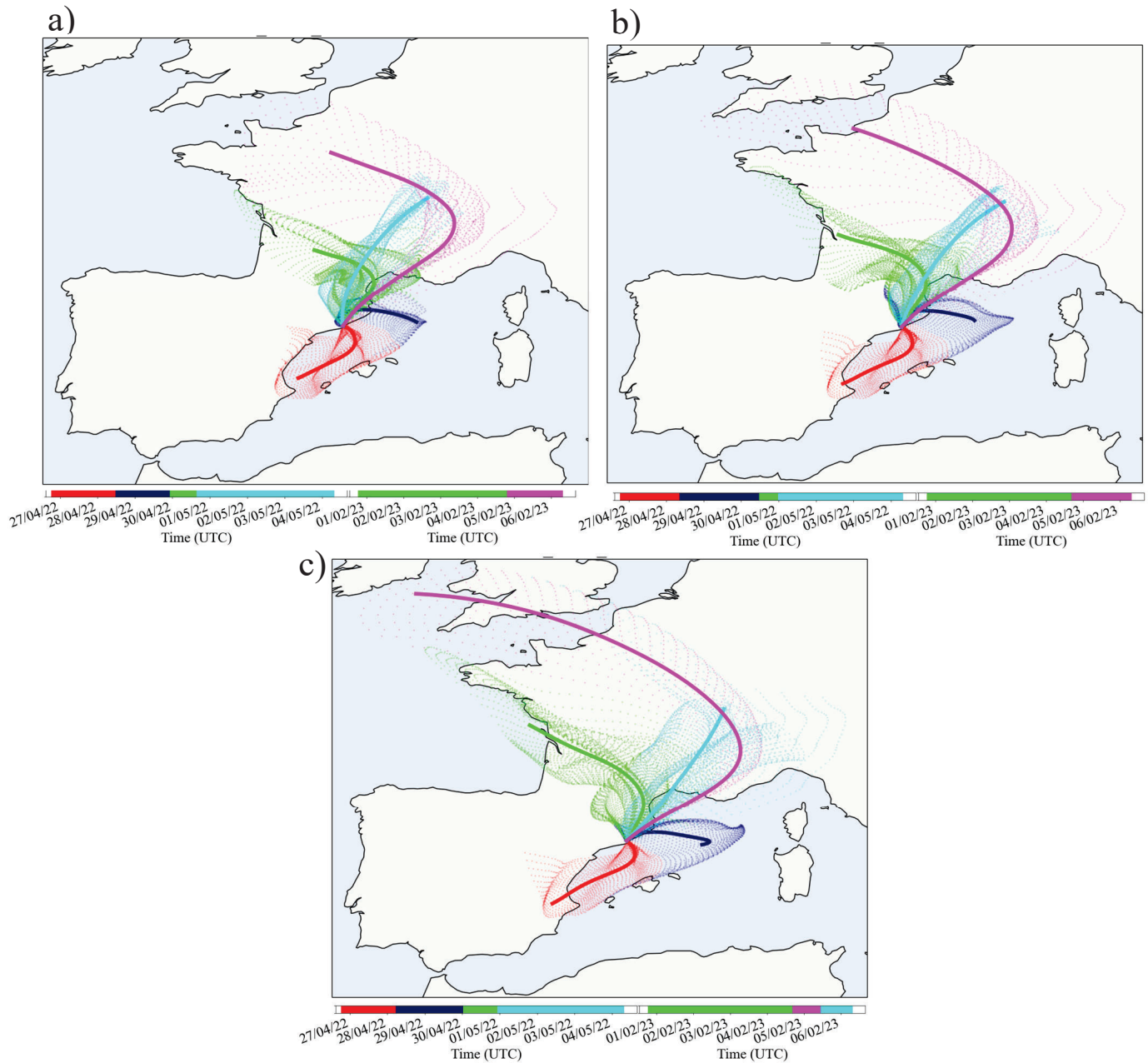


Figure S3. Mean trajectory of each 48h cluster (solid line) with all trajectory endpoints of that cluster (dots). The color legend shows the date of the cluster each trajectory belongs to for the two sampling campaigns. The three subfigures show the cluster analysis with trajectories computed at the city site at 100 m agl (a), middle site at 200 m agl (b) and the elevated site at 400 m agl (c).

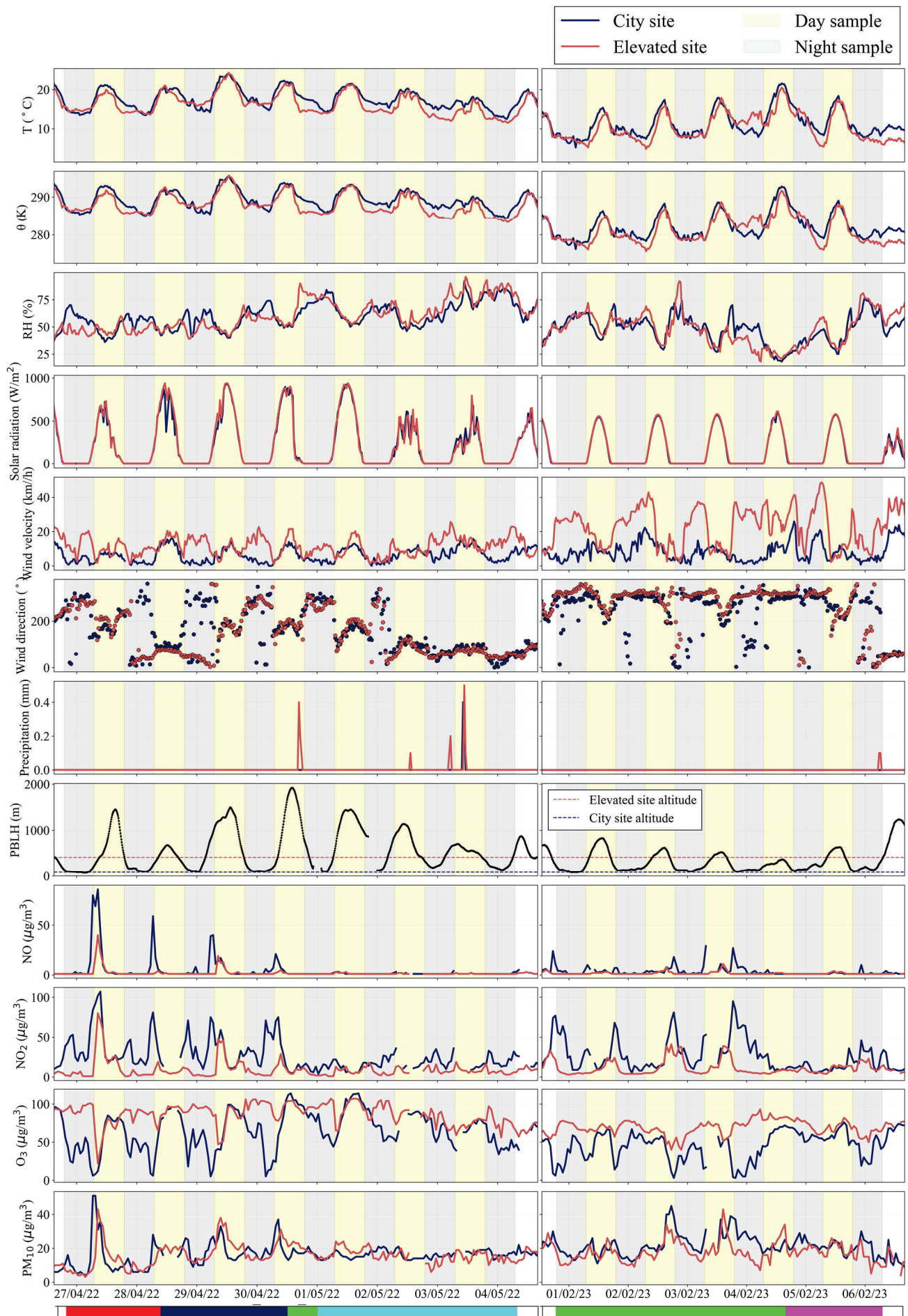


Figure S4. Meteorological and air quality variables during all sampling campaigns with the air trajectory cluster for each period in the x axis.

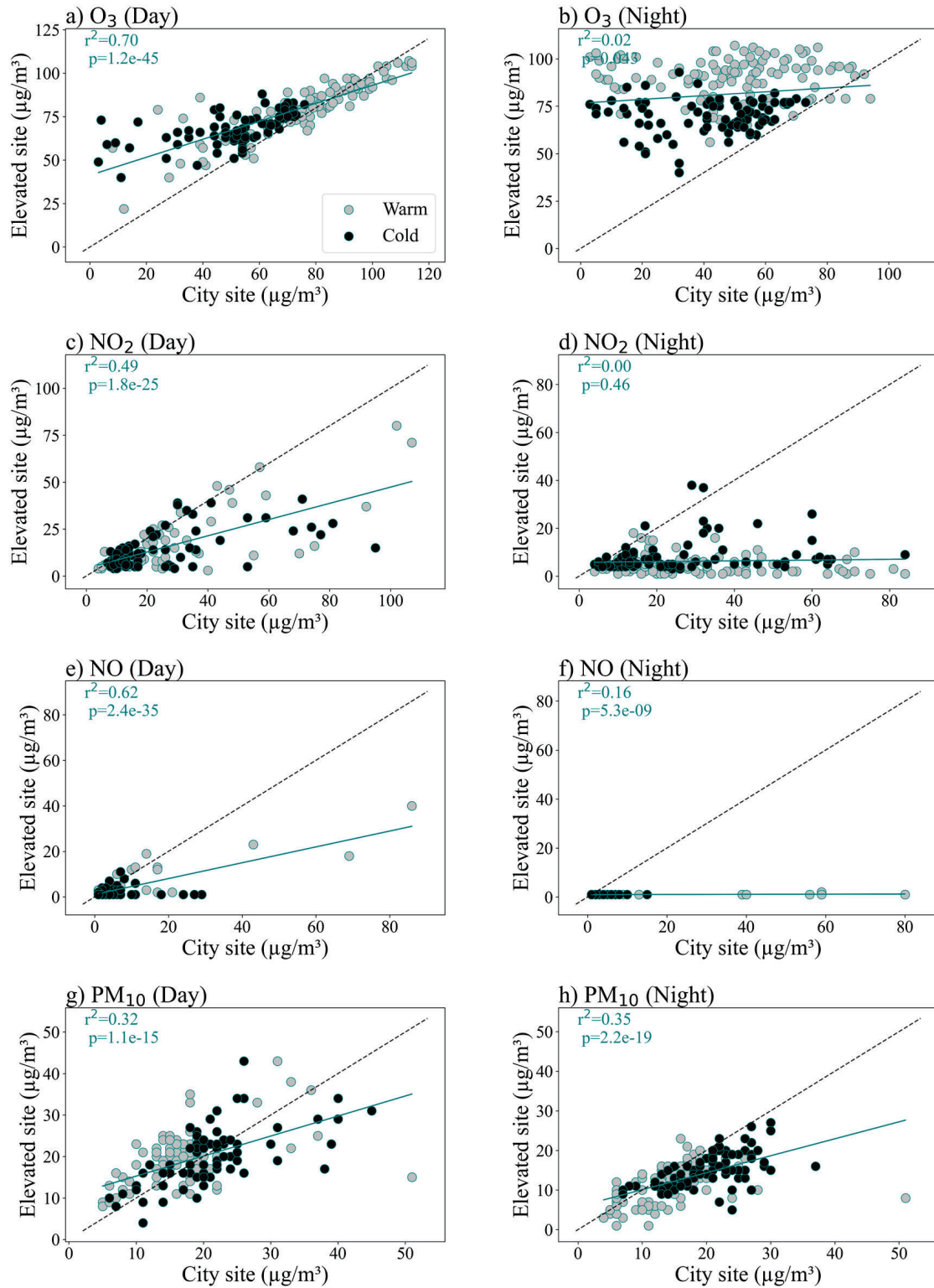


Figure S5. Correlation of air quality automatic data at both background sites during day and night periods.



Figure S6. Photos taken from the city site to the city harbour during the sampling campaign.

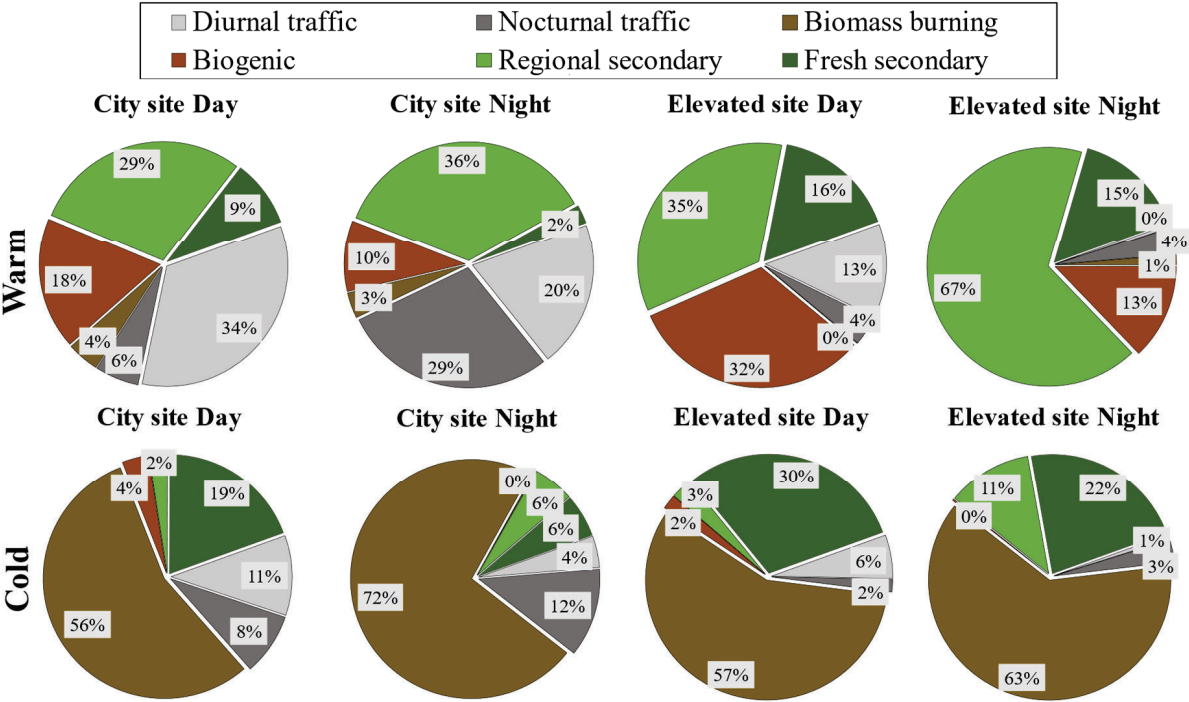


Figure S7. Pie charts the MCR-ALS scores separated by season, site and period of the day.

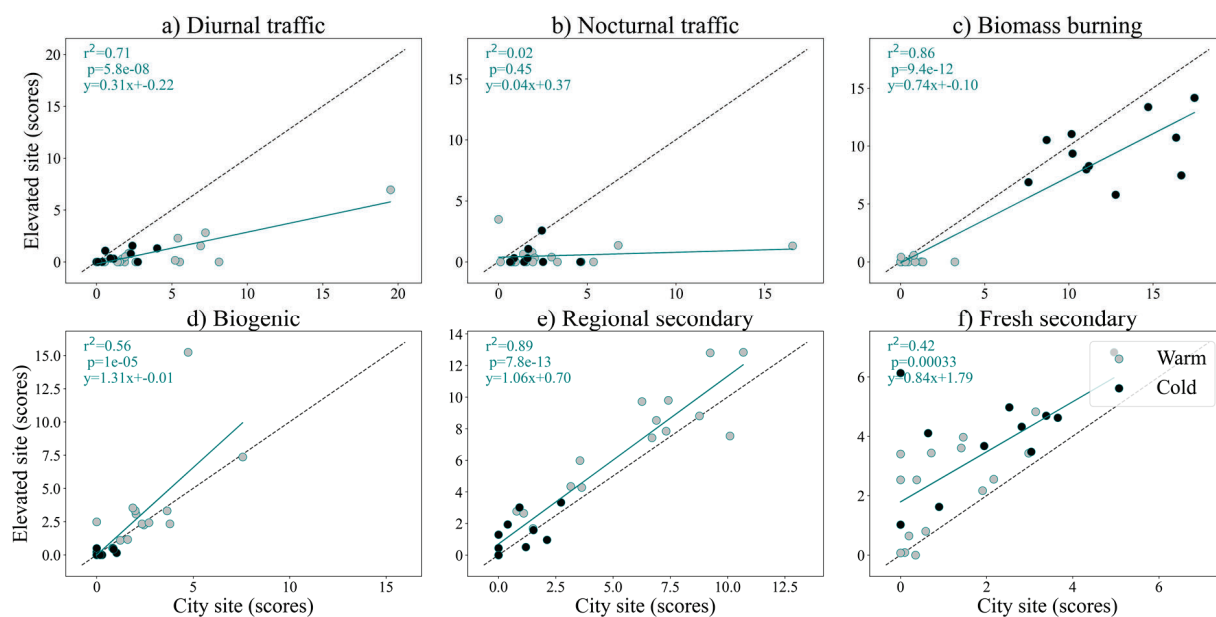


Figure S8. Correlation between MCR-ALS scores at both sites for the 6 components.

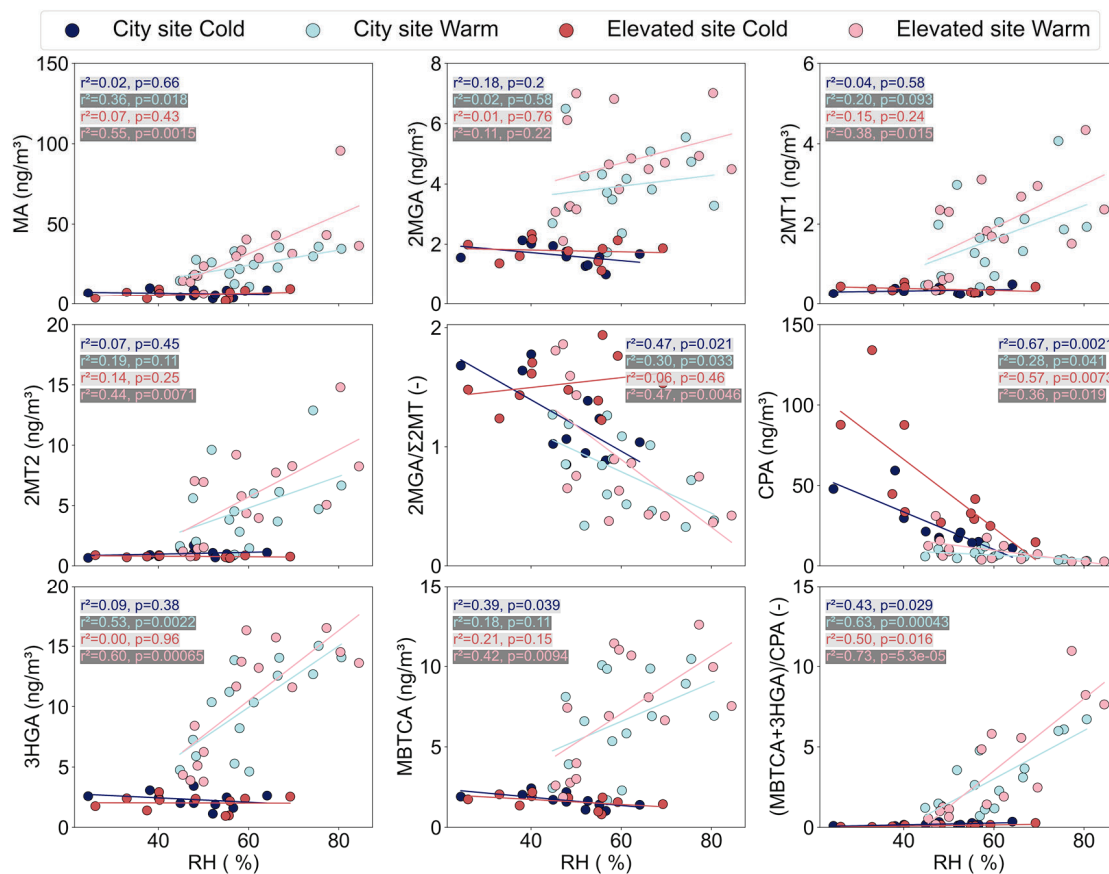


Figure S9. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them against Relative Humidity (RH) at the different sites and campaigns. Abbreviations are defined in Table 1.

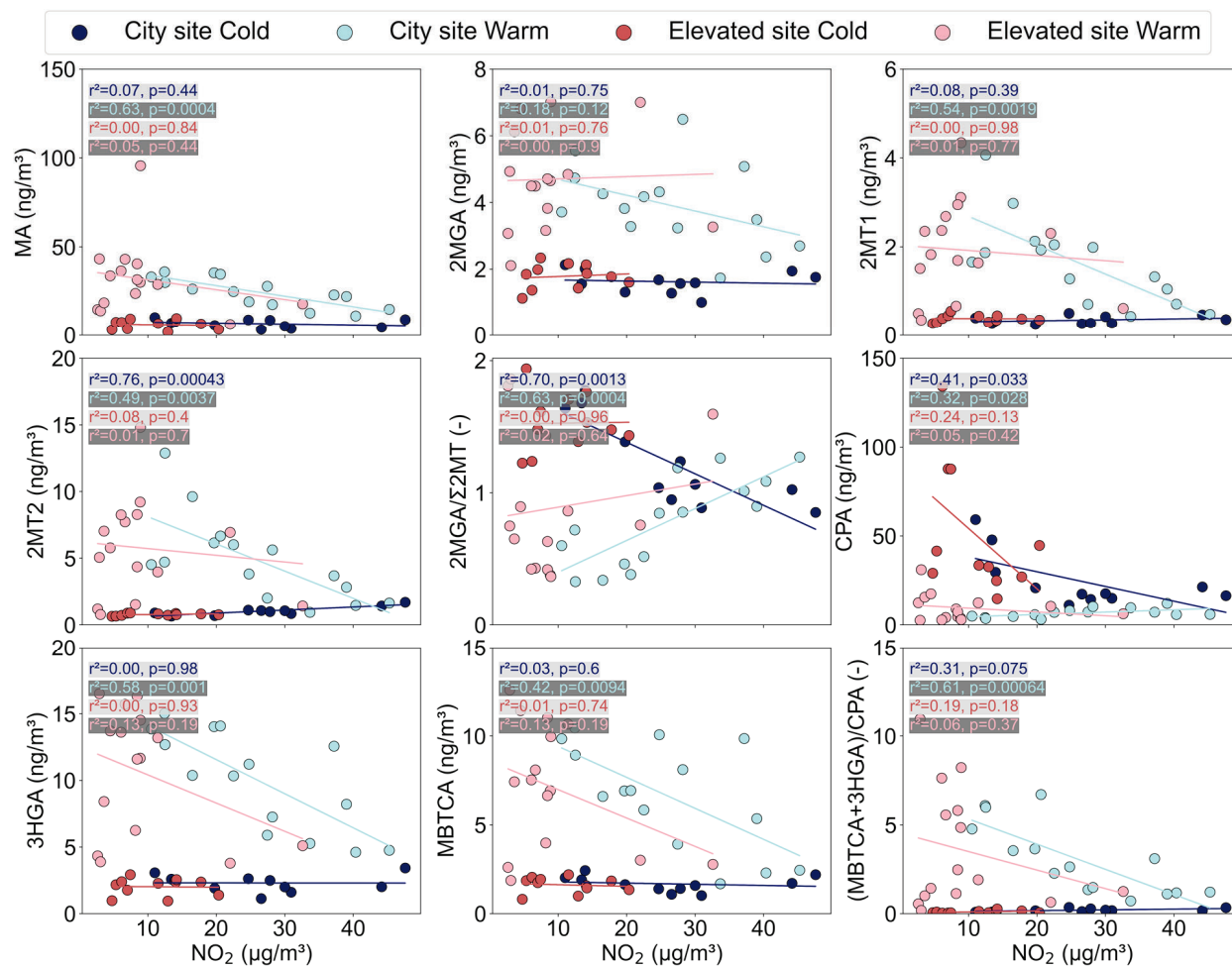


Figure S10. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them against NO_2 at the different sites and campaigns. Abbreviations are defined in Table 1.

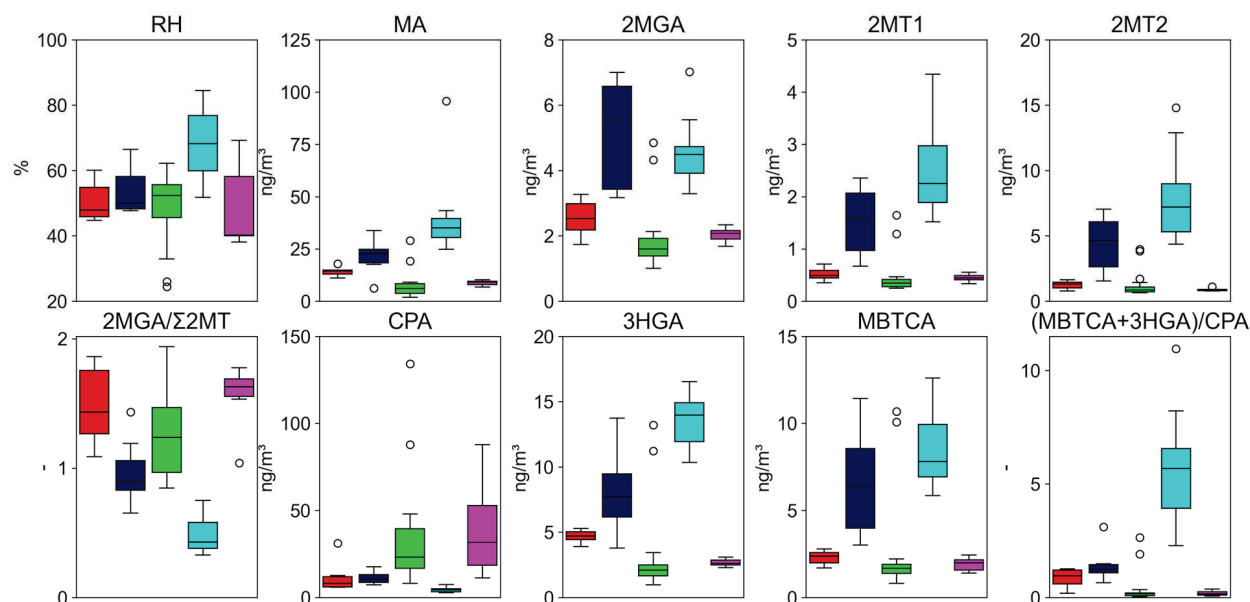


Figure S11. Concentration of Biogenic SOA compounds and ratios between them under different air mass origins. Colours of boxes correspond to the backward trajectory clusters of Figure S3 b; red: northward Mediterranean, blue: southward Mediterranean, green: southward Atlantic, light blue: southward continental, pink: Atlantic-continent. Abbreviations are defined in Table 1.

Table S1. Average concentrations and standard deviations of day and night samples during warm and cold campaigns at both sites. Abbreviations are defined in Table 1.

	Warm								Cold							
	City site				Elevated site				City site				Elevated site			
	Day		Night		Day		Night		Day		Night		Day		Night	
	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd	Avg	sd
	pg/m ³															
PHE	33	16	41	17	24	13	8	4	82	17	92	19	87	17	70	13
ANT	3	2	5	4	2	2	ND	ND	12	2	15	2	13	2	12	4
FL	48	18	128	189	34	13	19	6	169	36	216	41	180	35	148	32
PYR	67	34	96	43	44	22	20	5	199	47	266	50	199	39	177	36
BAA	17	10	28	32	12	9	5	2	80	19	105	18	71	14	68	23
C+T	50	24	64	47	35	22	16	7	198	37	262	52	177	34	168	49
BBJKFL	94	60	94	74	52	24	24	9	310	46	502	81	299	54	319	107
BEP	58	33	57	34	33	17	13	5	165	24	262	42	147	32	170	54
BAP	24	14	36	35	17	9	7	2	138	27	218	43	135	31	147	50
PYL	4	2	7	5	3	2	1	0.3	29	8	41	11	23	6	28	14
DBAJANT	6	6	8	9	4	2	2	1	46	11	74	17	47	12	47	16
IP	74	49	62	33	43	16	20	6	161	27	248	48	146	31	159	56
DBAH+ACANT	9	7	10	10	5	3	2	1	23	1	40	7	23	5	26	7
BGHP	138	103	117	57	71	38	23	7	229	64	323	68	187	30	190	63
ANTHAN	23	10	24	12	18	5	10	4	49	14	71	12	44	8	48	17
COR	50	40	36	23	24	22	ND	ND	69	28	84	23	51	10	47	18
3mPHE	9	5	18	22	7	4	5	4	16	3	19	4	14	3	12	2
2mPHE	9	5	19	23	7	5	5	5	47	10	48	13	23	4	18	2
2mANT	2	1	4	6	1	1	1	1	5	1	7	1	4	1	5	2
9mPHE	8	4	15	19	5	3	3	3	10	2	14	3	10	3	10	2
1mPHE	5	3	11	13	4	2	3	3	18	4	25	4	21	6	18	5
17dmPHE	5	3	10	11	4	3	3	3	22	5	31	3	24	6	21	5
1+3mFL	19	31	13	12	6	3	3	1	47	8	67	14	46	11	43	12
RET	46	86	27	12	12	10	13	4	247	93	495	58	351	64	357	98
4mPYR	27	49	14	9	8	5	3	1	27	7	37	7	23	5	22	5
1mPYR	15	27	8	5	4	3	2	0.4	21	5	31	6	18	3	18	4
3mC	31	16	36	20	20	12	8	2	57	8	97	23	42	9	49	11
6mC	8	4	9	5	5	3	2	0.4	10	3	16	4	7	1	7	2
9FLO	28	18	31	22	16	12	14	7	106	14	128	15	119	31	130	21
ANQ	182	72	219	216	129	48	218	192	454	38	479	51	421	42	460	132
2mANQ	158	63	120	33	102	62	50	9	112	13	115	15	90	10	94	25
23dmANQ	36	39	16	5	15	17	5	2	8	1	14	3	8	2	11	4
BAF	71	100	40	20	28	17	15	5	64	11	83	14	58	7	62	20
9nANT	4	3	11	6	2	1	2	2	10	5	20	8	7	4	9	6
2nFLU	4	2	3	1	3	2	1	0.5	1	0.3	ND	ND	2	1	1	1
norHOP	181	116	126	64	85	63	21	8	83	38	67	26	48	13	25	6
HOP	176	115	126	67	83	65	18	7	73	34	61	26	39	12	20	7
	ng/m ³															
GAL	1.7	0.7	2.0	0.6	1.4	0.4	1.3	0.7	8.7	1.1	15.5	5.2	9.0	1.7	12.8	4.7
MANNO	1.5	0.4	2.2	0.6	1.3	0.4	1.3	0.6	7.3	1.0	14.3	4.8	8.0	1.7	10.3	4.4
LEV	15.3	2.9	21.5	3.5	14.4	4.4	13.3	7.2	116.9	18.8	202.4	75.1	123.2	21.7	148.4	67.5
OXA	4.7	1.5	5.8	2.3	4.7	2.3	6.7	3.4	2.3	1.5	5.1	1.9	1.8	1.3	4.7	1.7
MALA	2.4	1.4	2.5	1.5	3.4	2.2	4.3	1.9	0.6	0.5	0.6	0.5	0.3	0.3	0.9	0.4
SA	16.9	3.8	14.7	3.3	16.9	8.1	15.2	6.9	9.9	1.5	10.7	3.2	8.9	2.3	10.3	4.3
GLU	4.2	1.3	3.2	1.1	3.7	1.5	3.6	1.8	1.7	0.2	1.7	0.3	1.7	0.4	1.9	0.6
ADIA	1.2	0.3	0.9	0.2	1.0	0.3	0.8	0.3	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.2	0.6	0.1
PIMA	0.5	0.1	0.4	0.1	0.3	0.0	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
SUBA	0.9	0.2	0.9	0.4	0.7	0.2	0.6	0.2	0.3	0.1	0.4	0.2	0.3	0.1	0.4	0.1
AZA	6.0	2.1	6.6	2.4	4.1	1.7	3.3	1.2	2.9	0.6	4.1	2.7	2.9	0.5	2.7	1.1
MA	24.2	6.9	25.0	9.9	34.8	28.9	29.5	12.1	5.5	1.8	7.7	2.4	4.4	2.1	7.6	2.4
TARA	4.8	1.9	6.0	2.1	5.7	2.8	7.7	2.8	0.6	0.4	1.2	0.6	0.5	0.3	1.3	0.5
PHA	2.6	0.7	1.8	0.8	2.4	0.7	1.5	0.5	2.2	0.4	1.6	0.5	1.7	0.5	1.1	0.5
OLEA	2.4	1.5	3.3	4.3	2.9	2.1	1.0	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2MGA	4.3	1.3	3.6	1.1	4.8	1.6	4.6	1.5	1.7	0.3	1.6	0.4	1.8	0.3	1.8	0.5
2MT1	1.9	1.3	1.4	0.7	2.1	1.3	1.8	1.0	0.4	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1
2MT2	5.7	4.1	4.1	2.2	6.0	4.8	5.5	3.0	1.0	0.3	1.0	0.4	0.8	0.1	0.8	0.1
CPA	6.4	2.3	6.9	2.9	7.1	3.6	11.7	9.7	26.8	12.8	22.9	18.1	45.1	24.7	55.4	46.3
3HGA	9.4	3.5	10.5	4.1	10.1	5.0	11.0	4.9	2.0	0.6	2.5	0.7	1.8	0.6	2.2	0.7
MBTCA	7.1	3.0	6.2	3.1	6.9	3.7	7.3	3.7	1.7	0.5	1.6	0.4	1.6	0.5	1.6	0.5
MANNI	30.6	8.4	25.8	3.1	60.2	22.5	29.4	8.0	3.1	0.5	2.6	0.6	3.0	0.7	2.7	0.7
SOR	1.2	0.4	1.0	0.2	1.6	0.6	0.9	0.4	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2
MERY	6.6	3.3	3.8	0.8	6.2	2.7	3.6	1.2	6.3	0.9	8.2	2.1	7.0	1.5	6.4	2.9
AGLU	40.8	20.7	25.1	6.9	82.4	91.7	29.6	8.5	5.4	1.0	4.6	1.3	5.0	0.9	4.1	1.4
BGLU	47.9	24.0	30.3	8.6	105.1	120.8	37.1	11.8	5.4	0.9	4.9	1.3	5.0	1.2	4.3	1.5

Table S2. Concentrations of most of the studied compounds compared with data in the same region. Abbreviations are defined in Table 1.

[illegible]

Article 5

Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain)

Clara Jaén, Gloria Titos, Sonia Castillo, Andrea Casans, Fernando Rejano, Alberto Cazorla, Javier Herrero, Lucas Alados-Arboledas, Joan O. Grimalt i Barend L. van Drooge

Publicat a Science of the Total Environment

DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167178



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Diurnal source apportionment of organic and inorganic atmospheric particulate matter at a high-altitude mountain site under summer conditions (Sierra Nevada; Spain)

Clara Jaén^a, Gloria Titos^{b,c}, Sonia Castillo^{b,c}, Andrea Casans^{b,c}, Fernando Rejano^{b,c}, Alberto Cazorla^{b,c}, Javier Herrero^{b,c}, Lucas Alados-Arboledas^{b,c}, Joan O. Grimalt^a, Barend L. van Drooge^{a,*}

^a Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), c/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

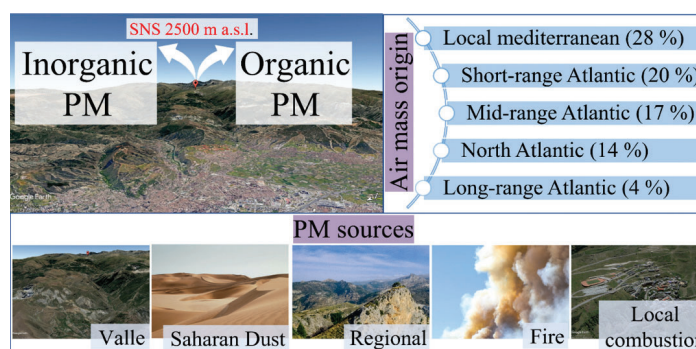
^b Andalusian Institute for Earth System Research (IISTA), University of Granada, Avenida del Mediterráneo sn, 18071 Granada, Spain

^c Department of Applied Physics, Sciences Faculty, University of Granada, Avenida Fuentenueva sn, 18071 Granada, Spain

HIGHLIGHTS

- Detection of inorganic and organic compounds in PM₁₀ in a high-mountain site.
- Combined source apportionment resolves five PM₁₀ sources.
- Atmospheric transport dominates PM composition.
- Diurnal transport within the boundary layer with mountain breezes was observed.
- Small contributions from local pollution sources were detected.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Pavlos Kassomenos

Keywords:

Air pollution
High-mountain
Particulate matter
Organic PM
Inorganic PM
Source apportionment

ABSTRACT

High-altitude mountain areas are sentinel ecosystems for global environmental changes such as anthropogenic pollution. In this study, we report a source apportionment of particulate material with an aerodynamic diameter smaller than 10 μm (PM₁₀) in a high-altitude site in southern Europe (Sierra Nevada Station; SNS (2500 m a.s.l.)) during summer 2021. The emission sources and atmospheric secondary processes that determine the composition of aerosol particles in Sierra Nevada National Park (Spain) are identified from the concentrations of organic carbon (OC), elemental carbon (EC), 12 major inorganic compounds, 18 trace elements and 44 organic molecular tracer compounds in PM₁₀ filter samples collected during day- and nighttime. The multivariate analysis of the joint dataset resolved five main PM₁₀ sources: 1) Saharan dust, 2) advection from the urbanized valley, 3) local combustion, 4) smoke from a fire-event, and 5) aerosol from regional recirculation with high contribution of particles from secondary inorganic and organic aerosol formation processes. PM sources were clearly associated with synoptic meteorological conditions, and day- and nighttime circulation patterns typical of mountainous areas. Although a local pollution source was identified, the contribution of this source to PM₁₀, OC and EC was

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167178>

Received 31 May 2023; Received in revised form 8 September 2023; Accepted 16 September 2023

Available online 18 September 2023

0048-9697/© 2023 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

small. Our results evidence the strong influence of middle- and long-range transport of aerosols, mainly from anthropogenic origin, on the aerosol chemical composition at this remote site.

1. Introduction

Atmospheric particulate matter (PM) has negative effects on human health and ecosystems, and influences the radiation balance and cloud formation processes with positive and negative climate feedbacks (Forster et al., 2007; Landrigan et al., 2018; O'Connor et al., 2021; Pope and Dockery, 2006). The physico-chemical properties of the aerosols and their chemical composition are complex, dynamic, and highly variable due to the influence of many factors, including biogenic and anthropogenic emissions, atmospheric processes, and meteorological conditions (Brines et al., 2019; Jaén et al., 2021; van Drooge et al., 2018). These factors are relevant for the ultimate impact of PM on human health, ecosystems, and climate change (Villasclaras et al., 2022; Yuan et al., 2019). Previous studies underscored the need to examine the PM speciation, i.e., the identification of differences in PM composition through time and to relate the observed changes to the main emission sources and transformation processes during atmospheric transport, including the formation of secondary aerosols.

The chemical composition of PM and source contribution has been comprehensively studied from the analysis of inorganic and organic molecular tracer compounds. The multivariate analysis of these tracer compounds by Positive Matrix Factorization (PMF) and Multivariate Curve Resolution (MCR-ALS) allowed estimating source contributions, such as vehicle exhaust, vehicle non-exhaust, waste incineration, biomass burning, heavy oil combustion, soil dust, and biogenic and anthropogenic secondary aerosols, with acceptable analytical uncertainties (Alier et al., 2013; Amato et al., 2016; Brines et al., 2019; Pérez Pastor et al., 2020; Tauler et al., 2009; van Drooge et al., 2018; van Drooge and Grimalt, 2015; Viana et al., 2008). These studies showed that the contributions of emission sources and secondary aerosol processing to PM air pollution differed remarkably among sites and through time, such as the abundance of biomass burning aerosols (e.g. anhydrosugars, K) in cold seasons and rural sites, compared to warm seasons and metropolitan areas; abundance of secondary aerosol contributions (e.g. methyltetrols from isoprene oxidation, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) in summer and background areas, compared to urban traffic sites; an overall abundance of traffic emissions (e.g. hopanes, Ba, Cu) in metropolitan areas compared background areas.

Remote areas, such as high mountains, provide information on the global background air quality, and air pollution sources after mid- and long-range atmospheric transport (Bukowiecki et al., 2021; Chen et al., 2021; Diémoz et al., 2019; García et al., 2017; Prats et al., 2022). Moreover, these regions allocate important freshwater reservoirs whose ecosystems may be affected by air pollution (Jarque et al., 2015). Air pollution is transported over long distances to these sites, but these remote sites may also receive contaminants carried by anabatic winds from the valleys along the mountain slopes during the daytime (Fu et al., 2014; Kunwar et al., 2019). In contrast, during nighttime, the katabatic winds and the low mixing layer height can isolate the highest parts of the mountain from potential emissions from the low-lands, being often in nearly free tropospheric conditions (Diémoz et al., 2019; Lang et al., 2015; Rampanelli et al., 2004; Wagner et al., 2015). Nevertheless, even under these conditions air pollution that was transported to higher altitudes, such as biomass burning smoke, may still affect mountain sites during nighttime (Fu et al., 2012; Zhu et al., 2018). Studies on the effectiveness of these processes on the transport of PM air pollution to remote high-altitude mountain sites are less abundant than studies near low-altitude source emission areas. Besides practical reasons due to the remoteness of these sites, the determination of PM origins in remote high-mountain areas is challenging due to the distance from potential emission sources and the mixing-based features of PM after atmospheric

transport (Chu et al., 2021; García et al., 2017; Hernandez et al., 2019; Kumari et al., 2020). On the other hand, many air pollution and climate monitoring stations could be affected by increasing anthropogenic activities in their vicinity, which may alter their representativeness as remote background atmospheres (Bukowiecki et al., 2021).

The use of molecular organic compounds as tracers of specific sources is of special interest as they can provide information about the contributions of primary organic aerosols (POA), that are emitted directly into the atmosphere, as well as secondary organic aerosols (SOA), that are formed in the atmosphere after oxidation of gas-phase precursors from biogenic and anthropogenic sources. The compounds analyzed in this study include tracers of biomass burning (levoglucosan, galactosan and mannosan), soil/vegetation dust (alpha-glucose, beta-glucose, mannitol, sorbitol, as well as n-alkanes), vehicle emission (hopanes, n-alkanes), incomplete combustion of organic matter (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and their derivatives), α -pinene secondary organic aerosol (cis-pinonic acid, 3-hydroxyglutaric acid, and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)), isoprene secondary organic aerosol (2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid), secondary anthropogenic organic aerosol (phthalic acid), and dicarboxylic acids, such as succinic acid, that are mainly of secondary origin from oxidation of organic compounds, but part can be primary, from sources such as traffic, biomass burning smoke and vegetation (Alier et al., 2013; Jaén et al., 2021; Schauer et al., 2002; Simoneit et al., 1991b; van Drooge and Grimalt, 2015). The condensational formation and growth of new particles in the remote areas also determines the composition of the PM in those sites and results in complex mixtures with usually higher SOA contributions (Jimenez et al., 2009). Additionally, mountain fluxes may facilitate the introduction of these particles in the free troposphere where they can be transported through the atmosphere over long distances (García et al., 2014).

The current study is focused on the chemical composition of PM_{10} in a remote high-altitude mountain site located in the Sierra Nevada National Park, in south-eastern Europe (Sierra Nevada Station; SNS (2500 m a.s.l.)). The study is based on an intensive summer field campaign (BioCloud) to determine the contribution of the emission sources and atmospheric processes influencing PM, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). The transformations of the primary emitted compounds into the secondary organic aerosol, secondary inorganic aerosol (SIA) and the influence of the meteorological conditions in these processes are specifically considered.

2. Measurements and methods

2.1. Sampling site

This study has been developed in the AGORA (Andalusian Global Observatory of the Atmosphere) observatory (<https://atmosphere.ugr.es/en/about/presentation/agora>), in particular in the Sierra Nevada Station (SNS; 37.10° N, 3.39° W; 2500 m a.s.l.) situated on the northern slope of the Sierra Nevada Mountain Range, 5 km from the Veleta summit (3396 m a.s.l.) and 20 km south-east from the city of Granada (Fig. 1). AGORA is part of the Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS-ERIC (<https://actris.eu>)).

The strong insolation conditions and thermal fluctuations due to the high altitude and the complex orography results in a semi-arid terrain. The mountain range has several valleys that can canalize the air upwards and might favor the advection of pollution from urbanized areas. The most populated city in the region is Granada at a horizontal distance of 20 km with an altitude difference of 1800 m from SNS (Fig. 1). Due to the location of SNS with respect to the valley, prevalent wind directions

are mainly westerly and southerly, which may favor the transport of pollutants from lower altitudes, i.e. the city of Granada and its metropolitan area as observed by previous studies on the transport of black carbon in the area (Casquero-Vera et al., 2020; Rejano et al., 2021). A ski-station and an urbanization are located at 3 km from the SNS station.

This site can receive atmospheric PM driven by mesoscale phenomena such as Saharan dust intrusions from North Africa or regional transport from the European continent. The Saharan Dust episodes imply high PM levels (Israelevich et al., 2012) and can involve different atmospheric processes such as the absorption of SO₂ and NO₂ gases to increase the amounts of sulfates and nitrates in the dust particles (Abdelkader et al., 2015). Furthermore, new particle formation (NPF) events are frequent during daytime in the area (Casquero-Vera et al., 2020). Thus, the atmosphere in the SNS station is characteristic of the south-western European free troposphere and is also a sentinel site for the transport of the aerosol particles from middle and long-range distances. However, the influence of local sources related with human activities, vegetation or soil dust must also be considered.

2.2. Filter sampling

Sampling took place from June 10th to July 7th of 2021. PM₁₀ samples ($n = 57$) were collected with a high-volume sampler (MCV, model CAV-A/MSb) at 30 m³/h on 150 mm diameter quartz microfiber filters (2500QAT-UP, Pallflex, Pall Corporate). Sampling schedule was from 10 h to 18 h and from 18 h to 10 h (UTC time, being local time UTC + 2) to identify the diurnal trends of the PM₁₀ composition. The first daytime sampling period was chosen to capture those conditions when the site might be affected by transported aerosol particles from the valley and/or subject of new particle formation processes, while the second could be more representative of free tropospheric conditions.

Filters were conditioned and treated pre- and post-sampling. After sampling, the filters were stored at −20 °C until analysis.

2.3. Chemical analyses

The filters were weighted using standard gravimetric methods, and treated and analyzed to determine the levels of major and trace elements as described in Querol et al. (2001). Half of each filter was acid digested (2.5 mL HNO₃: 5 mL HF: 2.5 mL HClO₄) for the analysis of 8 major elements (Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, Ti and Mn) by means of ICP-OES (Agilent model 5110), and 18 trace elements (Li, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, La, Ce, Sn, Sb, and Pb) by means of ICP-MS (Agilent model 7900). The average precision and accuracy for most of the elements were found within the normal analytical errors which were controlled by repeated analysis of blank filters and NIST-1633b (fly ash) reference standard material in both ICP techniques. The accuracy and detection limit were 2 % and 1.5 ng/m³, respectively, for ICP-OES, and 3 % and 0.01–11 ng/m³, respectively, for ICP-MS.

A quarter part of each filter was leached with MilliQ-grade deionized water at 90 °C to determine the content of major soluble anions (SO₄^{2−}, NO₃[−], and Cl[−]) and NH₄⁺ (Querol et al., 2002) by ion chromatography (Methrom883 Basic IC Plus). The accuracy and detection limit of the ion chromatography measurements were 10 % and 0.4 µg/m³, respectively.

A portion of 1.5 cm² of each filter was used for analysis of organic and elemental carbon (OC and EC) by a Thermal-Optical transmission technique, using a Sunset Laboratory OC-EC Analyzer with the EUSAAR 2 protocol (Cavalli et al., 2010). SiO₂, Al₂O₃ and CO₃^{2−} were indirectly determined on the basis of empirical factors (Querol et al., 2004). Quality control was implemented through use of an external sucrose aqueous solution which ensured the consistent operation of the

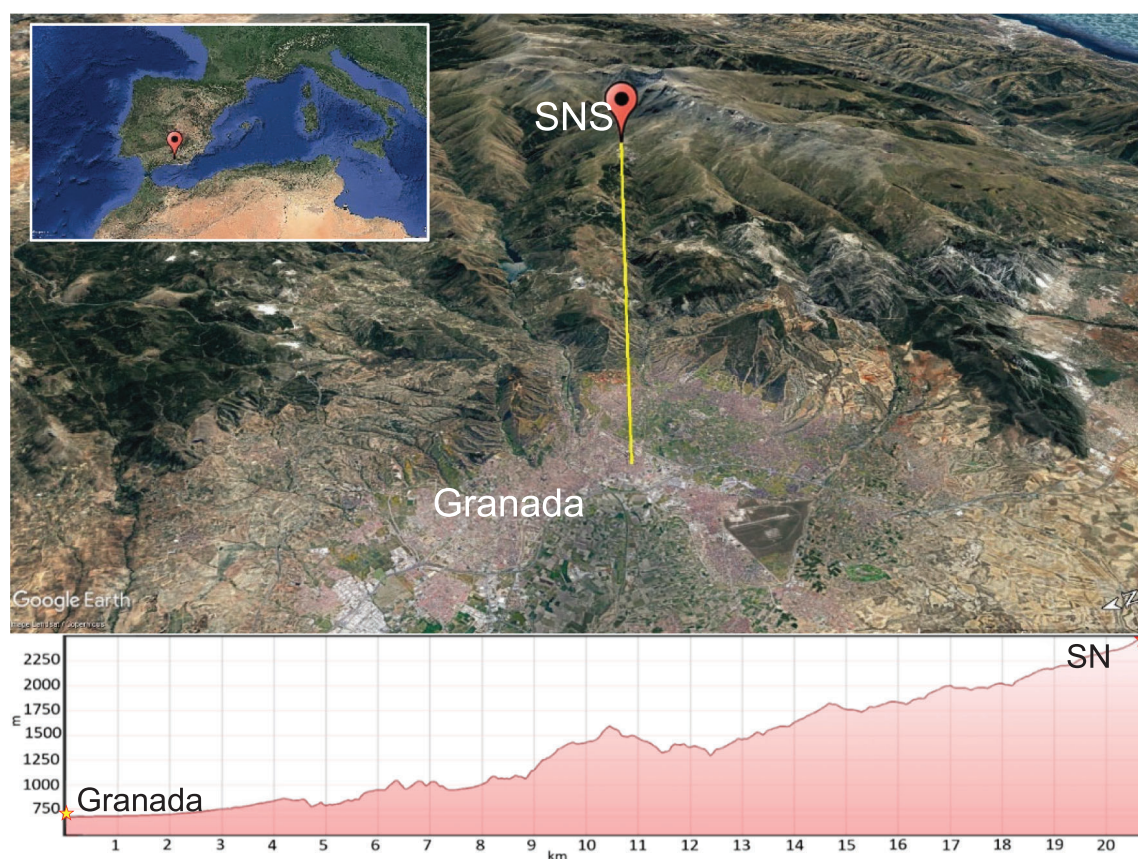


Fig. 1. Sampling location in Sierra Nevada and topographic profile from the city of Granada.
Source: Google Earth.

instrument and the quality of the measurements.

One quarter of each filter (minus the 1.5 cm² OC/EC punch) was used to analyze organic molecular tracer compounds that can be used to elucidate the contribution of different primary and secondary sources to PM. A total of 44 organic compounds were quantified. These compounds consisted of 11 secondary products (including isoprene and α -pinene oxidation products), 2 hopanes from traffic emissions, 9 n-alkanes, 7 saccharides (including biomass burning tracers), 10 PAH, 4 quinones (oxygenated PAHs) and 1 phthalate ester. The analytical method used is described in more detail in previous works (Fontal et al., 2015; van Drooge et al., 2023; van Drooge and Grimalt, 2015). Briefly, the filter fractions were spiked with deuterated PAHs (anthracene-d10, fluoranthene-d10, pyrene-d10, benzo[a]anthracene-d12, chrysene-d12, benzo[b]fluoranthene-d12, benzo[a]pyrene-d12, indeno[1,2,3-cd]pyrene-d12, benzo[ghi]perylene-d12), nC24-d50, levoglucosan-d7 and succinic acid-d4. They were then extracted with a dichloromethane:methanol 1:1 v/v mixture (3 $\times$ 10 mL) by ultra-sonication. Then, the extract was filtered and concentrated by rotovaporation and with a gentle stream of nitrogen to a final volume of 0.5 mL. To analyze the polar compounds (saccharides and acids), an aliquot of 25 μ L of the extract was evaporated to dryness in a conical vial and derivatized by adding 25 μ L of BSTFA and 10 μ L of pyridine to obtain the trimethylsilyl-derivatives (TMS). These aliquots were analyzed by GC-MS (Agilent Technologies) in full scan mode equipped with a HP-5MS 60 m capillary column. For the analysis of the rest of compounds, the remaining extract was extracted with 3 $\times$ 0.5 mL of n-hexane, then concentrated to 25 μ L with a stream of nitrogen and injected in a Q-Exactive GC Orbitrap MS (Agilent Technologies) in full scan mode equipped with a HP-5MS 30 m capillary column. Compounds were identified by their chromatographic retention times, mass spectra and quantified with authentic analytical standards by means of internal standard calibration which takes into consideration the extraction and recovery process and the variability of the analysis. Recoveries for all compounds were higher than 50 %. In addition, 3 field blanks were processed and were between 0 % and 28 % of the sample levels. Sample levels were blank corrected. The accuracy of the analytical procedures was 15 %, while the limits of detection (LOD) ranged between 0.03 and 3 ng/m³ for acids and saccharides; 0.05 and 2 ng/m³ for n-alkanes; 0.1 and 18 pg/m³ for PAHs; 6 and 11 pg/m³ for hopanes, based on the mean concentration of three field blanks plus 3 times their standard deviation. Detection frequencies above LOD ranged from 72 % to 100 % for the individual compounds.

2.4. Air mass trajectories clustering

For the synoptic air mass transport study, 96 h backward trajectories were computed with NOAA HYSPLIT model (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015) at 1500 m a.g.l. using the meteorological fields from the NCEP/NCAR Global Reanalysis Data (Kalnay et al., 1996). The hourly endpoints from the 704 trajectories were used to create 72 h-clusters with the HYSPLIT clustering algorithm. This method groups the trajectories minimizing the difference between trajectories in that group, i.e. giving the lowest increase in the total spatial variance (Draxler et al., 2022). In this study, 6 clusters were considered to illustrate the origin of the air masses arriving to the sampling site. The number of clusters was identified by examination of the percentage change of the total spatial variance by step-wise decrease of the number of clusters (74 % from 6 to 5) and by interpretation of the geographical significance of the added clusters.

2.5. Source apportionment method

Bilinear decomposition of the original compound dataset (77 compounds in 57 samples) was performed with the Multivariate Curve Resolution—Alternating Least Square (MCR-ALS 2.0) method under non-negativity constraints using MATLAB (Jaumot et al., 2015, 2005; Tauler, 1995). This source apportionment technique is based on the $\mathbf{D} =$

$\mathbf{CS}^T + \mathbf{E}$ matrix equation to decompose an initial normalized compounds-samples matrix ($\mathbf{D}$) into one matrix of sample scores for each of the reduced number of components ($\mathbf{C}$), one matrix of the compound loads for each of the reduced number of components ($\mathbf{S}^T$) and, a residual data matrix with data not explained by the model ($\mathbf{E}$). To perform the decomposition, half of the limit of detection was used in the few cases that compound concentrations were below this limit. The number of different components was selected considering the logic interpretability of the chemical composition (profiles) in terms of emission source or atmospheric processing. In MCR-ALS, the explained variance of the components is overlapped and not orthogonal. This feature facilitates the physical interpretation of the results in comparison with orthogonal decomposition methods as environmental sources are almost never orthogonal. Previous studies have successfully applied this MCR-ALS decomposition for the source apportionment of PM (Alier et al., 2013; Jaén et al., 2021; van Drooge et al., 2022). This decomposition is equivalent to the one obtained with PMF (Tauler et al., 2009) although both methods differ in the decomposition algorithms and the normalization of loading scores profiles.

2.6. Meteorological data

In addition, meteorological data was measured at the site by an Automatic Weather Station (AWS). This AWS was equipped with an EE181 Air Temperature and Relative Humidity Probe, a Hukseflux LP02-05 pyranometer for solar radiation, a Vaisala PTB110 barometer, a Young Wind Monitor 05103 for wind speed and direction, and a Geonor T200B all-weather rain gauge with Alter wind shield for liquid and solid precipitation. Datasets of 5 min were recorded for each variable for the whole period of this study.

3. Results and discussion

3.1. PM composition

Table 1 shows the maximum, minimum, overall average, daytime average, and nighttime average concentrations of the PM constituents analyzed in this study. The table also includes the results of the Welch two sample *t*-test for the significance of the differences between mean day and night measurements. PM₁₀ ranged from 3.13 to 54.03 μ g/m³ exceeding in some occasions the 24-hour WHO air quality guidelines and the EU limit value for air quality (Council Directive 2008/50/EC, 2008; World Health Organization, 2021). This high PM₁₀ concentrations occurred during a Saharan dust event, as explained in the following paragraph. The measured concentrations agree with PM₁₀ concentrations previously reported in high mountain sites in southern Europe (Galindo et al., 2017; Moretti et al., 2021; Moroni et al., 2015; Ripoll et al., 2014; Tositti et al., 2013).

The highest PM₁₀ concentrations were measured from June 11th to June 16th and were associated with a Saharan dust intrusion as confirmed by satellite imagery (Fig. S 2). This episode was also reflected in high concentrations of elements related with Earth's crust such as CO₃²⁻, SiO₂, Al₂O₃, calcium (Ca), magnesium (Mg) potassium (K) and iron (Fe) with maxima that have been previously observed in dust episodes in Spain (Galindo et al., 2017; Nicolás et al., 2008). In some cases, these compounds showed an increase of >500 % in samples with high PM concentrations when comparing to non-intrusion samples (Table S 1). This is also observed for Ti which has been reported as indicator of Saharan dust events in previous studies (Galindo et al., 2020; Nicolás et al., 2008). Nevertheless, during the rest of the field campaign, dust resuspension from local arid regions of Sierra Nevada also contributed to increase in the concentrations of these crustal elements. No differences between day and night samples in PM₁₀ of crustal elements were observed.

Transformations of emissions from industry, agriculture and traffic may lead to the formation of secondary inorganic aerosols (SIA) which is

Table 1

Maximum, minimum, overall average, daytime average, and nighttime average concentrations of the air quality indicators, and analyzed compounds ($n = 57$). P -value for the Welch two sample t -test between Day and Night samples performed with R software is also shown. LOD: Limit of detection.

Variable	All samples ($n = 57$)						Filtered ^a ($n = 47$)		
	Max	Min	Average	Average day	Average night	p -Value (day–night)	Average day	Average night	p -Value (day–night)
(µg/m ³)									
PM	54.03	3.13	15.59	16.27	14.89	0.668	13.57	9.20	0.010
OC	5.35	0.22	2.38	2.97	1.77	<0.001	2.87	1.40	<0.001
EC	1.05	0.01	0.22	0.26	0.18	0.108	0.24	0.13	<0.001
CO ₃ ²⁻	7.28	0.27	1.89	2.06	1.72	0.421	1.70	1.04	0.003
SiO ₂	23.75	0.32	4.62	4.32	4.92	0.682	2.94	2.60	0.608
Al ₂ O ₃	7.92	0.11	1.54	1.44	1.64	0.682	0.98	0.87	0.608
PO ₄ ³⁻	0.16	0.01	0.06	0.07	0.06	0.132	0.06	0.04	<0.001
NO ₃ ⁻	3.65	0.08	0.88	1.11	0.65	0.010	1.07	0.48	0.002
NH ₄ ⁺	0.29	0.00	0.10	0.12	0.07	0.004	0.12	0.05	0.001
SO ₄ ²⁻	2.73	0.13	0.79	0.91	0.66	0.057	0.87	0.53	0.015
Ca	3.20	0.11	0.85	0.93	0.77	0.400	0.77	0.47	0.002
K	1.19	0.04	0.29	0.30	0.29	0.856	0.24	0.17	0.040
Na	0.57	0.03	0.24	0.27	0.21	0.143	0.25	0.16	0.031
Mg	1.00	0.04	0.25	0.27	0.23	0.470	0.22	0.13	0.007
Fe	2.29	0.08	0.47	0.45	0.49	0.799	0.32	0.27	0.413
(ng/m ³)									
Li	2.74	0.02	0.52	0.50	0.53	0.848	0.34	0.28	0.403
Ti	250.52	5.21	45.81	41.86	49.91	0.607	27.46	25.24	0.748
V	6.84	0.14	1.59	1.62	1.56	0.895	1.25	0.87	0.098
Cr	61.44	0.20	8.35	10.18	6.44	0.161	11.07	5.15	0.037
Mn	38.62	1.04	8.38	8.05	8.72	0.787	5.70	4.89	0.516
Ni	10.76	0.08	2.37	2.98	1.73	0.012	2.52	1.24	<0.001
Cu	8.38	0.12	2.07	2.58	1.54	0.005	2.47	1.32	0.007
Zn	171.43	0.92	12.57	11.73	13.45	0.777	10.88	6.16	0.002
As	0.78	0.03	0.21	0.22	0.21	0.839	0.18	0.15	0.450
Rb	4.99	0.11	1.00	0.97	1.04	0.793	0.68	0.55	0.323
Sr	17.35	0.48	5.35	6.38	4.29	0.070	5.79	2.50	<0.001
Mo	26.58	1.24	8.38	11.51	5.14	<0.001	11.19	4.80	<0.001
Sn	1.69	0.06	0.34	0.47	0.22	<0.001	0.47	0.18	<0.001
Sb	1.20	0.00	0.19	0.22	0.16	0.254	0.22	0.11	0.006
Ba	29.11	2.10	8.81	9.58	8.00	0.360	8.13	5.13	<0.001
La	2.56	0.05	0.55	0.55	0.56	0.920	0.39	0.31	0.311
Ce	5.11	0.13	1.13	1.11	1.14	0.930	0.79	0.64	0.326
Pb	5.64	0.16	1.89	1.88	1.89	0.971	1.62	1.37	0.402
Succinic acid (SA)	19.69	1.40	9.22	11.74	6.62	<0.001	12.11	6.03	<0.001
Phthalic acid (PHA)	5.10	<LOD	1.34	1.85	0.81	<0.001	1.87	0.81	<0.001
Glutaric acid (GLU)	5.06	0.33	2.53	3.27	1.76	<0.001	3.37	1.56	<0.001
Azelaic acid (AZA)	3.27	0.28	1.51	2.04	0.97	<0.001	2.00	0.83	<0.001
2-Methylglyceric acid (2MGA)	48.51	1.11	14.93	19.86	9.82	0.002	19.32	8.27	0.003
2-Methylthreitol (2MT1)	49.85	1.57	15.84	21.36	10.13	<0.001	20.33	8.38	<0.001
2-Methylerythritol (2MT2)	116.41	5.11	42.39	58.25	25.96	<0.001	54.71	21.86	<0.001
Cis pinonic acid (CPA)	17.63	1.03	7.58	10.87	4.17	<0.001	10.64	3.46	<0.001
3-Hydroxyglutaric acid (3HGA)	10.64	0.19	3.99	4.94	3.02	0.013	5.32	3.08	0.011
3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)	9.79	0.14	3.46	4.69	2.18	<0.001	4.98	2.17	<0.001
Malic acid (MA)	21.63	0.47	7.97	9.75	6.13	0.016	10.45	6.27	0.012
Galactosan (GAL)	0.73	0.04	0.28	0.33	0.23	0.028	0.35	0.22	0.014
Mannosan (MANNO)	0.91	<LOD	0.22	0.27	0.18	0.081	0.29	0.17	0.052
Levogluconan (LEV)	6.33	0.20	1.54	1.78	1.28	0.124	1.85	1.10	0.037
Alpha-glucose (AGL)	17.68	1.49	6.11	7.63	4.53	0.002	7.68	3.92	<0.001
Beta-glucose (BGL)	20.61	1.76	6.98	8.67	5.22	0.001	8.83	4.62	<0.001
Mannitol (MANNI)	25.84	0.67	7.54	9.25	5.76	0.010	9.38	4.91	0.004
Sorbitol (SOR)	0.87	<LOD	0.40	0.54	0.26	<0.001	0.55	0.25	<0.001
nC23	10.96	<LOD	3.59	4.85	2.29	<0.001	4.89	2.42	<0.001
nC24	6.13	0.82	2.94	3.48	2.38	<0.001	3.40	2.39	0.009
nC25	9.85	1.38	4.71	5.97	3.41	<0.001	5.82	3.36	<0.001
nC26	4.33	1.06	2.68	3.24	2.09	<0.001	3.18	2.14	<0.001
nC27	8.44	1.33	4.14	5.19	3.04	<0.001	5.13	2.88	<0.001
nC28	6.61	0.79	2.61	3.37	1.81	<0.001	3.36	1.83	<0.001
nC29	18.24	1.83	6.62	8.06	5.13	<0.001	7.85	4.41	<0.001
nC30	11.58	1.00	3.86	5.49	2.19	<0.001	5.49	2.12	<0.001
nC31	18.54	1.86	6.60	8.49	4.64	<0.001	8.30	4.04	<0.001
Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	31.06	<LOD	14.27	18.88	9.49	<0.001	18.20	8.98	<0.001
(pg/m ³)									
Benz[<i>a</i>]anthracene (BAA)	48.39	<LOD	7.44	3.67	11.34	0.003	3.35	10.48	0.007
Chrysene + triphenylene (C + T)	158.05	<LOD	28.03	15.13	41.40	0.003	14.34	43.30	0.006
Benzo[<i>b</i> + <i>j</i> + <i>k</i>]fluoranthene (BBJKFL)	147.30	<LOD	21.00	16.00	26.18	0.076	14.26	19.83	0.123

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Variable	All samples (n = 57)						Filtered ^a (n = 47)		
	Max	Min	Average	Average day	Average night	p-Value (day–night)	Average day	Average night	p-Value (day–night)
Benzo[a]fluoranthene (BAFL)	27.03	<LOD	3.39	2.61	4.21	0.128	2.26	2.91	0.271
Benzo[e]pyrene (BEP)	50.31	0.38	8.77	6.33	11.30	0.019	5.92	9.63	0.033
Perylene (PY)	4.69	<LOD	0.90	0.77	1.03	0.226	0.65	0.72	0.616
Indeno[123cd]pyrene (IP)	85.52	0.90	10.04	8.95	11.17	0.505	7.92	6.62	0.410
Benzo[ghi]perylene (BGHIP)	108.15	1.85	15.10	14.86	15.34	0.925	14.48	10.95	0.445
3-Methylchrysene (3MC)	34.80	<LOD	5.72	1.71	9.87	<0.001	1.76	11.08	<0.001
6-Methylchrysene (6MC)	10.61	<LOD	1.71	0.45	3.02	<0.001	0.46	3.30	<0.001
9,10-Anthraquinone (ANQ)	101.03	<LOD	31.32	29.21	33.51	0.452	29.46	34.69	0.417
2-Methylanthraquinone (2MANQ)	29.16	0.98	7.24	4.43	10.16	0.002	4.32	10.49	0.005
Benzo[b]fluorenone (BBF)	29.24	<LOD	7.33	4.20	10.58	<0.001	4.06	10.17	0.003
Benzanthrone (BA)	19.75	<LOD	2.86	1.51	4.26	0.002	1.32	3.41	0.007
17a(H)21β(H)-29-norhopane (norHOP)	67.85	<LOD	30.93	41.89	19.59	<0.001	39.62	20.35	<0.001
17a(H)21β(H)-hopane (HOP)	53.26	7.26	26.50	34.67	18.03	<0.001	33.26	18.87	<0.001

^a Samples with outliers in PM, OC, or EC were eliminated. Those were eliminated following the interquartile range (IQR) criterion which considers outliers observations outside the $[q_{0.25} - 1.5 \cdot IQR; q_{0.75} + 1.5 \cdot IQR]$ interval.

reflected in the increased occurrence of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ . These ions were found in SNS in slightly lower concentrations than those previously reported in the Iberian Peninsula in urban and rural background environments (Querol et al., 2008; Titos et al., 2014, 2012). The concentrations were similar to those observed for NO_3^- and NH_4^+ in remote sites in the Canary Islands, Greece or the Tibetan Plateau (García et al., 2017; Li et al., 2013; Ren et al., 2018; Theodosi et al., 2018) but SO_4^{2-} was less abundant than in these studies. SO_4^{2-} was in similar concentrations in day and night periods, while NO_3^- and NH_4^+ occurred in significantly higher concentrations during daytime, likely influenced by atmospheric transport during daytime and the diurnal secondary processes previously related with new particle formation in the studied sampling site (Casquero-Vera et al., 2020).

The difference between day and night of secondary inorganic aerosols is associated with atmospheric conditions. During the day, a higher temperature and intensity of solar radiation favor photochemical reactions for the formation of secondary compounds. However, at night, lower temperatures reduce the decomposition processes of thermally unstable compounds. The ionic balance of anions and cations in the water extraction was calculated in order to determine the associations of these ions (Fig. S 3). Nitrate was observed mainly in the form of calcium and sodium nitrate, and ammonium nitrate concentrations were negligible. Sulfate was present mainly as calcium sulfate and ammonium sulfate. Some of these compounds, as well as the carbonates, are associated with crustal origin due to the arid conditions of Sierra Nevada. All these ionic compounds show slightly higher values during day-time, evidencing the importance of secondary aerosol formation promoted by the atmospheric conditions (upslope transport of pollutants and resuspended material, higher temperatures and solar radiation).

The concentrations observed for the trace metals was generally lower than those previously reported in the city of Granada (Titos et al., 2014) and similar to those found in Mt. Cimone in Italy in 2004 (2100 m a.s.l. (Marenco et al., 2006)) and Mt. Atlas in Morocco (2165 m a.s.l. (Deabji et al., 2021)). Some trace metals, such as Cu, Ni, Mo, and Sn, which are associated with traffic, i.e. vehicle exhaust, brake, tire or pavement abrasion (Amato et al., 2011; Schauer et al., 2006; Wählén et al., 2006) showed higher daytime concentrations, while others, such as Sb, Ba, Zn, Ti, Li, and Rb showed no diurnal trend. Pb and As, more related to industrial emissions (Querol et al., 2008), did not have significant concentration differences between both day and nighttime periods, and were found in small concentrations. These observations, together with the SIA diurnal trend mentioned above, were consistent with higher occurrence of secondary processes during sunlight hours mixed with some traffic emissions reaching the station after upslope transport through the valley and natural emissions, such as resuspension of soil dust and crustal material.

The OC and EC mass concentrations were considerably low compared to urban areas in southern Europe (Dinoi et al., 2017; Galindo et al., 2019; Giannossa et al., 2022; Querol et al., 2013), similar to rural background sites from the Iberian Peninsula (Querol et al., 2013) and higher than those measured in other remote mountain sites like Izaña in the Canary Islands (2367 m a.s.l.; (García et al., 2017)), Pico Island in the Azores (2225 m a.s.l.; (Dzepina et al., 2015)) or Monte Curcio in Italy (1780 m a.s.l.; (Dinoi et al., 2017; Moretti et al., 2021)). Higher concentrations of OC and EC were observed during daytime, likely connected with transport within the planetary boundary layer. This diurnal trend was also observed for most of the organic compounds studied here. Both the acids that represent anthropogenic secondary organic aerosols (AnthSOA; SA and PHA) and the biogenic secondary organic aerosol tracers (i.e., SOA tracers of α -pinene oxidation; CPA, 3HGA and MBTCA, and SOA tracers of isoprene oxidation; 2MGA, 2MT1 and 2MT2) showed significantly higher concentrations during the daytime indicating higher biogenic and anthropogenic emissions from gas phase precursors and enhanced transformation into secondary products combined with atmospheric transport mechanisms, such as upslope winds. The mean concentrations of AnthSOA (SA: 9.22, PHA: 1.34 ng/m³) were similar to those reported in a rural background site in the north-east Spain in summer (SA: 15.5, PHA: 2.5 ng/m³; (Jaén et al., 2021)) and in remote sites in Tenerife (SA: 6.5, PHA: 3.2 ng/m³; (García et al., 2017)) and Sanabria Lake (SA: 5.4, PHA: 3.0 ng/m³; (Pérez-Pastor et al., 2023)) but lower than those observed in Mount Tai (China; SA: 57, PHA: 20 ng/m³; (Wang et al., 2009)). The dominant SOA compounds (Table 1) originated from isoprene oxidation (2MGA, 2MT1 and 2MT2). They were found in concentrations slightly higher than in these remote sites and in the Tibetan Plateau (Pérez-Pastor et al., 2023; Ren et al., 2018; Wang et al., 2009) but lower than in the rural background sites. The α -pinene SOA also showed similar concentrations than in these studies. In all cases, the higher concentrations of CPA indicated contributions from a relatively fresh SOA as CPA is generated by oxidation of α -pinene in presence of O₃ while 3HGA and MBTCA are products of further oxidation of CPA (Claeys et al., 2007).

The biomass burning tracers (GAL, MAN and LEV) were present in low concentrations, compared to wintertime levels in the low-lands of Granada (Titos et al., 2017; van Drooge et al., 2022) when biomass burning is a more common practice. They did not show a diurnal trend. Levoglucosan was the dominant compound, and its concentration was in the range of those observed in Izaña (Tenerife; 0.75 ng/m³; (García et al., 2017)), and other remote sites in Europe at summer, such as the high mountain sites of Schauinsland (Germany; 1205 m a.s.l.; 12.3 ng/m³) and Puy de Dôme (France; 1205 m a.s.l.; 7.1 ng/m³), and in the marine environment of the Azores (2.0 ng/m³) (Puxbaum et al., 2007). In addition, LEV/(MAN + GAL) ratios ranged from 0.8 to 5.6 and are in

agreement with softwood combustion emissions ratios reported in the literature (Engling et al., 2006; Fine et al., 2004). In particular, the average ratio was 3.0 which coincides with the one reported by van Drooge et al. (2014) in the Iberian Peninsula as a representative ratio for residual summertime biomass burning aerosols. Thus, the small amounts of those tracers found in the high-altitude site can be considered background levels in the region.

Other primary organic compounds, such as aliphatic hydrocarbons (*n*-alkanes) showed a clear diurnal trend, and the highest concentrations were observed for odd carbon compounds (nC27, nC29 and nC31), related to higher plant contributions. The carbon preference index of biogenic/pyrogenic *n*-alkanes is expressed as the ratio of odd/even carbon-numbered alkanes from nC24 to nC31. CPI values >1 indicate higher contributions of higher plants, while CPI values close to 1 indicate predominant fossil fuel contributions (Mazurek and Simoneit, 1984; Rogge et al., 1993; Simoneit et al., 1991a). In any case, the average carbon preference index (CPI) for the whole period was 1.9, suggesting higher plant contributions to be slightly more dominant over fossil fuel contributions. Notwithstanding, the organic tracer compounds for vehicle emissions (hopanes: norHOP and HOP) were also higher during daytime and could be related to low intensity local traffic or mid-range air pollution from the city of Granada. Higher

concentrations of these hopanes were observed in a remote site in Tenerife (norHOP: 70, HOP: 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; (García et al., 2017)) while lower concentrations were observed in the remote site of Sanabria Lake (norHOP: 5, HOP: 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; (Pérez-Pastor et al., 2023)) and some rural background sites in Spain (Jaén et al., 2021).

The PAH, both parent compounds and quinones, were found in the low $\mu\text{g}/\text{m}^3$ concentrations, which agreed with results from other remote mountain sites in Spain and Europe (García et al., 2017; Pérez-Pastor et al., 2023; van Drooge et al., 2012). It is interesting to remark that 9,10-anthraquinone, a product of anthracene photo degradation (Alam et al., 2014), was one of the dominant PAHs which could reflect high influence of PAH photooxidation during transport to this remote site. However, some of these compounds reflecting incomplete combustion of organic matter were found in significantly higher concentration in nighttime (Table 1) which could be related to some local source.

The day-night trends of the compounds may be affected by the presence of extreme events during the sampling period such as the Saharan dust intrusion mentioned above. To unmask possible diurnal patterns of the studied compounds the dataset was filtered by eliminating the 10 samples in which PM₁₀, OC, or EC concentrations were identified as outliers by the interquartile range criterion. Most of these samples were indeed related to the Saharan dust intrusion. Those results

a)

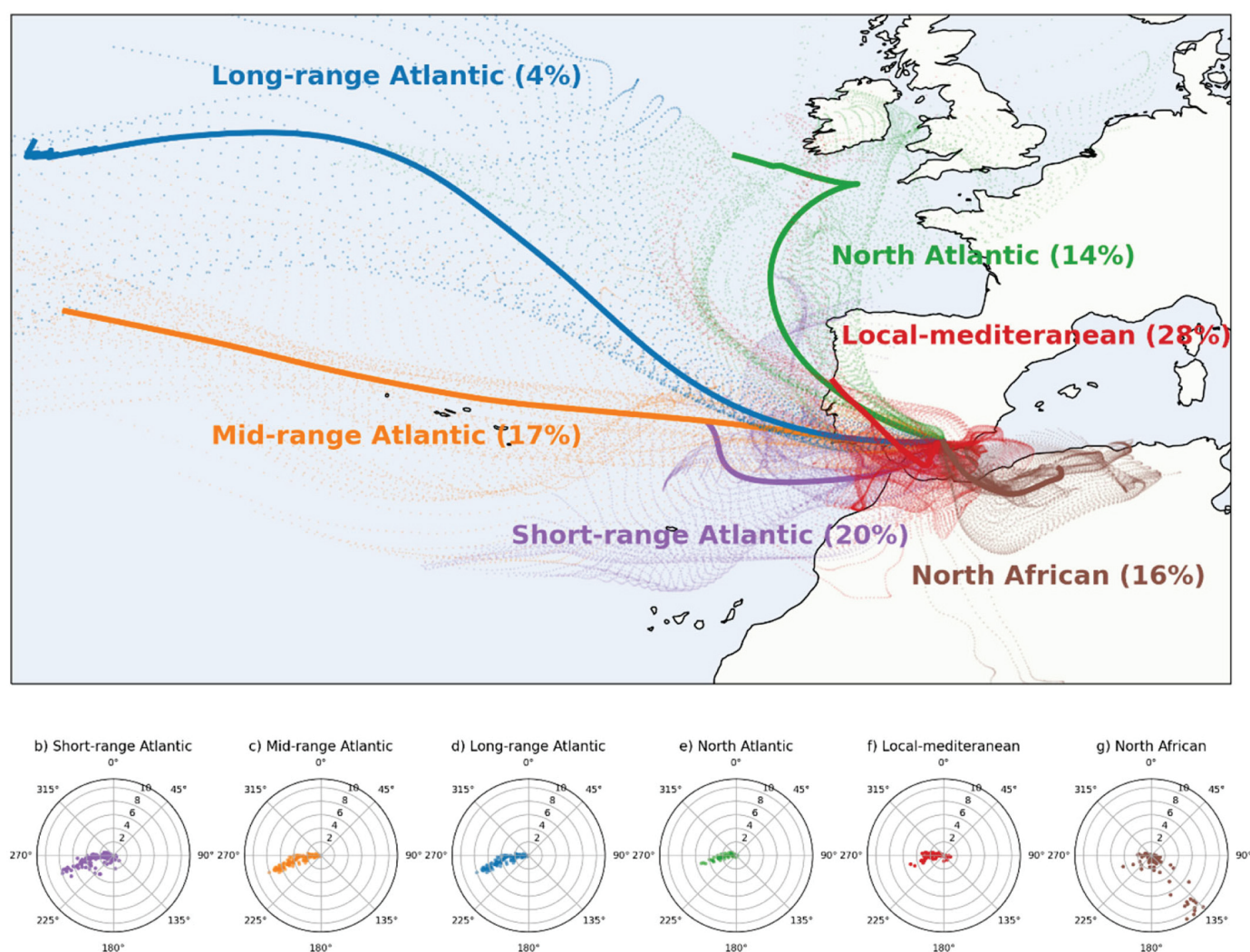


Fig. 2. Mean air-mass trajectory for each cluster (lines) and individual air-masses trajectory points (dots) for the 6 clusters retrieved with Hysplit (a). Wind-scatter plots of each cluster with the measured wind in SNS at the trajectory end time (b to g). Wind velocity in m/s.

(Table 1) indicate a clear daytime peak concentration of PM and EC. The same trend was observed for many of the typical Earth crustal elements except SiO_2 , Al_2O_3 and Fe. Other major inorganic compounds and trace metals such as PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cr, Zn, Sr, Sb and Ba were also statistically higher during daytime which agrees with higher anthropogenic activity and upward air mass transport during this time of the day. Nevertheless, trends in organic compounds barely change when eliminating the rare or extreme events.

3.2. Air mass cluster analysis

The origin of the air masses can help to identify the sources of pollution and to assess possible influences of meteorology on the compounds transported to the studied site. The air-mass back trajectory analysis computed with the NOAA Hysplit model showed 6 relevant air mass clusters (Fig. 2a). Four clusters had their origin in the Atlantic Ocean, one in the Iberian Peninsula and another one in north Africa. The long-range Atlantic cluster, 4 % of the trajectories of the sampling period, showed air masses transported over long distances through the ocean from the North-west and was therefore related with strong winds (Fig. 2d). The cluster of mid-range Atlantic trajectories (17 %) had similar origin, but the air masses were transported eastward at lower wind speeds and the short-range Atlantic cluster (20 %) covered a shorter distance and some trajectories passed over Africa. On the other side, the North Atlantic cluster (14 %) transported air masses from the Celtic Sea and some regions of north-Europe. The Local-Mediterranean cluster (28 %) was composed of trajectories enclosed between the Iberian Peninsula and North Africa and was characterized by short-distance transport of the air masses. Finally, the North-African cluster encompassed 16 % of the trajectories that travelled over arid zones of North Africa.

The measured wind scatter plots in SNS (Fig. 2b to g) show the hourly

average of wind velocity and direction at the trajectory endtime for all trajectories of each cluster. The plots showed that all clusters except the North African corresponded to a local WSW dominant wind direction which coincided with the valley of the mountain range connecting the city of Granada with the sampling site. As expected, clusters with west-Atlantic origin were related to stronger winds than the Local-Mediterranean and North Atlantic ones. In the North African wind distribution (Fig. 2g), SE winds prevailed which agreed with a southern advection from the Saharan desert (Fig. 2g). Moreover, although most of the records indicated weak winds, there were also strong winds reaching the station during the African advection.

3.3. Source apportionment analysis and synoptic meteorological conditions

The bilinear decomposition of the dataset performed with MCR-ALS method resolved 5 different components with 94 % of explained variance. The chemical profiles of these components are shown in Fig. 3 and were used to assess the PM sources. Fig. 4 shows the scores of these MCR-ALS components in each sampling period together with the meteorological data registered in the SNS station. The data is also shown with the dominant trajectory cluster of each period in the x axis. Moreover, the source apportionment was also performed at day and night databases separately and similar loading profiles were obtained for the 5 components (Fig. S 4). These components in the separate analysis correlate very well with the complete database for Valley PM, Saharan dust PM and Regional PM (Fig. S 5 from a to f) while correlation is weaker for the components with lower explained variances (Fire PM and Local Combustion PM; Fig. S 5 from g to j). Given the resolution of the components, the whole database was used for the rest of the study.

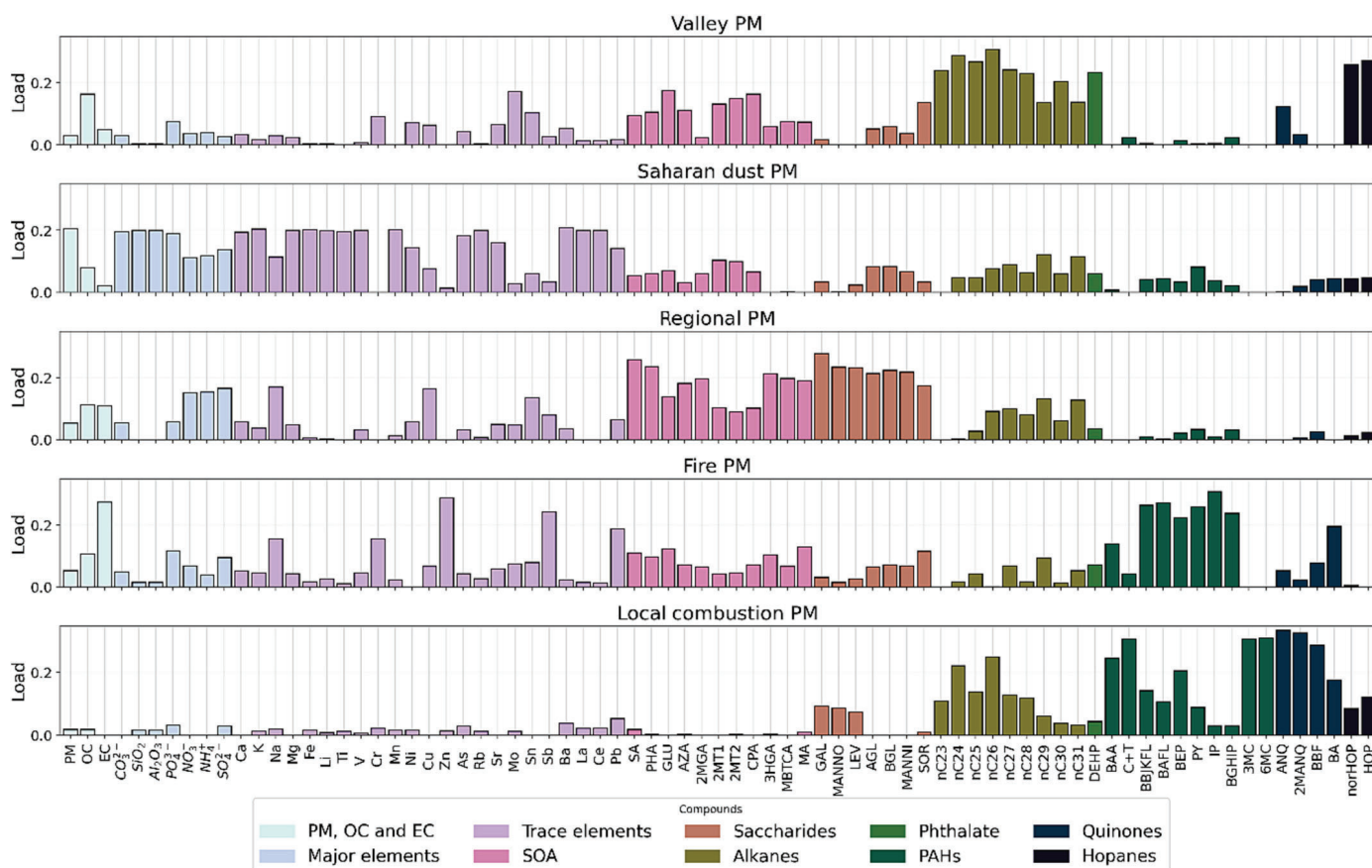


Fig. 3. Compound loads for each component in MCR-ALS decomposition.

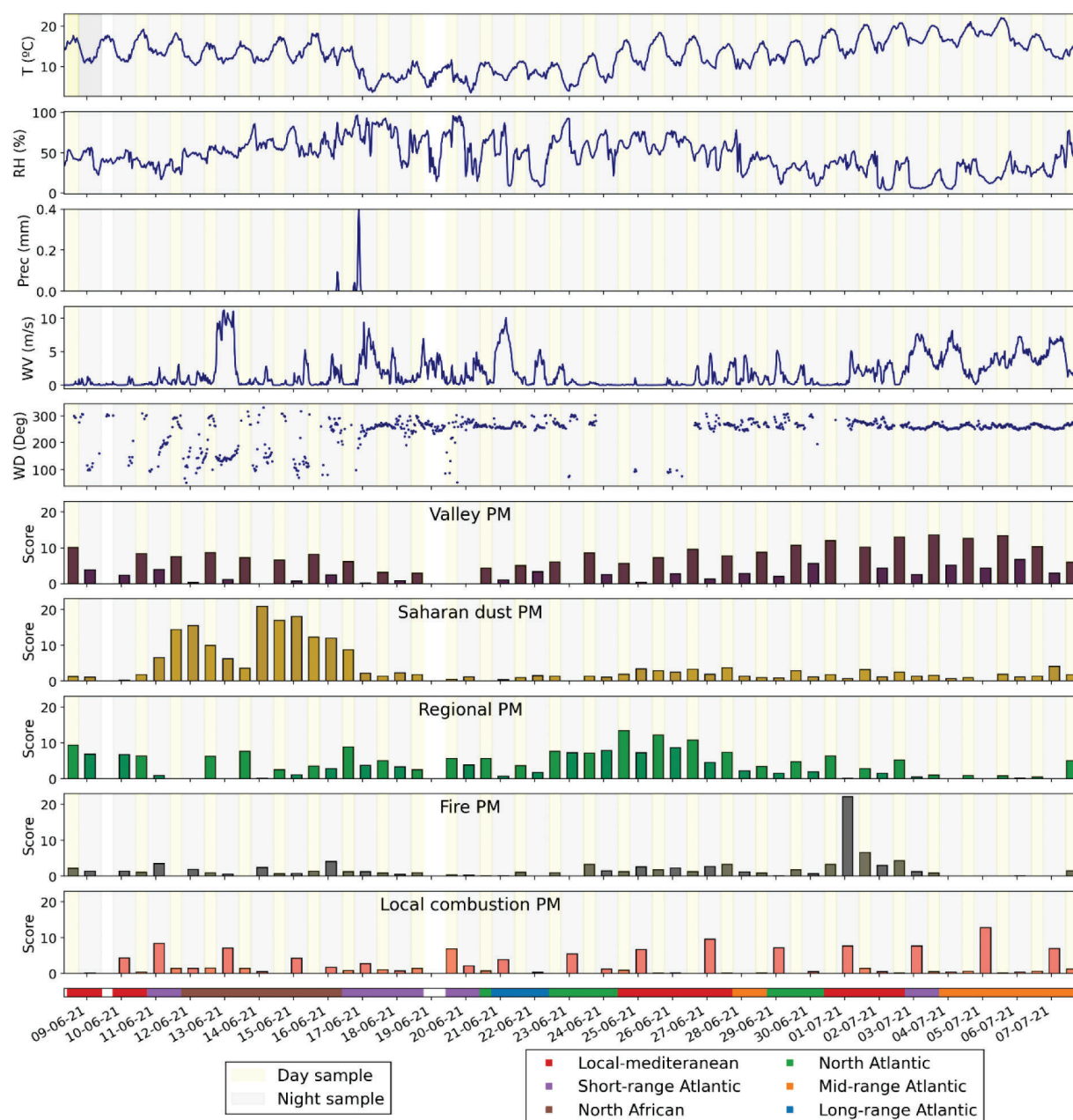


Fig. 4. Meteorological data (Temperature, Relative Humidity, precipitation, wind speed and wind direction) and MCR-ALS component scores for the sampling period. Colored date axis indicates the cluster dominating each sampling period and the grey and yellow shadows the diurnal and nocturnal sampling periods.

3.3.1. Valley PM

The component involving highest explained variance (39 %) was related with air pollution transport through the valley which connects with Granada metropolitan area (named as Valley PM). It consisted of hopanes (62 %), and n-alkanes (45 %), being the most abundant those with shorter chains and even number of carbon atoms. Both groups of compounds are indicators of vehicle emissions, suggesting atmospheric transport from the lower altitudes through the valley to the SNS as road traffic is one of the main aerosol sources in Granada metropolitan area (Titos et al., 2014; van Drooge et al., 2022). The PAH contributions to this component were very low and the 9,10-anthaquinone was the dominant compound of this family. This component also contained 34 % of the OC and contributions from some trace metals such as Mo, which can be released by vehicles through engine wear (Gonet and Maher, 2019) among other sources and other metals such as Ni, Cr, Cu and Ba that can be attributed to fuel combustion and brake and tire abrasion (Schauer et al., 2006; Wählin et al., 2006). This component also

contained a high contribution of bis(2-ethylhexyl) phthalate (53 %), which is a plasticizer classified as a Category 1B reprotoxin and technically banned since 2015 (Council Directive 2002/28/EC, 2002) and suggest the active transport of plastic particles to the high mountain site. Moreover, the presence of secondary organic aerosols in this component, i.e. SOA tracers of isoprene oxidation (2MGA (7 %), 2MT1 (35 %) and 2MT2 (39 %)) indicate that mid-range transport from anthropogenic emission source areas towards the sampling site is mixed with biogenic isoprene SOA generated in secondary processes in the atmosphere.

Higher concentrations of this component during daytime (Table 1; Fig. 4) are clearly observed which is consistent with the upward mountain breezes that transport air pollution from the valley, including the city of Granada (Ortiz-Amezcuca et al., 2022; Rejano et al., 2021). The highest scores were observed at the end of the sampling period when western winds enhanced this upward transport along the valleys.

3.3.2. Saharan dust PM

The second component during the campaign (31 % of explained variance) is related with Saharan dust PM, as it is mainly composed by inorganic material, predominantly earth crustal elements such as CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K, and Fe. It contains the 52 % of the inorganic major elements and the 50 % of the trace elements. The contribution SIA is consistent with aging of the aerosols during atmospheric transport. This Saharan dust component contributed for 57 % of the PM_{10} which is again consistent with the high concentrations of PM in these events. In addition, the component shows higher abundance of biologically synthesized n-alkanes (nC27, nC29 and nC31) indicating a primary biogenic emission of these compounds in the air masses advected from north Africa.

This component is observed in higher contribution on the days characterized by North African trajectories reaching the sampling station. However, a portion of it is also associated with the Short-range Atlantic cluster (Figs. 2a and 4). A Saharan dust intrusion was observed between June 11th and June 16th, which is the period of highest scoring of this component. The small contribution of mineral dust in the rest of the days of the campaign is probably due to the mechanical abrasion of the semi-arid zones of the mountain range.

3.3.3. Regional PM

The third component (31 % of explained variance) is represented by secondary pollutants, both inorganic (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ ; 40 %) and organic (SA, PHA, GLU, AZA, 2MGA, 2MT1, 2MT2, CPA, 3HGA, MBTCA, MA; 42 %) and the saccharides (GAL, MANNO, LEV, AGL, BGL, MANNI, SOR; 56 %). This component is related with regional air transport, and the highest scores correspond to local Mediterranean trajectories. The component also contains 35 % of the Na, tracer of marine aerosol, which agrees with the regional circulation of this air mass. The contribution of n-alkanes with a typical profile of biogenic sources is consistent with the input of the emissions of the mountain range and its surroundings.

The highest scores of this component are related with the low wind speed, indicating recirculation of air in the region and the aging of pollutants in the air mass (Fig. 4). The trajectory clusters also show substantial contributions during days with North Atlantic trajectories. Also, the diurnal trend indicates secondary aerosol formation during the sunlight hours which could be linked to new particle formation as observed in Sierra Nevada in previous studies (Casquero-Vera et al., 2020; Rejano et al., 2021). On the contrary, the contribution of this component with strong western winds at the end of the sampling period is low.

3.3.4. Fire PM

The fourth component (14 % of explained variance) consisted of compounds that could be related to combustion sources (Fire PM), 42 % of the PAHs and 60 % of the EC. It also had high loads of trace metals related to industrial activities such as Zn, Sb and Pb (Querol et al., 2008) and contributions of some quinones.

Generally, this component showed background contribution to PM, but it had a very high score on the night between June 30th and July 1st which coincides with a major fire that started at 17:20 (UTC) in an industrial polygon at the foot of the mountain range, at 23 km distance from the sampling site (Javier Morales, 2021). The smoke affected the night sample and the impact of this fire was reduced progressively in the next days. This short-term event, and anecdotic example, shows the effects of emissions from lower areas on the air quality in Sierra Nevada National Park. Moreover, these kind of fires events represent a threat to the ecosystems of the mountain range as the composition of this component implied high concentrations of PAHs, quinones, Zn and Sb, that can also be deposited in soils and transferred to subsoil water.

3.3.5. Local combustion PM

The fifth component (12 % of variance) contained 48 % of the PAHs and 64 % of the quinones, both tracers of incomplete combustion. It also

contained 22 % of the biomass burning tracers and an alkane profile of combustion sources (predominance of shorter chains). Besides these primary emission organic tracer compounds, the presence of SOA tracers and inorganic compounds is nearly absent, suggesting the presence of a local combustion source with low impact on PM and OC. The component most likely represents an unidentified local combustion source.

One peculiar feature of this component is the temporal profile along the samples, which is dominant in some nights that seem to be separated by two days and does not present any clear relation with the meteorological factors or the trajectory origins. This trend may reflect some local combustion source operating some nights.

3.3.6. PM sources and air-mass origin

The percentual contributions of each component to the different air-mass clusters are shown in Fig. 5a. The Regional PM was the dominant component in the Local-Mediterranean and North Atlantic clusters (33 % and 38 %, respectively) that were linked to weak winds and recirculation of air masses in the region. The Local-Mediterranean cluster had also a significant contribution of the Valley PM component (29 %) and the Fire component (18 %). The Long-range Atlantic cluster was dominated by the Valley PM (39 %) and Regional PM (26 %) components whereas the Mid-range Atlantic was clearly dominated by Valley PM (57 %) and had small contributions from the other components. On the other side, the Short-range Atlantic cluster did not have a dominant source as comparable contributions from Valley PM (25 %), Regional PM (21 %), Saharan dust (26 %), and Local combustion (21 %) were observed. However, the relatively high contribution from Saharan dust PM might be related to the trajectories of this cluster reaching the station from Africa (Fig. 2a). Finally, as expected, the North African cluster was clearly dominated by the Saharan dust component (57 %).

The diurnal trend of each component evidences the strong daytime relation of Valley PM with an 78 % of the contribution on this component during daytime. The Regional PM also presented higher loads at daytime (67 %) while Saharan dust component was equally present in both periods (49 % day and 51 % night). On the contrary, the Local combustion component was clearly related with nighttime hours with an 83 % of the contribution, as well as the Fire PM with a 58 % for night periods (Fig. 5b and c). These trends are also reflected by when studying the diurnal trends by cluster (Fig. 5b and c) as Valley PM boxplots are dominant during daytime (Fig. 5b) while Local combustion boxplots are dominant during nighttime (Fig. 5c) for all clusters. However, North Atlantic and Local-Mediterranean clusters had significant contribution of Regional PM for both periods and the highest scores for Saharan dust PM are registered for the North African cluster for both periods and for the Short-range Atlantic during the day. In general terms, higher scores are observed during daytime agreeing with higher biogenic and anthropogenic activity influencing the sampling site and lower scores are observed at nighttime when the sampling site is in nearly free tropospheric conditions, except for the influence of the local source.

3.3.7. Contribution of components to PM, OC and EC

The contribution of each component to PM, OC, and EC is shown in Fig. 6. Despite its relatively short duration, the Saharan Dust component shows the highest contribution to PM (57 %). On the contrary, the contribution of Saharan dust to OC and EC is relatively small (17 % and 5 %, respectively). This component is followed by the Fire event PM which, despite being a short-time and accidental phenomenon that only lasted 1 day, had a significant impact on air quality in Sierra Nevada as it involved 15 % of PM, 22 % of OC and 60 % of EC for the whole studied period. Moreover, the identification of several toxic compounds in this source evidence the impact that these kinds of events have in the ecosystems of the natural park.

Regional PM contributes to 14 % of the PM in the sampling site and the percentage increases in OC and EC (23 % and 24 %, respectively) as it contains many SOA species. This is probably the most representative component of background pollution in SNS as it may represent the

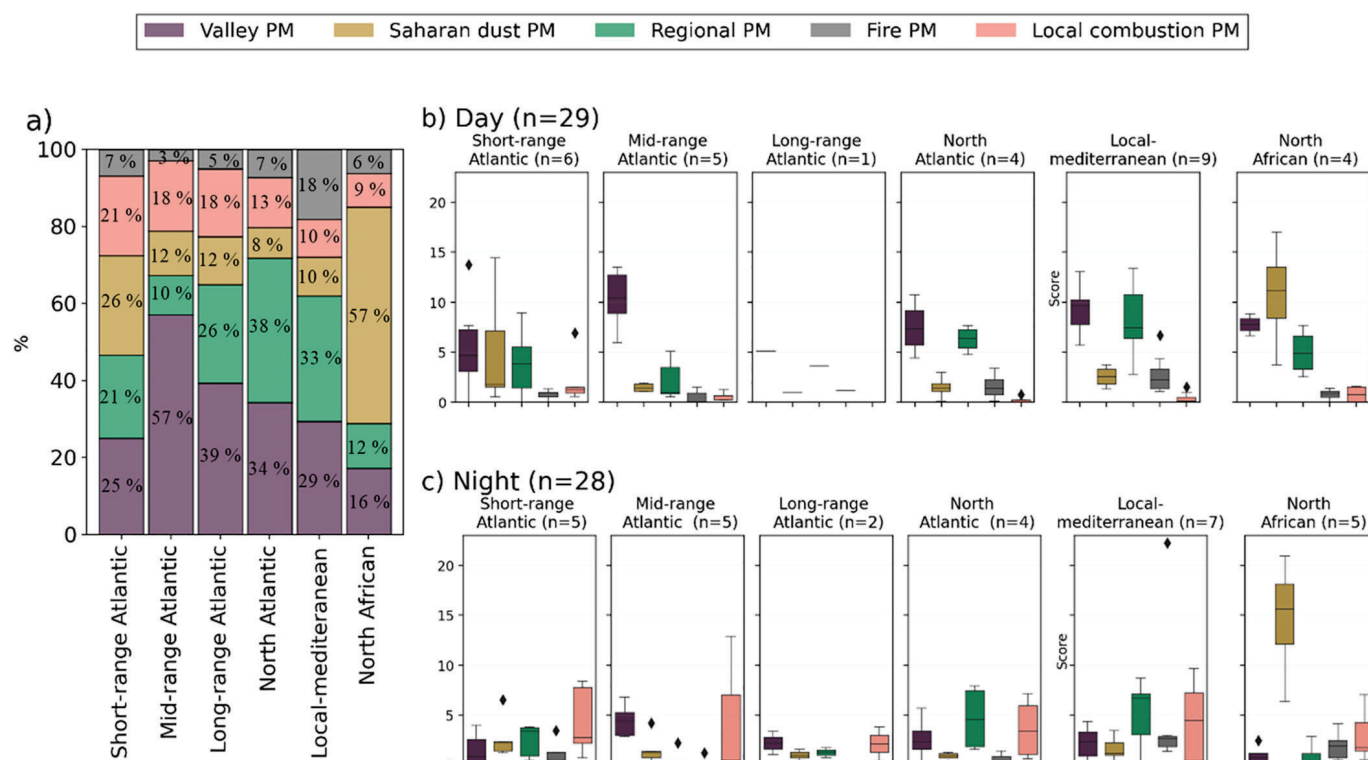


Fig. 5. a) Percentages of MCR-ALS components contributions to each air trajectory cluster. b) Day samples scores boxplots for each cluster by MCR-ALS components. c) Night samples scores boxplots for each cluster by MCR-ALS components.

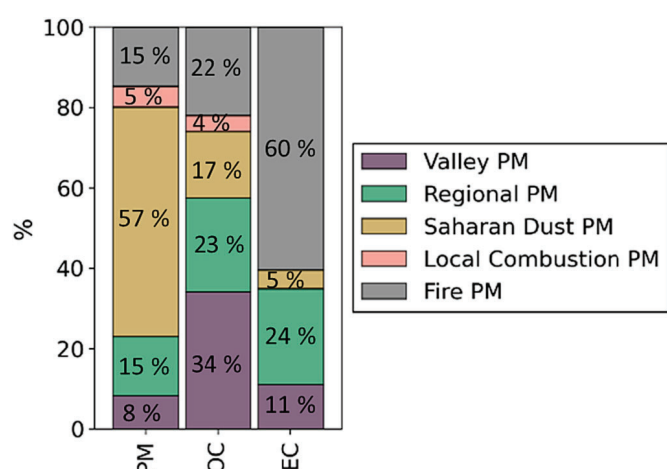


Fig. 6. Percentages of MCR-ALS components contribution to PM, OC and EC.

secondary aerosol processes in the free troposphere with limited influence from anthropogenic pollution sources, both local and from the valley. The influence of anthropogenic sources is best expressed by the Valley PM component which contributes to 34 % of the OC as it is mainly composed by n-alkanes, organic tracers of traffic emissions (hopanes) and secondary organic aerosols. Nevertheless, the contributions to PM and EC are relatively small (8 % and 11 %, respectively). Furthermore, the Local Combustion PM source has overall low contributions to these overall indicators, despite being one of the dominant sources during certain nights.

4. Conclusions

This study focuses on the organic and inorganic aerosol composition at a high-altitude mountain site of southern Europe. The Sierra Nevada

National Park constitutes the highest mountainous area of southern Europe, being an important biodiversity hotspot in the Mediterranean area with great ecological interest. During the measurement campaign (June–July 2021), PM₁₀ samples were collected during day and night-time to identify the main aerosol sources affecting the site. Overall, low concentrations of PM, OC and EC were found, especially compared with more populated areas, and in the range of other remote or mountain-top sites. Earth crust elements registered very high levels, but limited to the days affected by Saharan dust intrusion. The diurnal transport within the boundary layer was reflected in higher concentrations of traffic tracers and anthropogenic SIA and SOA during the day which indicates an active transport of aerosols from the more populated areas in the lower lands of the mountain range. Moreover, the higher concentrations observed for biogenic SOA during sunlight hours reinforces idea of the new particle formation events that may occur in the upper layers of the atmosphere. This trend is also reflected in PM, OC and EC concentrations which are higher during the day when the extreme events are not considered.

The source apportionment was performed over a matrix of 57 samples and 77 compounds, and identified five main contributors to PM in the SNS site; Saharan dust, Valley PM transported from the area of Granada, Regional PM, an anecdotal fire event, and a local combustion source near the vicinity of the sampling site. The Valley PM component had mixed composition with secondary products indicating an aging of pollutants during transport which was also observed in the Saharan dust component. The Regional component had the highest contribution of the SOA from the secondary products of both anthropogenic and biogenic activity. The fire event, evidenced the transport of a fire smoke episode from lower areas to the high mountains. The local combustion source was not related with any mid- or long-range transport and pointed to a local emission near the SNS site.

A clear relation with the air mass origin and the chemical composition of PM was observed. Trajectories belonging to local Mediterranean and north Atlantic clusters were related to weak winds and were influenced by inputs from the Iberian Peninsula most of the time.

Consequently, they had a highest contribution of the Regional PM component. On the other hand, East Atlantic clusters (long, mid and short-range) implied a highest transport of traffic aerosols from the city of Granada. Finally, a consistent relation was observed between the North African trajectories and the Saharan dust component.

The contribution of the identified sources to the air quality indicators indicated a small contribution of local pollution sources to PM, OC and EC. The transport of the pollution originating from short- and mid-range sources dominates the site and is favored during daytime by local circulations of air driven by the mountain-valley breeze and increasing height of the planetary boundary layer. Saharan dust outbreaks can lead to significant increases in PM levels, which can affect the air quality as well as have an ecological impact in the area, leading to dust deposition on the vegetation and/or in the snowpack. Furthermore, sporadic events, such as fires can pose a risk to the air quality of the national park, as evidenced in this study, with transport of toxic compounds during an accidental short-term fire event. Comprehensive knowledge of the organic aerosol chemistry is of great importance in assessing anthropogenic influences and evaluating the aerosol effect on climate (radiative forcing as well as aerosol-cloud interactions processes). The study presented here offers new insights into the organic and inorganic composition of the south European free troposphere during summertime, as well as the impact of mid- and long-range transport of aerosol particles. Further studies are needed to understand the aerosol sources over longer time periods (winter versus summer conditions), the effect of these sources in the local air quality and biodiversity, and the impact of aerosol sources on climate.

CRedit authorship contribution statement

Clara Jaén: Investigation, Formal analysis, Visualization, Writing – original draft. **Gloria Titos:** Supervision, Conceptualization, Funding acquisition, Writing – review & editing. **Sonia Castillo:** Investigation, Writing – review & editing. **Andrea Casans:** Investigation, Writing – review & editing. **Fernando Rejano:** Investigation, Writing – review & editing. **Alberto Cazorla:** Investigation, Funding acquisition, Writing – review & editing. **Javier Herrero:** Investigation, Writing – review & editing. **Lucas Alados-Arboledas:** Funding acquisition, Writing – review & editing. **Joan O. Grimalt:** Funding acquisition, Writing – review & editing. **Barend L. van Drooge:** Formal analysis, Supervision, Conceptualization, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

Technical assistance from Roser Chaler and Alexandre Garcia is acknowledged. We acknowledge the use of imagery from the NASA Worldview application (<https://worldview.earthdata.nasa.gov>), part of the NASA Earth Observing System Data and Information System (EOSDIS).

Funding

This work was supported by the CuanTox (CTM2015-71832-P), Intempol (PGC2018-102288-B-I00) and BioCloud project (RTI2018.101154.A-I00) funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER “ERDF a way of making Europe” and

NUCLEUS project (PID2021-128757OB-I00) funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the “European Union NextGenerationEU/PRTR”. The study was partially funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program through project ACTRIS-IMP (grant agreement No 871115) and ATMO_ACCESS (grant agreement No 101008004), by the Spanish Ministry of Science and Innovation through projects ELPIS (PID2020-120015RB-I00), and ACTRIS-España (RED2022-134824-E), by the Junta de Andalucía Excellence project ADAPNE (P20-00136) and AEROPRE (P-18-RT-3820). This research was partially supported by University of Granada Plan Propio through Singular Laboratory AGORA (LS2022-1) and Scientific Units of Excellence Program (grant no. UCE-PP2017-02). IDAEA-CSIC is a Severo Ochoa Centre of Research Excellence (Spanish Ministry of Science and Innovation, CEX2018-000794-S). Funding from Generalitat de Catalunya, Research Group 2021SGR00986, is acknowledged.

C.J. thanks the financial support from a Training of University Teachers (FPU 19/06826) grant from the Ministry of Science and Innovation (Spain).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167178>.

References

- Abdelkader, M., Metzger, S., Mamouri, R.E., Astitha, M., Barrie, L., Levin, Z., Lelieveld, J., 2015. Dust-air pollution dynamics over the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 9173–9189. <https://doi.org/10.5194/acp-15-9173-2015>.
- Alam, M.S., Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M., 2014. Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2467–2477. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2467-2014>.
- Alier, M., Van Drooge, B.L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J.O., Tauler, R., 2013. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10353–10371. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013>.
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Querol, X., 2011. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmos. Environ.* 45, 6777–6787. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.003>.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V.L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M.C., Manousakas, M.I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R.M., Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289–3309. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>.
- Brines, M., Dall'Osto, M., Amato, F., Minguillón, M.C., Karanasiou, A., Grimalt, J.O., Alastuey, A., Querol, X., van Drooge, B.L., 2019. Source apportionment of urban PM₁ in Barcelona during SAPUSS using organic and inorganic components. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 32114–32127. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06199-3>.
- Bukowiecki, N., Brem, B.T., Wehrle, G., Močnik, G., Affolter, S., Leuenberger, M., Coen, M.C., Hervo, M., Baltensperger, U., Gysel-Beer, M., 2021. Elucidating local pollution and site representativeness at the Jungfrauoch, Switzerland through parallel aerosol measurements at an adjacent mountain ridge. *Environ. Res. Commun.* 3, 21001. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/abe987>.
- Casquero-Vera, J.A., Lyamani, H., Dada, L., Hakala, S., Paasonen, P., Román, R., Fraile, R., Petäjä, T., Olmo-Reyes, F.J., Alados-Arboledas, L., 2020. New particle formation at urban and high-altitude remote sites in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 14253–14271. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14253-2020>.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79–89. <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>.
- Chen, W.R., Singh, A., Pani, S.K., Chang, S.Y., Chou, C.C.K., Chang, S.C., Chuang, M.T., Lin, N.H., Huang, C.H., Lee, C. Te, 2021. Real-time measurements of PM_{2.5} water-soluble inorganic ions at a high-altitude mountain site in the western North Pacific: impact of upslope wind and long-range transported biomass-burning smoke. *Atmos. Res.* 260, 105686. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105686>.
- Chu, B., Dada, L., Liu, Y., Yao, L., Wang, Y., Du, W., Cai, J., Dällenbach, K.R., Chen, X., Simonen, P., Zhou, Y., Deng, C., Fu, Y., Yin, R., Li, H., He, X.C., Feng, Z., Yan, C., Kangasluoma, J., Bianchi, F., Jiang, J., Kujansuu, J., Kerminen, V.M., Petäjä, T., He, H., Kulmala, M., 2021. Particle growth with photochemical age from new particle formation to haze in the winter of Beijing, China. *Sci. Total Environ.* 753, 142207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142207>.

- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., et al., 2007. Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>.
- Council Directive 2008/50/EC, 2008. DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe. In: Official Journal of the European Union L 152/1-L 152/42.
- Council Directive 2012/18/EU, 2012. Seveso III Directive: DIRECTIVE 2012/18/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 4 July 2012 on the Control of Major-accident Hazards Involving Dangerous Substances, Amending and Subsequently Repealing Council Directive 96/82/EC. In: Official Journal of the European Union L 197/1-L 197/37.
- Deabji, N., Fomba, K.W., El Hajjaji, S., Mellouki, A., Poulain, L., Zeppenfeld, S., Herrmann, H., 2021. First insights into northern Africa high-altitude background aerosol chemical composition and source influences. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 18147–18174. <https://doi.org/10.5194/acp-21-18147-2021>.
- Diémoz, H., Barnaba, F., Magri, T., Pession, G., Dionisi, D., Pittavino, S., Tombolato, I.K. F., Campanelli, M., Ceca, L.S. Della, Hervo, M., Di Liberto, L., Ferrero, L., Gobbi, G. P., 2019. Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps-part 1: phenomenology. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 3065–3095. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3065-2019>.
- Dinoi, A., Cesari, D., Marinoni, A., Bonasoni, P., Riccio, A., Chianese, E., Timmerberio, G., Naccarato, A., Sprovieri, F., Andreoli, V., Moretti, S., Gulli, D., Calidonna, C.R., Ammoscato, I., Contini, D., 2017. Inter-comparison of carbon content in PM_{2.5} and PM₁₀ collected at five measurement sites in Southern Italy. *Atmosphere* 8, 243. <https://doi.org/10.3390/atmos8120243>.
- Draxler, R., Stunder, B., Rolph, G., Stein, A., Taylor, A., Zinn, S., Loughner, C., Crawford, A., 2022. HYSPLIT USER'S GUIDE [WWW Document]. URL: https://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf.
- Dzepina, K., Mazzoleni, C., Fialho, P., China, S., Zhang, B., Owen, R.C., Helmig, D., Hueber, J., Kumar, S., Perlinger, J.A., Kramer, L.J., Dziobak, M.P., Ampadu, M.T., Olsen, S., Wuebbles, D.J., Mazzoleni, L.R., 2015. Molecular characterization of free tropospheric aerosol collected at the Pico Mountain Observatory: a case study with a long-range transported biomass burning plume. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 5047–5068. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5047-2015>.
- Engling, G., Carrico, C.M., Kreidenweis, S.M., Collett, J.L., Day, D.E., Malm, W.C., Lincoln, E., Min Hao, W., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2006. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atmos. Environ.* 40, S299–S311. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.069>.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Chemical characterization of Fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States. *Environ. Eng. Sci.* 21, 387–409. <https://doi.org/10.1089/109287504323067021>.
- Fontal, M., van Drooge, B.L., López, J.F., Fernández, P., Grimalt, J.O., 2015. Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *J. Chromatogr. A* 1404, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., van Dorland, R., Bodeker, G., Boucher, O., Collins, W.D., Conway, T.J., Dlugokencky, E., Elkins, J.W., Etheridge, D., Foukal, P., Fraser, P., Geller, M., Joos, F., Keeling, C.D., Kinne, S., Lassey, K., Lohmann, U., Manning, A.C., Montzka, S., Oram, D., O'Shaughnessy, K., Piper, S., Plattner, G.-K., Ponater, M., Ramankutty, N., Reid, G., Rind, D., Rosenlof, K., Sausen, R., Schwarzkopf, D., Solanki, S.K., Stenchikov, G., Stuber, N., Takemura, T., Textor, C., Wang, R., Weiss, R., Whorf, T., 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.
- Fu, P.Q., Kawamura, K., Chen, J., Li, J., Sun, Y.L., Liu, Y., Tachibana, E., Aggarwal, S.G., Okuzawa, K., Tanimoto, H., Kanaya, Y., Wang, Z.F., 2012. Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: an influence of biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8359–8375. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8359-2012>.
- Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Miyazaki, Y., 2014. Secondary production of organic aerosols from biogenic VOCs over Mt. Fuji, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8491–8497. <https://doi.org/10.1021/es500794d>.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Crespo, J., Varea, M., Gil-Moltó, J., 2017. Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Sci. Total Environ.* 584–585, 723–730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.108>.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Navarro-Selma, B., Crespo, J., 2019. Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a mediterranean urban environment. *Chemosphere* 235, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.202>.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, Á., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J., 2020. PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: a case study in the western Mediterranean. *Chemosphere* 244, 125520. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125520>.
- García, M.I., Rodríguez, S., González, Y., García, R.D., 2014. Climatology of new particle formation at Izaña mountain GAW observatory in the subtropical North Atlantic. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 3865–3881. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3865-2014>.
- García, M.I., Van Drooge, B.L., Rodríguez, S., Alastuey, A., 2017. Speciation of organic aerosols in the Saharan Air Layer and in the free troposphere westerlies. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 8939–8958. <https://doi.org/10.5194/acp-17-8939-2017>.
- Giannossa, L.C., Cesari, D., Merico, E., Dinoi, A., Mangone, A., Guascito, M.R., Contini, D., 2022. Inter-annual variability of source contributions to PM₁₀, PM_{2.5}, and oxidative potential in an urban background site in the central Mediterranean. *J. Environ. Manag.* 319, 115752. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115752>.
- Gonet, T., Maher, B.A., 2019. Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment: a review. *Environ. Sci. Technol.* 53, 9970–9991. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01505>.
- Hernandez, A.J., Morales-Rincon, L.A., Wu, D., Mallia, D., Lin, J.C., Jimenez, R., 2019. Transboundary transport of biomass burning aerosols and photochemical pollution in the Orinoco River Basin. *Atmos. Environ.* 205, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.051>.
- Israelovich, P., Ganor, E., Alpert, P., Kishcha, P., Stupp, A., 2012. Predominant transport paths of Saharan dust over the Mediterranean Sea to Europe. *J. Geophys. Res. Atmos.* 117, 1–11. <https://doi.org/10.1029/2011JD016482>.
- Jaén, C., Villacías, P., Fernández, P., Grimalt, J.O., Udina, M., Bedia, C., van Drooge, B.L., 2021. Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia. *Atmosphere* 12, 744. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>.
- Jarque, S., Quiros, L., Grimalt, J.O., Gallego, E., Catalan, J., Lackner, R., Piña, B., 2015. Background fish feminization effects in European remote sites. *Sci. Rep.* 5, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep11292>.
- Jaumot, J., Gargallo, R., De Juan, A., Tauler, R., 2005. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemom. Intel. Lab. Syst.* 76, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>.
- Jaumot, J., de Juan, A., Tauler, R., 2015. MCR-ALS GUI 2.0: new features and applications. *Chemom. Intel. Lab. Syst.* 140, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>.
- Javier Morales, 2021. Un incendio arrasa las cuatro naves de un almacén de jamones en Otura [WWW Document]. Ideal. URL: <https://www.ideal.es/granada/incendio-arrasa-a-cuatro-20210701234819-nt.html> (accessed 5.25.23).
- 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., et al., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., Zhu, Y., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Higgins, W., Janowiak, J., Mo, K.C., Ropelewski, C., Wang, J., Leetmaa, A., Reynolds, R., Jenne, R., Joseph, D., 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 77, 437–472. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2).
- Kumari, S., Lakhani, A., Kumari, K.M., 2020. Transport of aerosols and trace gases during dust and crop-residue burning events in Indo-Gangetic Plain: influence on surface ozone levels over downwind region. *Atmos. Environ.* 241, 117829. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117829>.
- Kunwar, B., Kawamura, K., Fujiwara, S., Fu, P., Miyazaki, Y., Pokhrel, A., 2019. Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in atmospheric aerosols from Mt. Fuji, Japan: implication for primary emission versus secondary formation. *Atmos. Res.* 221, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.021>.
- Landrigan, P., Fuller, R., Haines, A., Watts, N., McCarthy, G., 2018. Pollution prevention and climate change mitigation: measuring the health benefits of comprehensive interventions. *Lancet Planet. Health* 2, e515–e516. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(18\)30226-2](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(18)30226-2).
- Lang, M.N., Gohm, A., Wagner, J.S., 2015. The impact of embedded valleys on daytime pollution transport over a mountain range. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 11981–11998. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11981-2015>.
- Li, J.J., Wang, G.H., Wang, X.M., Cao, J.J., Sun, T., Cheng, C.L., Meng, J.J., Hu, T.F., Liu, S.X., 2013. Abundance, composition and source of atmospheric PM_{2.5} at a remote site in the Tibetan Plateau, China. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.* 65, 20281. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.20281>.
- Marenco, F., Bonasoni, P., Calzolari, F., Ceriani, M., Chiari, M., Cristofanelli, P., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2006. Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: source apportionment and transport mechanisms. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, 1–15. <https://doi.org/10.1029/2006JD007145>.
- Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T., 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: *Identif. and Anal. of Org. Pollut. in Air*, pp. 353–370.
- Moretti, S., Tassone, A., Andreoli, V., Carbone, F., Pirrone, N., Sprovieri, F., Naccarato, A., 2021. Analytical study on the primary and secondary organic carbon and elemental carbon in the particulate matter at the high-altitude Monte Curcio GAW station, Italy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 60221–60234. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15014-x>.
- Moroni, B., Castellini, S., Crocchianti, S., Piazzalunga, A., Fermo, P., Scardazza, F., Cappelletti, D., 2015. Ground-based measurements of long-range transported aerosol at the rural regional background site of Monte Martano (Central Italy). *Atmos. Res.* 155, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.11.021>.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I.G., Lucarelli, F., Nava, S., Pastor, C., Yubero, E., 2008. Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. *Atmos. Environ.* 42, 8872–8882. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.018>.
- O'Connor, F.M., Luke Abraham, N., Dalvi, M., Folberth, G.A., Griffiths, P.T., Hardacre, C., Johnson, B.T., Kahana, R., Keeble, J., Kim, B., Morgenstern, O., Mulchay, J.P., Richardson, M., Robertson, E., Seo, J., Shim, S., Teixeira, J.C., Turnock, S.T., Williams, J., Wiltshire, A.J., Woodward, S., Zeng, G., 2021. Assessment of pre-industrial to present-day anthropogenic climate forcing in

- UKESM1. Atmos. Chem. Phys. 21, 1211–1243. <https://doi.org/10.5194/acp-21-1211-2021>.
- Ortiz-Amezcu, P., Martínez-Herrera, A., Manninen, A.J., Pentikäinen, P.P., O'Connor, E. J., Guerrero-Rascado, J.L., Alados-Arboledas, L., 2022. Wind and turbulence statistics in the urban boundary layer over a mountain-valley system in Granada, Spain. Remote Sens. 14, 2321. <https://doi.org/10.3390/rs14102321>.
- Pérez Pastor, R., Salvador, P., García Alonso, S., Alastuey, A., García Dos Santos, S., Querol, X., Artíñano, B., 2020. Characterization of organic aerosol at a rural site influenced by olive waste biomass burning. Chemosphere 248, 125896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125896>.
- Pérez-Pastor, R., Salvador, P., García-Gómez, H., García-Alonso, S., Toro, M., Artíñano, B., Alonso, R., 2023. Characterization of organic aerosols at the Natura 2000 remote environment of Sanabria Lake (Spain): evaluating the influence of African dust and regional biomass burning smoke. Atmos. Environ. 298, 119634. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119634>.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. J. Air Waste Manag. Assoc. 56, 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>.
- Prats, R.M., van Drooge, B.L., Fernández, P., Grimalt, J.O., 2022. Field comparison of passive polyurethane foam and active air sampling techniques for analysis of gas-phase semi-volatile organic compounds at a remote high-mountain site. Sci. Total Environ. 803, 149738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149738>.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, 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. Atmos. 112, D23505. <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. Atmos. Environ. 35, 6407–6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., Ruiz, R.C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. Atmos. Environ. 36, 3113–3125. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1).
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., De La Rosa, J., Sanchez De La Campa, A., Menendez, M., Gil, J.L., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. J. Aerosol Sci. 35, 1151–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.04.002>.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García 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., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. Atmos. Environ. 42, 3964–3979. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071>.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M.C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Vázquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., De La Rosa, J., Sánchez De La Campa, A., Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández Patier, R., 2013. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: implications for air quality policy. Atmos. Chem. Phys. 13, 6185–6206. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6185-2013>.
- Rampanelli, G., Zardi, D., Rotunno, R., 2004. Mechanisms of up-valley winds. J. Atmos. Sci. 61, 3097–3111. <https://doi.org/10.1175/JAS-3354.1>.
- Rejano, F., Titos, G., Casquero-Vera, J.A., Lyamani, H., Andrews, E., Sheridan, P., Cazorla, A., Castillo, S., Alados-Arboledas, L., Olmo, F.J., 2021. Activation properties of aerosol particles as cloud condensation nuclei at urban and high-altitude remote sites in southern Europe. Sci. Total Environ. 762, 143100. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143100>.
- Ren, Y., Wang, G., Li, J., Wu, C., Cao, C., Wang, J., Zhang, L., Meng, F., Li, H., 2018. Seasonal variation and size distribution of biogenic secondary organic aerosols at urban and continental background sites of China. J. Environ. Sci. 71, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.016>.
- Ripoll, A., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Pandolfi, M., Querol, X., Alastuey, A., 2014. Three years of aerosol mass, black carbon and particle number concentrations at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.). Atmos. Chem. Phys. 14, 4279–4295. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4279-2014>.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. Environ. Sci. Technol. 27, 2700–2711. <https://doi.org/10.1021/es00049a008>.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B., 2017. Real-time environmental applications and display system: READY. Environ. Model. Software 95, 210–228. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. Environ. Sci. Technol. 36, 1169–1180. <https://doi.org/10.1021/es0108077>.
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.-S., 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. In: Research Report (Health Effects Institute), vol. 133, pp. 1–76.
- Simoneit, Bernd R.T., Crisp, P.T., Mazurek, M.A., Standley, L.J., 1991a. Composition of extractable organic matter of aerosols from the blue mountains and southeast coast of Australia. Environ. Int. 17, 405–419. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(91\)90274-T](https://doi.org/10.1016/0160-4120(91)90274-T).
- Simoneit, Bernd R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J., Xu, Y., 1991b. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. Atmos. Environ. A. Gen. Top. 25, 2111–2129. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90088-O](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90088-O).
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. Bull. Am. Meteorol. Soc. 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Tauler, R., 1995. Multivariate curve resolution applied to second order data. Chemom. Intel. Lab. Syst. 30, 133–146. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00047-X](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00047-X).
- Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R.M., Wentzell, P.D., Hopke, P.K., 2009. Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. Atmos. Environ. 43, 3989–3997. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.018>.
- Theodosi, C., Panagiotopoulos, C., Nouara, A., Zampas, P., Nicolaou, P., Violaki, K., Kanakidou, M., Sempéré, R., Mihalopoulos, N., 2018. Sugars in atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean. Prog. Oceanogr. 163, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.09.001>.
- Titos, G., Foyo-Moreno, I., Lyamani, H., Querol, X., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2012. Optical properties and chemical composition of aerosol particles at an urban location: an estimation of the aerosol mass scattering and absorption efficiencies. J. Geophys. Res. Atmos. 117, 1–12. <https://doi.org/10.1029/2011JD016671>.
- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2014. Identification of fine (PM₁) and coarse (PM₁₀₋₁) sources of particulate matter in an urban environment. Atmos. Environ. 89, 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.001>.
- Titos, G., del Águila, A., Cazorla, A., Lyamani, H., Casquero-Vera, J.A., Colombi, C., Cuccia, E., Gianelle, V., Močnik, G., Alastuey, A., Olmo, F.J., Alados-Arboledas, L., 2017. Spatial and temporal variability of carbonaceous aerosols: assessing the impact of biomass burning in the urban environment. Sci. Total Environ. 578, 613–625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.007>.
- Tositti, L., Riccio, A., Sandrini, S., Brattich, E., Baldacci, D., Parmeggiani, S., Cristofanelli, P., Bonasoni, P., 2013. Short-term climatology of PM₁₀ at a high altitude background station in southern Europe. Atmos. Environ. 65, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.051>.
- van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., 2015. Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. Atmos. Chem. Phys. 15, 7735–7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>.
- van Drooge, B.L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prevot, A., Day, D.A., Jimenez, J.L., Grimalt, J.O., 2012. 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. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.039>.
- van Drooge, B.L., Fontal, M., Bravo, N., Fernández, P., Fernández, M.A., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Grimalt, J.O., 2014. Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM₁ aerosols from highly insulated urban areas. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 11661–11670. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2545-0>.
- van Drooge, B.L., Fontal, M., Fernández, P., Fernández, M.A., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Grimalt, J.O., 2018. Organic molecular tracers in atmospheric PM₁ at urban intensive traffic and background sites in two high-insolation European cities. Atmos. Environ. 188, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.024>.
- van Drooge, B.L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Querol, X., Grimalt, J.O., 2022. Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada). Environ. Sci. Pollut. Res. 29, 36255–36272. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>.
- van Drooge, B.L., Prats, R.M., Jaén, C., Grimalt, J.O., 2023. Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment. Environ. Monit. Assess. 195, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitznerberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. J. Aerosol Sci. 39, 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>.
- Villasclaras, P., Jaén, C., van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., Tauler, R., Bedia, C., 2022. Phenotypic and metabolomic characterization of 3D lung cell cultures exposed to airborne particulate matter from three air quality network stations in Catalonia. Toxics 10, 632. <https://doi.org/10.3390/toxics10110632>.
- Wagner, J.S., Gohm, A., Rotach, M.W., 2015. The impact of valley geometry on daytime thermally driven flows and vertical transport processes. Q. J. Roy. Meteorol. Soc. 141, 1780–1794. <https://doi.org/10.1002/qj.2481>.
- Wählin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. Atmos. Environ. 40, 2151–2159. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.049>.
- Wang, G., Kawamura, K., Umamoto, N., Xie, M., Hu, S., Wang, Z., 2009. Water-soluble organic compounds in PM_{2.5} and size-segregated aerosols over Mount Tai in North China Plain. J. Geophys. Res. 114, 2–11. <https://doi.org/10.1029/2008jd011390>.

World Health Organization, 2021. WHO global air quality guidelines. In: *Particulate Matter (PM_{2.5} and PM₁₀), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide* (Geneva. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO).

Yuan, Y., Wu, Y., Ge, X., Nie, D., Wang, M., Zhou, H., Chen, M., 2019. In vitro toxicity evaluation of heavy metals in urban air particulate matter on human lung epithelial cells. *Sci. Total Environ.* 678, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.431>.

Zhu, Y., Yang, L., Chen, J., Kawamura, K., Sato, M., Tilgner, A., Van Pinxteren, D., Chen, Y., Xue, L., Wang, X., Simpson, I.J., Herrmann, H., Blake, D.R., Wang, W., 2018. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in PM_{2.5} collected at the top of Mt. Tai, North China, during the wheat burning season of 2014. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 10741–10758. <https://doi.org/10.5194/acp-18-10741-2018>.

Material Supplementari Article 5

Figure S 1. Profile of different groups of compounds along the sampling period. Dashed lines indicate the start and end of weekends.

Figure S 2. Corrected Reflectance (Terra/MODIS) image from the sampling location and surrounding area on June 13th 2021 from the NASA Worldview application (<https://worldview.earthdata.nasa.gov>).

Figure S 3 Ionic balance. To calculate this balance, the following considerations were taken into account: (1) Na^+ has a major marine origin and is balanced with Cl^- ; (2) NH_4^+ is preferentially associated with SO_4^{2-} , as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Seinfeld and Pandis, 1998); (3) In the case of an excess of NH_4^+ with respect to SO_4^{2-} , this NH_4^+ excess is balanced with NO_3^- (4) Sulphate and nitrate excesses after balancing with NH_4^+ are associated with Na^+ excess after (1) and with the rest of the water soluble cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). The rest of the phases were obtained in agreement with: (5) in the case of an excess of Na^+ with respect to the Na^+/Cl^- marine ratio, the exceeding Na^+ was balanced with NO_3^- ; (6) if after balancing (5) and (3), there was Na^+ and SO_4^{2-} available, the Na^+ excess was associated with excess of SO_4^{2-} . If, by contrast there in an excess of NO_3^- after (5), this was balanced with Ca^{2+} , and (7) if, after 6, there was an excess of SO_4^{2-} , this was associated with Ca^{2+} .

Figure S 4. Compound loads for each component in MCR-ALS decomposition performed with the day dataset (yellow), night dataset (blue) and joint dataset (grey).

Figure S 5. Correlation between compound loads of day, night and overall MCR-decompositions.

Table S 1 Compound averages of non-extrem PM samples and extrem PM samples. The extrem PM samples were chosen based on the interquartile range (IQR) criterion which considers outliers observations outside the $[\text{q}0.25-1.5\cdot\text{IQR}; \text{q}0.75+1.5\cdot\text{IQR}]$ interval. The increase percentage was calculated as: $(\text{Extreme average} - \text{Non extreme average}) / \text{Non extreme average} \cdot 100$.

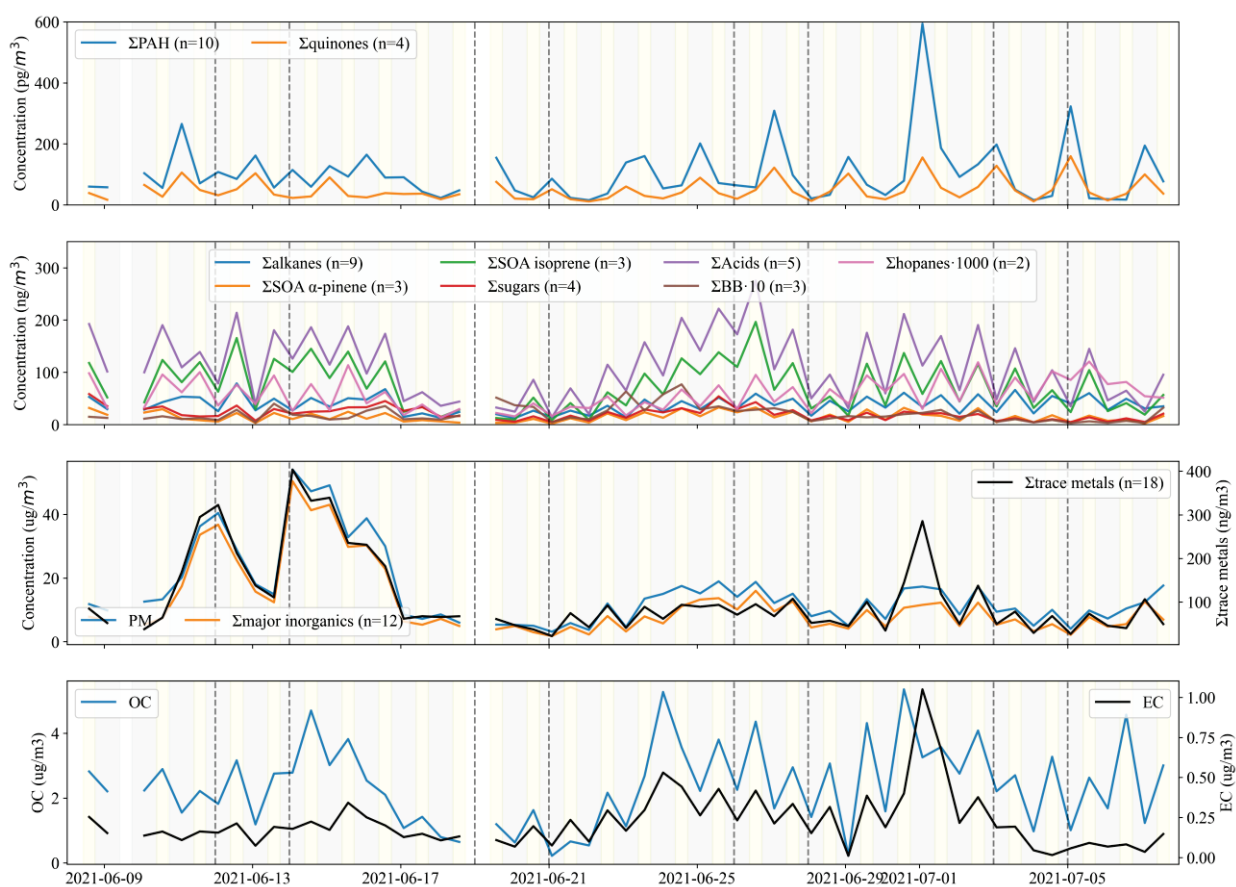


Figure S 1. Profile of different groups of compounds along the sampling period. Dashed lines indicate the start and end of weekends.

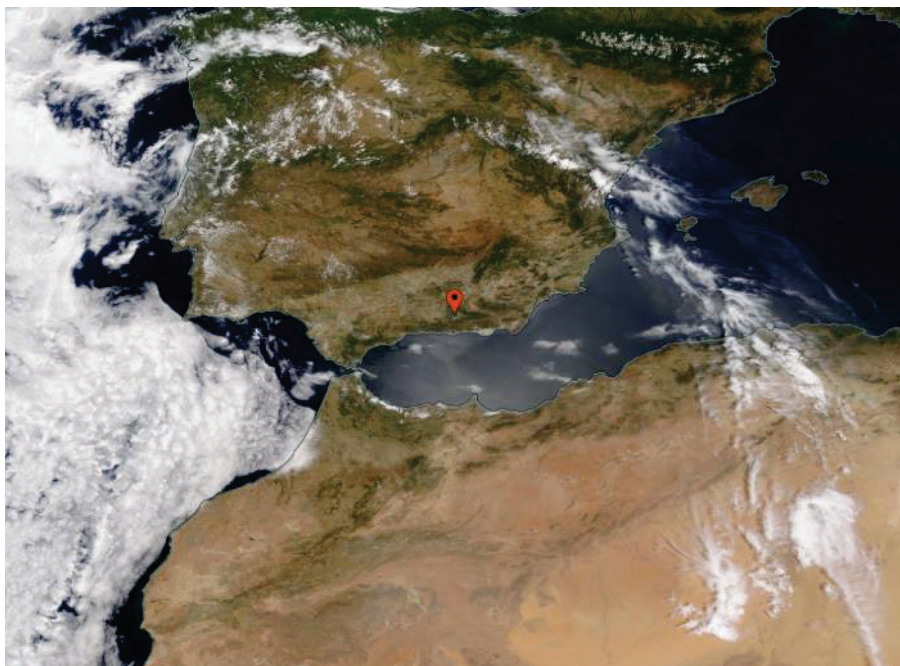


Figure S 2. Corrected Reflectance (Terra/MODIS) image from the sampling location and surrounding area on June 13th 2021 from the NASA Worldview application (<https://worldview.earthdata.nasa.gov>).

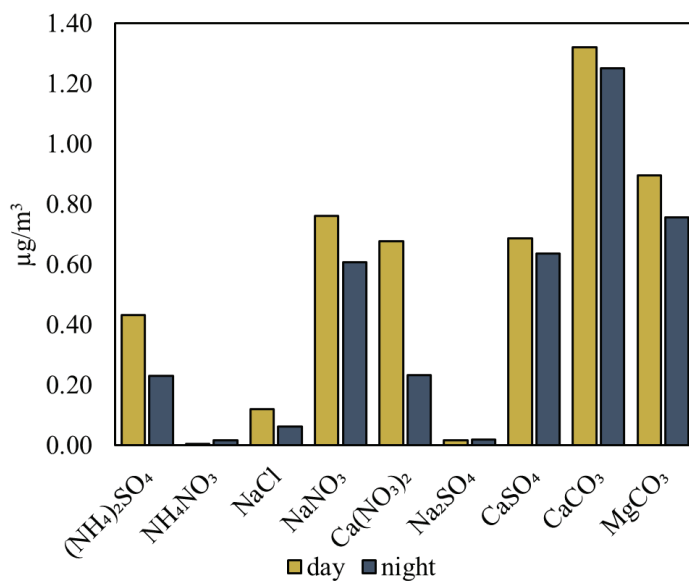


Figure S 3 Ionic balance. To calculate this balance, the following considerations were taken into account: (1) Na⁺ has a major marine origin and is balanced with Cl⁻; (2) NH₄⁺ is preferentially associated with SO₄²⁻, as (NH₄)₂SO₄ (Seinfeld and Pandis, 1998); (3) In the case of an excess of NH₄⁺ with respect to SO₄²⁻, this NH₄⁺ excess is balanced with NO₃⁻; (4) Sulphate and nitrate excesses after balancing with NH₄⁺ are associated with Na⁺ excess after (1) and with the rest of the water soluble cations (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺). The rest of the phases were obtained in agreement with: (5) in the case of an excess of Na⁺ with respect to the Na⁺/Cl⁻ marine ratio, the exceeding Na⁺ was balanced with NO₃⁻; (6) if after balancing (5) and (3), there was Na⁺ and SO₄²⁻ available, the Na⁺ excess was associated with excess of SO₄²⁻. If, by contrast there is an excess of NO₃⁻ after (5), this was balanced with Ca²⁺, and (7) if, after 6, there was an excess of SO₄²⁻, this was associated with Ca²⁺.

Table S 1 Compound averages of non-extrem PM samples and extrem PM samples. The extrem PM samples were chosen based on the interquartile range (IQR) criterion which considers outliers observations outside the $[q0.25-1.5 \cdot IQR; q0.75+1.5 \cdot IQR]$ interval. The increase percentage was calculated as: $(\text{Extreme average} - \text{Non extreme average}) / \text{Non extreme average} \cdot 100$.

Compound	Non-extreme PM samples	Extreme PM samples	Increase (%)
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
PM	11.81	42.65	261
OC	2.29	2.98	30
EC	0.22	0.21	-4
CO32-	1.41	5.34	278
SiO2	2.80	17.58	528
Al2O3	0.93	5.86	528
PO43-	0.05	0.14	165
NO3-	0.81	1.43	78
NH4+	0.09	0.16	88
SO42-	0.72	1.30	81
Ca	0.64	2.35	267
K	0.21	0.89	325
Na	0.22	0.35	59
Mg	0.18	0.73	304
Fe	0.30	1.73	484
(ng/m^3)			
Li	0.32	1.94	513
Ti	26.50	183.73	593
V	1.09	5.15	372
Cr	8.78	5.24	-40
Mn	5.37	29.86	456
Ni	1.92	5.56	190
Cu	1.97	2.76	40
Zn	12.22	15.10	24
As	0.17	0.53	218
Rb	0.63	3.67	482
Sr	4.28	13.03	204
Mo	8.43	8.06	-4
Sn	0.34	0.41	21
Sb	0.19	0.23	24
Ba	6.75	23.51	249
La	0.35	1.98	460
Ce	0.72	4.01	454
Pb	1.65	3.60	118
Succinic acid (SA)	9.37	8.16	-13
Phthalic acid (PHA)	2.54	2.45	-4
Glutaric acid (GLU)	1.49	1.67	12
Azelaic acid (AZA)	1.37	1.07	-22
2-methylglyceric acid (2MGA)	14.33	19.20	34
2-methylthreitol (2MT1)	14.83	23.07	56
2-methylerythritol (2MT2)	39.73	61.39	55
Cis pinonic acid (CPA)	7.29	9.63	32
3-hydroxyglutaric acid(3HGA)	4.34	1.54	-65
3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)	3.66	1.98	-46
Malic acid (MA)	8.71	2.68	-69
Galactosan (GAL)	0.29	0.21	-29
Mannosan (MANNO)	0.24	0.12	-51
Levogluconan (LEV)	1.58	1.18	-26
Alpha-glucose (AGL)	5.95	7.21	21
Beta-glucose (BGL)	6.85	7.88	15
Mannitol (MANNI)	7.36	8.84	20
Sorbitol (SOR)	0.41	0.33	-21
nC23	3.73	2.60	-30
nC24	2.95	2.86	-3
nC25	4.73	4.59	-3

nC26	2.68	2.62	-3
nC27	4.10	4.40	7
nC28	2.61	2.56	-2
nC29	6.31	8.83	40
nC30	3.84	4.02	5
nC31	6.29	8.80	40
Bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	13.96	16.45	18
(pg/m ³)			
Benz[a]anthracene (BAA)	7.47	7.20	-4
Chrysene+Triphenylene (C+T)	29.15	20.08	-31
Benzo[b+j+k]fluoranthene (BBJKFL)	20.07	27.61	38
Benzo[a]fluoranthene (BAFL)	3.18	4.90	54
Benzo[e]pyrene (BEP)	8.62	9.82	14
Perylene (PY)	0.81	1.54	91
Indeno[123cd]pyrene (IP)	9.43	14.37	52
Benzo[ghi]perylene (BGHIP)	14.92	16.37	10
3-Methylchrysene (3MC)	6.17	2.48	-60
6-Methylchrysene (6MC)	1.83	0.90	-51
9,10-Anthraquinone (ANQ)	32.73	21.24	-35
2-Methylantraquinone (2MANQ)	7.38	6.26	-15
Benzo[b]fluorenone (BBF)	7.28	7.75	7
Benzanthrone (BA)	2.70	3.98	47
17a(H)21β(H)-29-norhopane (norHOP)	30.60	33.28	9
17a(H)21β(H)-hopane (HOP)	26.40	27.16	3

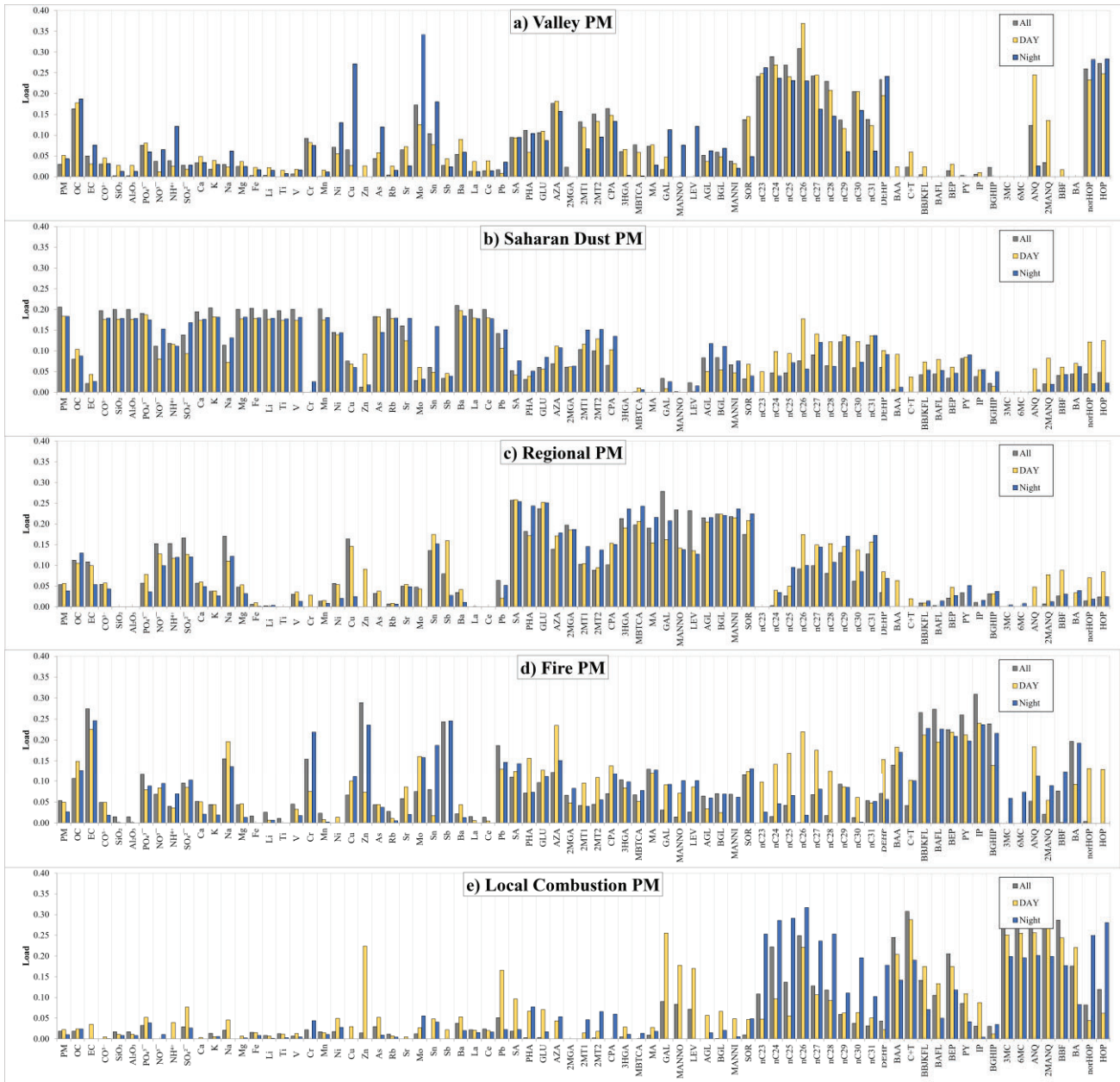


Figure S 4. Compound loads for each component in MCR-ALS decomposition performed with the day dataset (yellow), night dataset (blue) and joint dataset (grey).

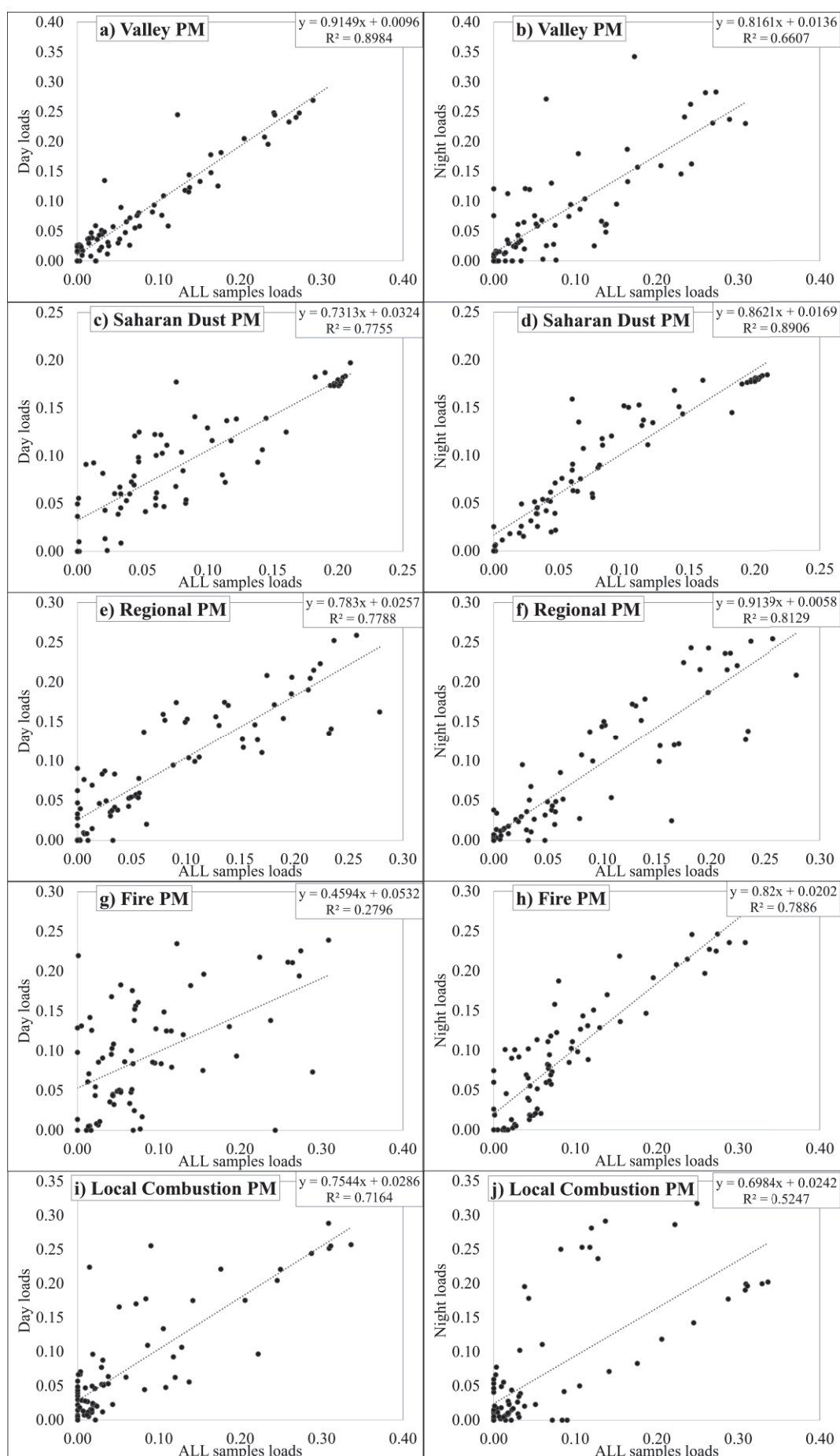


Figure S 5. Correlation between compound loads of day, night and overall MCR-decompositions.

References SM:

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. 1998. From air pollution to climate change. *Atmospheric chemistry and physics*, 1326.

CAPÍTOL 5. *Discussió*

En aquest capítol es dona una visió global dels resultats presentats al CAPÍTOL 4 i es discuteixen en conjunt les idees i troballes principals.

5.1 Viabilitat, avantatges i aplicacions de l'anàlisi de volum baix

L'anàlisi dels compostos orgànics a nivell molecular és crucial per a l'estudi de la qualitat de l'aire. En el cas de les PM, la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses és una eina imprescindible per a la detecció i quantificació precisa dels compostos semi-volàtils, gràcies a la seva alta sensibilitat, resolució i reproductibilitat. Els mètodes d'extracció convencionals d'aquestes anàlisis comporten un cost alt de material, dissolvents i mà d'obra, sovint difícils d'assumir per molts grups de recerca. La metodologia proposada a l'ARTICLE 1 per a l'anàlisi de PAHs en fraccions de mostra equivalent a un volum mostrejat inferior a 0.5 m³ ofereix la capacitat d'analitzar gran quantitat de mostres en períodes curts de temps, al mateix temps que redueix significativament els costos i els recursos materials necessaris.

La metodologia consisteix en extreure fraccions petites de filtres de PM (perforacions Ø = 3.4 mm) directament amb 25 µL del patró de recuperació en solució (PAH deuterats en ciclohexà) dins de vials cònics. L'extracció es realitza durant 15 minuts en un bany d'ultrasons, després de la qual es retira la fracció del filtre i s'injecta 1 µL de l'extracte al sistema GC-Orbitrap-MS en mode *full scan*. Aquesta metodologia ofereix avantatges significatius respecte a l'extracció líquida convencional, ja que redueix l'ús de dissolvents, elimina els passos de concentració i purificació, i minimitza tant el temps com els costos associats a l'anàlisi. Unes de les principals limitacions d'aquesta extracció optimitzada són els límits de detecció instrumentals baixos necessaris per quantificar compostos en volums d'aire tan petits, especialment en mostres amb poca contaminació. Per això, és essencial utilitzar espectrometria de masses d'alta resolució, com el sistema GC-Q Exactive Orbitrap-MS emprat en aquest treball. Aquest instrument és suficientment sensible per quantificar PAHs en mode *full scan* fins a 0.5 pg/µL amb gran precisió. Per a una fracció de filtre analitzada equivalent a 0.4 m³, aquest límit de quantificació correspon a una concentració ambiental al voltant de 30 pg/m³. Per posar aquest valor en context, el valor objectiu anual fixat per la UE per al benzo[a]pirè és de 1000 pg/m³, mentre que la WHO recomana que la concentració no excedeixi 120 pg/m³. Ambdós valors es troben molt per sobre del límit de quantificació d'aquesta metodologia, fet que la fa adequada per a l'estudi de PAHs en el context d'exposició i avaluació de riscos, especialment en zones on els estàndards de qualitat de l'aire es veuen superats.

Un avantatge de treballar en mode *full scan* és la possibilitat d'estudiar altres compostos que inicialment no formaven part de l'objectiu de l'estudi. Tanmateix, es pot treballar en mode

selectiu, com és el mode de Seguiment d'Ions Seleccionats (SIM) amb un GC-MS o en mode MRM en un GC-MS/MS, però sense la possibilitat d'obtenir un espectre complet. A més, l'anàlisi de petites alíquotes dels filtres de PM presenta altres avantatges, com la reducció d'interferències i dels nivells dels blancs, tot mantenint límits de quantificació baixos. Així mateix, utilitzar una petita fracció del filtre permet preservar la resta per a altres estudis, com ara l'anàlisi de la fracció inorgànica o la realització d'assajos de toxicitat.

El mètode s'ha validat amb mostres de PM₁₀ de la XVPCA recollides a Manlleu que han estat analitzades amb el mètode d'extracció convencional (un quart de filtre) i amb l'extracció optimitzada de petites perforacions dels filtres. Les incerteses analítiques (incertesa expandida; EU %) per als PAHs estudiats estan dins del marge acceptable per la qualitat analítica. Per la comparació entre mètodes, aquestes varien entre 5 % i 15 % (excepte pel fluorantè (25 %) i el pirè (37 %)) mentre que, per la repetibilitat de l'anàlisi de perforacions, les incerteses varien entre 3 i el 11 % (excepte pel coronè (22 %)).

Malgrat la seva utilitat, aquesta metodologia enfocada a l'anàlisi de PAHs restringeix el marge de polaritats dels compostos orgànics estudiats. Per aquest motiu i amb l'objectiu d'obtenir una caracterització més completa de l'aerosol orgànic, és fonamental avaluar la viabilitat d'un mètode similar per als compostos més polars. Per això, com a complement a l'ARTICLE 1, s'ha estudiat l'anàlisi de compostos polars en petites perforacions dels filtres seguint un procediment molt similar. Una petita fracció de filtre ($\varnothing = 3.4$ mm) s'ha extret directament a un vial cònic amb 25 µL de metanol que contenia àcid succínic-D4 i levoglucosà-D7 durant 15 minuts al bany d'ultrasons. Després, s'ha retirat el filtre i s'ha assecat l'extracte sota un corrent de nitrogen. A continuació, s'ha afegit 25 µL de BSTFA i 10 µL de piridina per tal de derivatitzar els compostos polars i poder-los analitzar mitjançant GC-MS en mode *full scan*.

La injecció s'ha fet en equips GC-MS de quadrupol simple a causa dels problemes de repetibilitat observats pels compostos derivatitzats utilitzant l'equip GC-Q Exactive Orbitrap-MS descrits a la metodologia. A més, aquests compostos es troben en concentracions més elevades en comparació amb els PAHs, cosa que en facilita la detecció i quantificació amb equips més senzills i en mode *full scan*. Aquests equips presenten uns límits de detecció per aquests compostos de 5 pg/µL que, per una perforació equivalent a 0.4 m³ d'aire, correspon a una concentració ambiental al voltant de 0.4 ng/m³. Aquest nivell de detecció és suficient per quantificar concentracions rellevants d'aquests compostos, que habitualment es troben en un marge de pocs fins a milers de ng/m³ (Van Drooge & Grimalt, 2015).

Per a comparar l'extracció convencional amb la de petites perforacions, s'han realitzat ambdues extraccions a un total de 15 mostres de PM₁₀ de la XVPCA recollides a Manlleu, Bellver de Cerdanya i Mollet del Vallès durant 24 hores (dia natural). Aquestes es van seleccionar de diferents estacions de l'any (estiu, hivern i primavera) per garantir la comparació en un ampli marge de concentracions. Per a l'extracció convencional, es va utilitzar un vuitè del filtre (~ 90 m³), d'acord amb la metodologia descrita a la Secció 3.2.4, mentre que per a l'extracció amb petites perforacions es va extreure una àrea de 3.4 mm de diàmetre mitjançant el procediment explicat anteriorment. A més, es van realitzar 6 replicats de l'extracció de volum baix d'una mostra estival i d'una hivernal per avaluar la repetibilitat de l'anàlisi. Les comparacions gràfiques de les concentracions obtingudes amb els dos procediments es mostren a la Figura 31 on s'observa, en general, una bona correspondència dels valors obtinguts amb ambdues metodologies. Els coeficients de correlació varien entre 0.74 (PHA) i 1.00 (GAL), essent els més baixos els dels compostos que s'han trobat a concentracions menors. D'altra banda, els pendents de les rectes de regressió oscil·len entre 1.24 (MANNI) i 0.65 (MBTCA), mostrant desviacions petites entre metodologies. Les incerteses expandides per la comparació varien entre 6 i 32 % (Taula 9) i, tot i ser més altes que les obtingudes per als PAHs, es troben dins del marge acceptable per aquest tipus de compostos.

Taula 9. Incerteses expandides de la comparació entre mètodes i coeficients de variació (RSD) de l'estudi de repetibilitat de la mostra d'estiu i la mostra d'hivern. ND: No detectat.

	EU (%) entre mètodes	RSD (%) repetibilitat Estiu	RSD (%) repetibilitat Hivern
SA	26	17	13
2MGA	17	15	15
GLU	32	9	12
MA	10	10	14
CPA	25	21	23
2MT2	28	12	ND
2MT1	24	9	ND
3HGA	24	13	8
MBTCA	16	12	ND
PHA	24	14	10
AZA	20	10	16
GAL	29	ND	11
MANNO	13	13	7
LEV	19	14	7
ARA	8	20	10
AGLU	6	7	8
MANNI	16	17	23
BGLU	9	7	6

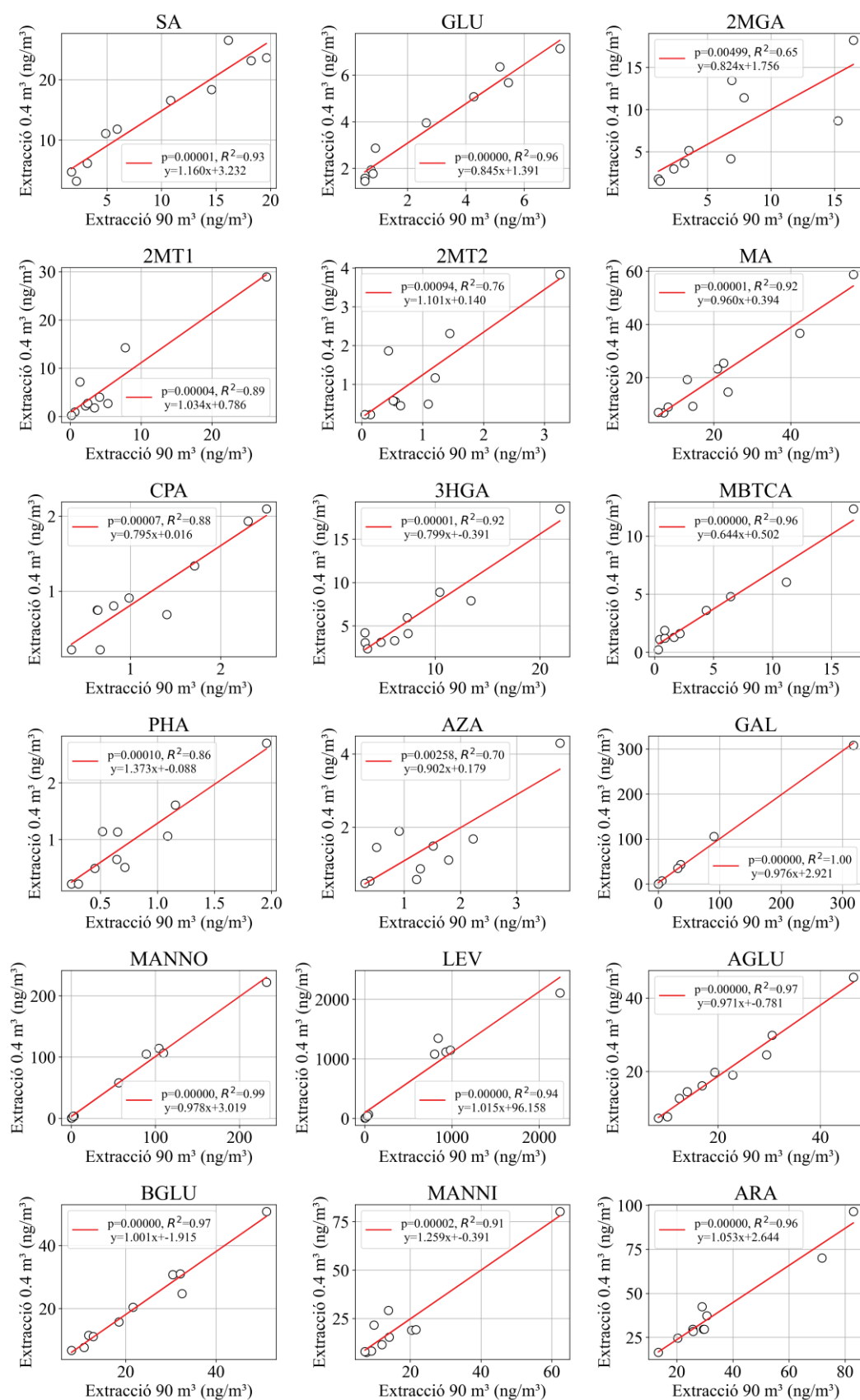


Figura 31. Correlacions de les concentracions dels compostos polars estudiats en l'extracció convencional i l'extracció de petites perforacions.

En referència a la repetibilitat de l'anàlisi de perforacions, els coeficients de variació (RSD) varien entre 7 i 21 % a la mostra d'estiu mentre que a la mostra d'hivern varien entre 5 i 23 %, tenint en compte que alguns dels compostos no van ser detectats en algun dels períodes. La Figura 32 mostra la correspondència de les concentracions de tots els compostos a dos dels replicats tant a l'estiu com a l'hivern, on s'observa una molt bona correlació i correspondència. Així, l'anàlisi de volum baix amb filtres perforats és igualment viable per als compostos polars estudiats i això permet ampliar el marge de polaritats dels compostos orgànics caracteritzats.

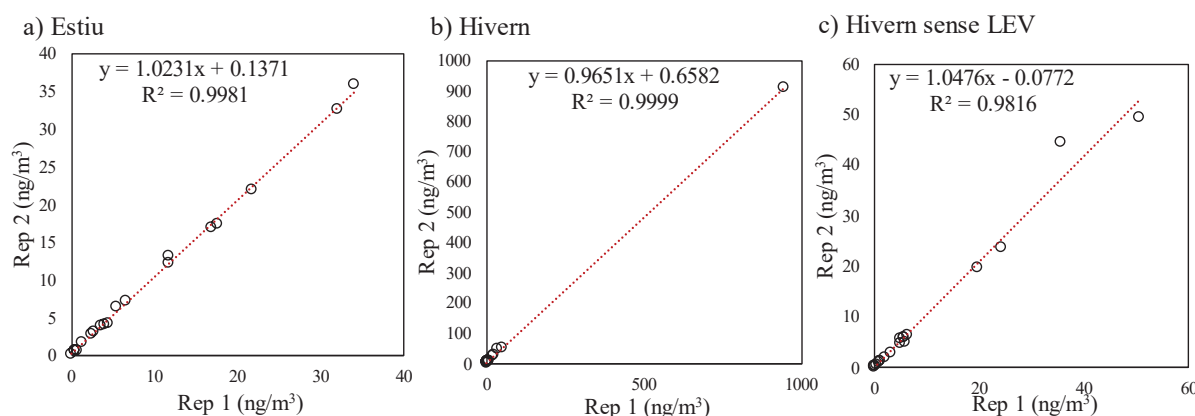


Figura 32. Correlacions de les concentracions de tots els compostos analitzats en dos replicats de la mostra d'estiu i en dos replicats de la mostra d'hivern.

Aquestes metodologies d'extracció directa de petites porcions de filtre permet la caracterització de l'aerosol orgànic en un gran nombre de mostres amb una reducció significativa de material, temps de treball i costos. Això és especialment útil en projectes de gran abast, tant a nivell nacional com internacional, que requereixen l'anàlisi d'un volum elevat de mostres amb recursos i temps limitats. A més, la possibilitat d'analitzar la composició orgànica a nivell molecular en volums d'aire tan petits ($\sim 0.4 \text{ m}^3$) obre oportunitats noves per a l'estudi de filtres amb quantitats reduïdes de PM. Això és especialment rellevant en mostratges amb bombes de volum baix i/o temps curts de recollida i permet el disseny de mostratges més dinàmics. Gràcies a aquest estudi previ, es va dissenyar el mostratge amb globus captius realitzat a l'ARTICLE 3. Malgrat tot, en aquests casos, en què es disposa d'un filtre mitjà o petit amb poca quantitat de mostra ($< 1 \text{ m}^3$) i sovint amb una distribució no homogènia (Figura 27), es necessita una extracció convencional amb dissolvents per garantir la detecció i quantificació precisa dels compostos orgànics. A l'ARTICLE 3 es presenta una comparació de l'extracció convencional de filtres grans i la de filtres petits amb poca quantitat de mostra per poder fer l'anàlisi a dues alçades.

Per aquesta comparativa, es van recollir mostres de volum baix utilitzant filtres de quars de 37 mm de diàmetre amb un cabal d'aire de 4.5 L/min durant aproximadament 3 hores

conjuntament amb els sondejos verticals. Els filtres es van analitzar d'acord amb els procediments convencionals d'extracció, filtració i concentració. Per validar aquesta metodologia, es va comparar amb l'anàlisi de filtres de volum alt, que és el mètode més àmpliament utilitzat per a l'estudi de compostos orgànics (Fontal et al., 2015; Van Drooge & Grimalt, 2015). Les mostres de volum alt i baix es van recollir simultàniament: a la primavera i estiu a Mollerussa, i a l'hivern a Vic i al Vallès. Tot i això, els filtres de volum alt cobreixen períodes de mostreig més llargs.

La comparació es va realitzar per a 83 compostos, incloent-hi els PAHs, metil-PAHs, oxy-PAHs, hopans, alcans, sucres i àcids. Entre les concentracions obtingudes d'ambdues anàlisis es va realitzar el test no paramètric Mann–Whitney, complementat amb una comparació visual dels nivells (Material suplementari de l'ARTICLE 3). Els resultats van mostrar diferències significatives ($p < 0.01$) només en 15 compostos, principalment atribuïbles als límits de detecció i a les interferències dels blancs de camp en les mostres de volum baix.

No es van observar diferències estadístiques entre els mètodes per als PAHs i mPAHs, excepte en el cas del 2-metilantracè, que estava per sota del límit de detecció en les mostres de volum baix. Pel que fa als oxyPAHs, la 9H-fluorenona, el compost més volàtil del grup, va mostrar concentracions significativament més altes en les mostres de volum baix, mentre que pels alcans generalment s'observava una tendència oposada. En referència als compostos polars, només es van veure diferències per alguns sucres, a causa de l'efecte dels blancs a les mostres de volum baix, i en els àcids 3-hidroxiglutaric i MBTCA. Malgrat que, en aquests casos, les concentracions d'aquests compostos van resultar lleugerament superiors en els filtres de volum alt, es van conservar per a l'anàlisi, atès que actuen com a marcadors de l'aerosol orgànic secundari derivat de l'oxidació de l' α -pinè.

En termes generals, les dues metodologies es van considerar equivalents, fet que va permetre utilitzar l'anàlisi de volum baix per a l'estudi de la composició orgànica a dues alçades. Tot i això, cal destacar les diferències en els límits de detecció entre ambdues tècniques. Amb els filtres de volum alt s'obté un límit de detecció que és aproximadament un ordre de magnitud més baix que amb els de volum baix, fet que pot dificultar la detecció d'alguns compostos en ambients amb nivells baixos de contaminació. En les mostres utilitzades per a la comparació, gairebé tots els compostos es van detectar a totes les mostres de volum alt, mentre que en les mostres de volum baix, les freqüències de detecció de la majoria dels compostos van variar entre el 60 i 90 %. Aquells amb freqüències de detecció molt baixes no es van usar a l'estudi (Figura 33)

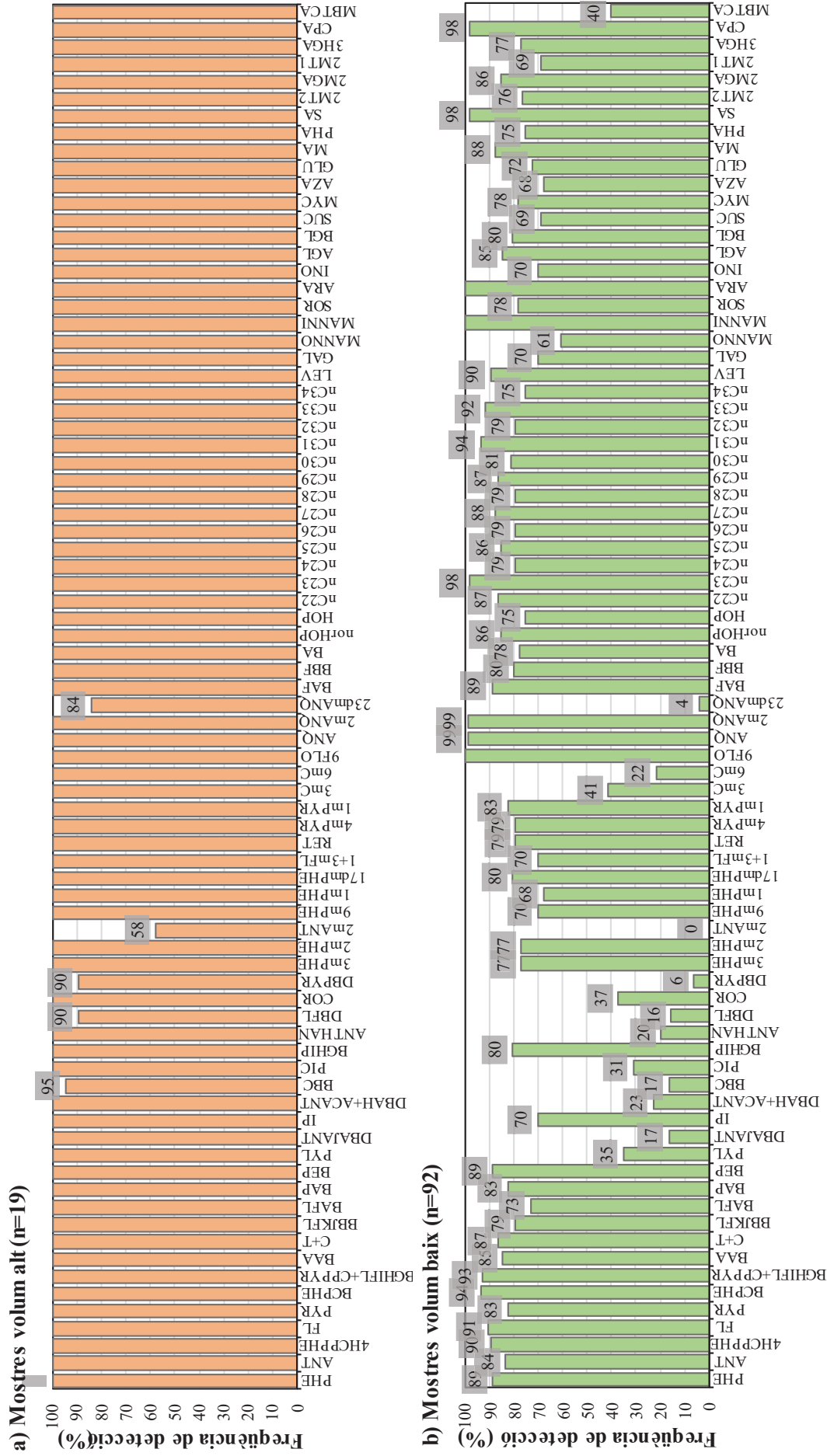


Figura 33. Freqüències de detecció en mostres de volum alt i baix recollides a la primavera i estiu a Mollerussa, i a l'hivern a Vic i al Vallès.

5.2 Dependència espacial i estacional de la composició de l'aerosol orgànic

En aquest treball, s'han analitzat mostres recollides en diferents ubicacions i estacions de l'any. En aquest apartat es discuteixen les concentracions observades en conjunt i es posen en context d'altres estudis.

Els nivells observats mostren diferències significatives tant en la presència com en la concentració relativa de determinats compostos marcadors. Això indica que les fonts locals, juntament amb les condicions meteorològiques i estacionals, tenen un paper clau en la dinàmica dels aerosols orgànics. Aquesta variabilitat es deu a la diversitat de fonts emissores i als processos atmosfèrics diferents que intervenen en la formació i transformació d'aquests compostos. Aquestes diferències es mostren a les Figures 34 i 35 mitjançant mapes i diagrames de caixes amb la distribució de compostos característics segons la ubicació i l'estació de l'any.

Els hidrocarburs aromàtics policíclics s'han trobat en concentracions entre pocs pg/m^3 i pocs ng/m^3 (Figures 34 i 35) amb diferències estacionals fortes. Les concentracions mesurades es troben en els marges esperats per aquests compostos, que són semblants a les descrites per altres estudis a la península Ibèrica i altres ciutats europees com Lisboa, Ciudad Real, Madrid, Birmingham, Estrasburg o Grenoble (Alam et al., 2015; Barrado et al., 2013; Cerqueira & Matos, 2019; Chimjarn et al., 2021; S. Lara et al., 2022; Madruga et al., 2019; Tomaz et al., 2016). Les concentracions més elevades s'han mesurat a Manlleu i Bellver de Cerdanya durant els episodis d'inversions tèrmiques a la tardor descrits a l'ARTICLE 2. També s'han observat concentracions elevades de PAH a Vic i el Vallès durant l'hivern, mentre que aquestes no eren tan altes a altres ciutats grans com Barcelona (Figura 34 a).

L'únic PAH regulat per la Directiva Europea 2008/50/CE és el benzo[a]pirè (BAP) amb un valor objectiu anual de $1 \text{ ng}/\text{m}^3$. Les concentracions observades d'aquest compost varien entre valors per sota del límit de detecció i $3 \text{ ng}/\text{m}^3$. Tot i que aquestes mesures no són mitjanes anuals, els valors per sobre del valor objectiu de la UE indiquen un impacte substancial de la contaminació de l'aire per les emissions de combustió incompleta. D'un total de 122 mostres on s'ha quantificat aquest compost, 10 es troben per sobre d' $1 \text{ ng}/\text{m}^3$, repartides entre el lloc industrial del Vallès (4), Vic (3), Manlleu (2) i Bellver (1), sobretot a l'hivern i la tardor. De fet, si ens fixem en el valor de risc acceptable per al BAP que estableix la WHO, que és de $0.12 \text{ ng}/\text{m}^3$, hi hauria un total de 45 mostres que suposen un risc inacceptable per la població. La majoria d'aquestes superacions han tingut lloc a l'hivern (34) i a la tardor (8).

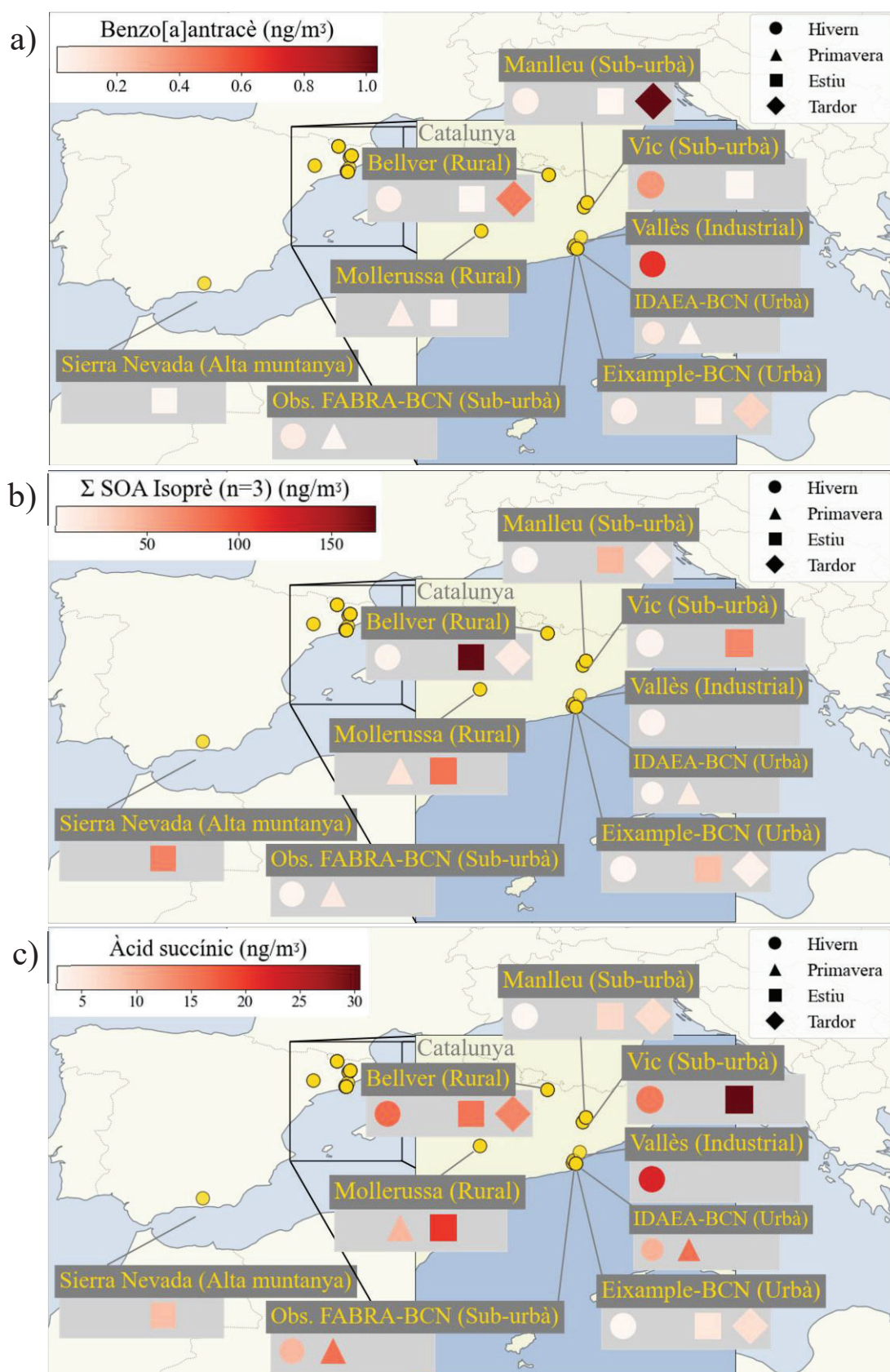


Figura 34. Concentracions del benzo[a]antracè, la suma del SOA de l'isoprenè i de l'àcid succínic als llocs estudiats classificat per estació de l'any a les mostres de PM₁₀ i TSP en superfície.

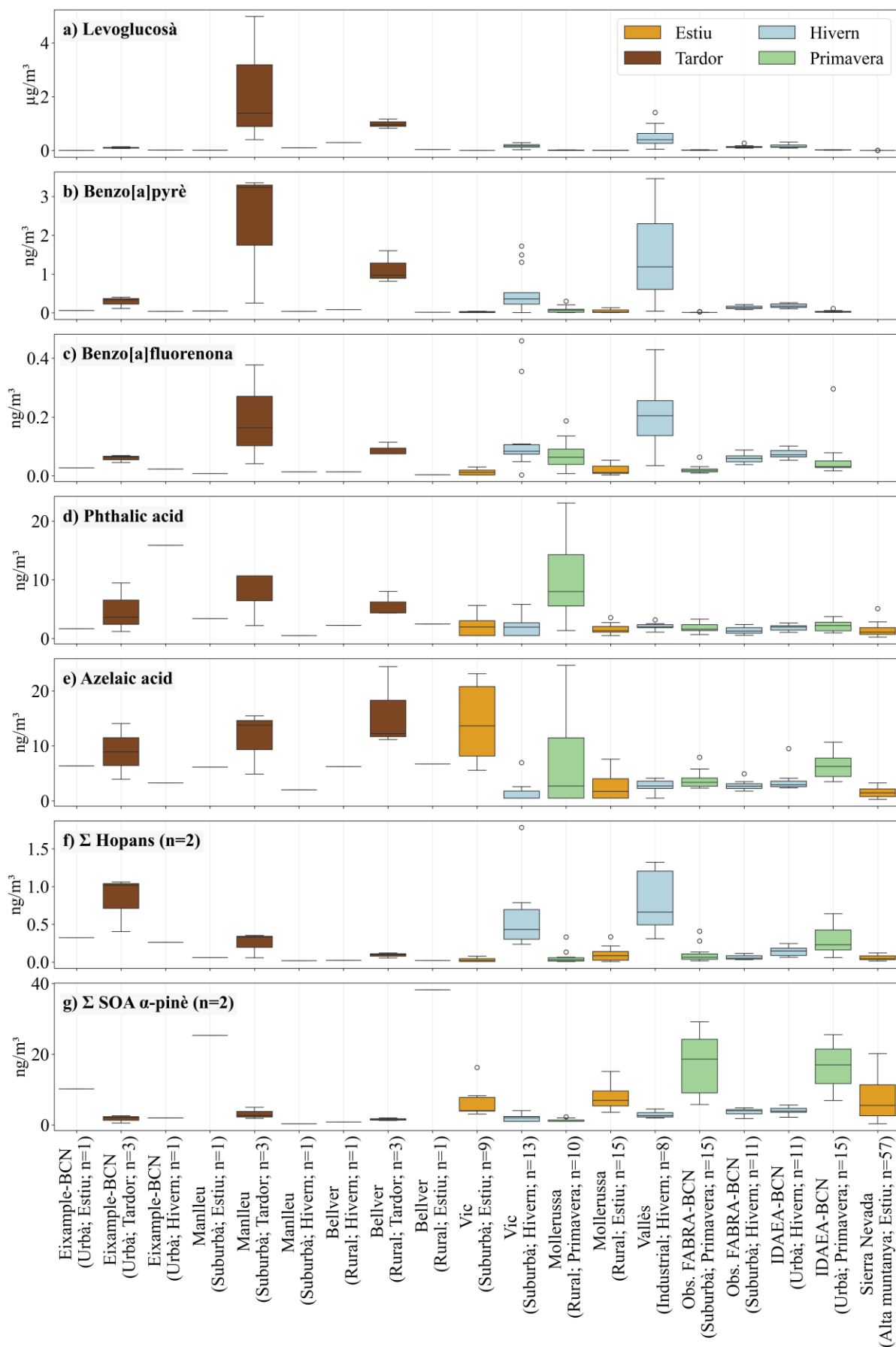


Figura 35. Diagrama de caixes de les concentracions de compostos o grups de compostos seleccionats a tots els estudis inclosos en aquesta tesi. Concentracions només a les PM₁₀ o TSP en superfície.

Com a compost regulat, el benzo[a]pirè és mesurat per les entitats públiques responsables de supervisar la contaminació atmosfèrica (ARTICLE 2): la Generalitat de Catalunya en el cas de Manlleu i Bellver de Cerdanya, i l'Agència de Salut Pública de Barcelona per a l'estació de l'Eixample. A la Figura 36 es mostra la correspondència entre les concentracions mesurades en aquesta tesi i les obtingudes pels organismes oficials als mateixos filtres, tot mostrant una bona correlació entre ambdues dades. Tot i així, l'anàlisi dut a terme en aquest treball permet la detecció d'aquest compost a concentracions molt més baixes.

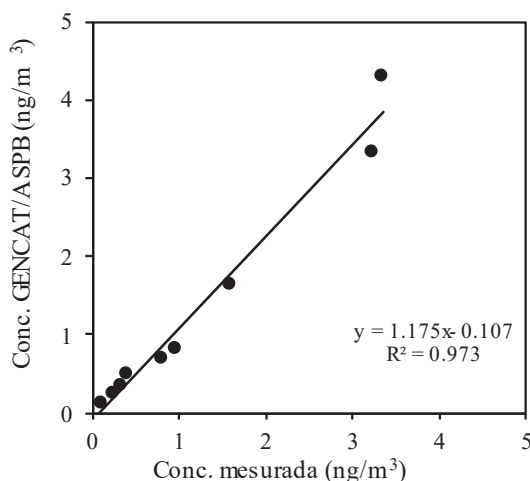


Figura 36. Correlació entre la concentració de Benzo[a]pirè a les mostres de l'ARTICLE 2 mesurades en aquesta tesi respecte a les mesurades per la Generalitat de Catalunya (GENCAT) i l'Agència de Salut Pública de Barcelona (ASPB).

Els PAHs oxigenats es poden emetre directament a l'atmosfera juntament amb altres PAH mitjançant processos de combustió incompleta, o bé formar-se després de reaccions fotoquímiques (Alam et al. 2014, Keyte et al., 2013). De fet, tot i que les dades disponibles encara no són concloents, aquest procés podria augmentar la toxicitat de la mescla d'aerosols (Daellenbach et al., 2020; Nordin et al., 2015). Per tant, la detecció d'aquests compostos és molt rellevant. En aquest treball, s'han quantificat diversos PAH oxigenats segons les possibilitats de cada estudi. Les concentracions més altes s'han trobat en els episodis d'estabilitat atmosfèrica a Manlleu, Bellver, Vic i al Vallès, sobretot d'ANQ, BAF i BA en concentracions al voltant de centenars de picograms per metre cúbic (Figura 35). En general, les concentracions observades són similars a les mesurades a altres ciutats mediterrànies com Florència, Atenes o Alger (Alves et al., 2017; Ladjì et al., 2009), més baixes que les observades en un lloc rural a Espanya molt influenciat per la crema de biomassa (Pérez Pastor et al., 2020), però més altes que en zones urbanes i suburbanes de Suècia o el Regne Unit (Alam et al., 2014; H. Lim et al., 2021).

Altres derivats rellevants dels PAHs són els PAHs alquilats. Alguns treballs de recerca toxicològica suggereixen que aquests compostos podrien superar els PAH no-substituïts tant en toxicitat com en potencial mutagènic (Lam et al., 2018; Marvanová et al., 2008). Aquests hidrocarburs comparteixen fonts comunes amb els PAHs, com la combustió incompleta, i solen estar molt correlacionats. Poden ser alliberats al medi ambient mitjançant diverses activitats antropogèniques, com el trànsit, la indústria, la calefacció domèstica o la generació d'energia (Hawthorne et al., 2006; Li et al., 2021; C. Yang et al., 2011), però són més abundants en aerosols d'origen petrogènic que en fonts pirogèniques, on normalment dominen els PAHs no substituïts (Simó et al., 1997). El compost més abundant inclòs en aquest grup és el retè (1-metil-7-isopropilfenantrè), que es forma en el procés de crema de la fusta de pi i, per tant, presenta concentracions importants a l'hivern a llocs com Vic i el Vallès, fet que reflecteix una crema extensiva de biomassa a les zones residencials i agrícoles properes al lloc de mostreig. Dins dels compostos aromàtics substituïts únicament amb un grup metil, els més abundants són els isòmers del metil-fenantrè i del metil-pirè que també dominen a l'hivern a Vic i el Vallès. En termes generals, les concentracions observades per als PAH alquilats es troben dins del marge d'altres estudis realitzats arreu del món (Andreou & Rapsomanikis, 2009; Fuchte et al., 2022; Maselli et al., 2020; Tian et al., 2021).

Els hopans, compostos traçadors de trànsit, s'emeten com a residus no cremats dels olis lubricants dels motors dels vehicles (Rogge, Hildemann, et al., 1993; Schauer et al., 2007). Els nivells trobats són similars als de zones urbanes i industrials a Espanya (R. Lara et al., 2023; van Drooge et al., 2022). De fet, les concentracions més elevades en aquest treball s'han trobat a l'estació de trànsit situada a l'Eixample de Barcelona i al lloc de mostreig industrial del Vallès (Figura 34). L'Eixample engloba diversos dels carrers més transitats de Barcelona, mentre que prop del punt de mostratge del Vallès hi passa l'autopista AP-7, una via que acumula un dels índexs de trànsit més elevats del país.

Altres compostos traçadors de combustió que s'han estudiat a la fracció polar de les mostres són els anhidrosacàrids levoglucosà, galactosà, i mannosà. En particular, són traçadors de la combustió de biomassa perquè es produeixen en la descomposició tèrmica de la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa (Simoneit, 2002). Aquests compostos gairebé no es detecten en els mesos més càlids, però s'han trobat a concentracions de fins a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durant les estacions més fredes. Els nivells més alts mesurats en aquest treball han estat a Manlleu en episodis d'estabilitat anticiclònica a causa de l'ús continuat de la crema de biomassa com a calefacció domèstica (Figura 34). Així i tot, algunes mostres preses a l'hivern a Bellver i al Vallès també superen el

microgram per metre cúbic, tot destacant l'impacte la crema de biomassa en la qualitat de l'aire durant les estacions fredes.

Pels que fa els compostos secundaris biogènics, el SOA de l'isoprè (2MGA, 2MT1 i 2MT2) és clarament més abundant a l'estiu amb concentracions elevades durant aquests mesos a Bellver, Sierra Nevada, Barcelona i Mollerussa (Figura 34). De manera similar, el SOA envellit de l' α -pinè (MBTCA, 3HGA) també és més abundant els mesos càlids, incloent-hi la primavera, tot i que la diferència amb altres estacions és generalment menor (Figura 35). D'altra banda, l'àcid cis-pinònic no mostra una tendència estacional gaire clara. De fet, les concentracions més elevades han estat mesurades a l'hivern a Barcelona, tant a l'observatori Fabra com a l'IDAEA, que poden estar relacionades amb la proximitat a boscos de pi i les condicions favorables per la seva formació i conservació, com ara humitat relatives baixes (Fick et al., 2003).

Els àcids dicarboxílics es poden emetre directament des de diverses fonts, com ara el transport, la cuina o l'activitat biogènica, però el seu origen principal a l'atmosfera és la formació fotoquímica (Alier et al. 2013, Kerminen et al., 2000; Link et al., 2021; Paulot et al., 2011). Del total d'àcids mesurats en els diferents estudis destaquen aquells quantificats a gairebé totes les mostres, com el succínic, fàlic, azelaic o glutàric. Aquests no mostren tendències estacionals o dependents del lloc de mostreig a causa de la gran varietat de fonts o processos fotoquímics que contribueixen a la seva presència a l'atmosfera, que poden ser tant d'origen biogènic com antropogènic. D'altra banda, els nivells d'àcid màlic són lleugerament més elevats en els mesos càlids. La varietat de fonts de l'àcid màlic sovint es discuteix a la literatura perquè es considera un producte secundari i intermedi tant de fonts biogèniques com antropogèniques. La seva abundància durant els mesos càlids pot indicar un origen a partir de compostos biogènics, com l'ozonòlisi de l'isoprè (Claeys et al., 2004) o la fotodegradació de l'àcid 3-hidroxiglutàric (Cheng et al., 2021; Hu & Yu, 2013).

A la Figura 37 s'hi mostren les correlacions de pearson entre els compostos quantificats a més d'un ARTICLE i les agrupacions d'aquests per clústers. Aquesta representació agrupa els compostos per tendències similars i ajuda a identificar fonts i processos secundaris comuns. Els PAHs més pesats (BAA – BGHIP) mostren una forta correlació entre ells ($r = 0.86-0.98$) i amb els traçadors de crema de biomassa ($r = 0.67-0.91$) fins i tot amb el reté ($r = 0.68-0.92$). En canvi, la correlació amb els traçadors de trànsit és més moderada ($r = 0.43-0.63$), tot indicant que la principal font d'aquests compostos és la crema de biomassa.

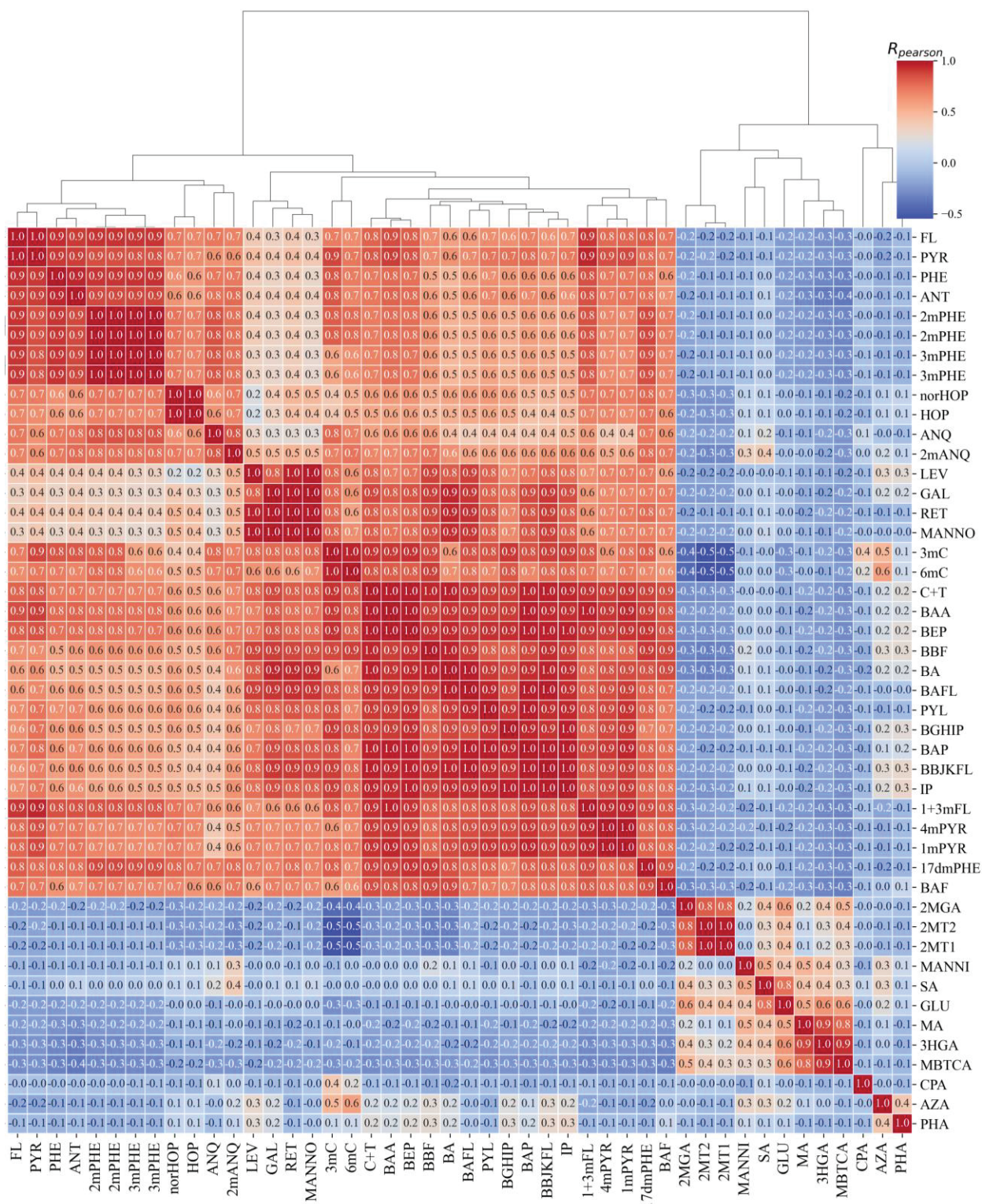


Figura 37. Correlacions de Pearson entre els compostos estudiats a totes les mostres en superfície i dendrograma de clústers. Només es mostren els compostos analitzats en més d'un article presentat al treball.

Altres PAHs molt relacionats amb la combustió de biomassa són algunes quinones com la BBF i la BA, amb correlacions entre 0.82 i 0.95 amb els traçadors de crema. D'altra banda, els altres PAH oxigenats (ANQ, 2mANQ i BAF) tenen connexions més febles amb aquesta font ($r = 0.25-0.71$) i la seva font primària més recurrent sembla ser el trànsit ($r = 0.62-0.72$). Els compostos més correlacionats amb els traçadors de trànsit són els PAHs més lleugers (FL-ANT; $r = 0.57-0.72$) i la majoria dels metil-PAHs ($r = 0.66-0.79$), excepte els metil-crisens ($r = 0.40-0.52$). Aquest fet concorda amb el descrit a la literatura, que associa els metil-PAH a fonts petrogèniques.

Pel que fa als compostos polars, les correlacions entre ells no són tan evidents. El SOA de l'isoprè i els SOA envellits de l' α -pinè presenten una certa relació, ja que es formen principalment durant els mesos d'estiu, tot coincidint amb les emissions més elevades de VOC biogènics. Malgrat això, s'observen diferències segons el precursor, probablement a causa de l'efecte de la vegetació present en els diferents llocs de mostreig. D'altra banda, l'àcid cis-pinònic, producte de primera generació de l'oxidació de l' α -pinè, no mostra una relació clara amb aquest grup ni amb cap altre compost.

Els àcids dicarboxílics mostren correlacions moderades amb diversos compostos, tot destacant especialment la relació de GLU, MA i SA amb el SOA biogènic i el traçador de fongs MANNI. Aquestes correlacions suggereixen que aquests àcids es formen com a productes de degradació dels VOC biogènics (Bikkina et al., 2021). A més, tot i que les correlacions del PHA amb alguns traçadors de crema són febles, confirmen que l'oxidació del naftalè contribueix a la presència d'aquest compost.

5.3 Dependència de la font en la toxicitat de l'aerosol

Molts estudis de la toxicitat de les PM comparen les concentracions amb els límits legals o bé analitzen les concentracions de compostos específics i utilitzen Factors de Toxicitat Equivalent per estimar la toxicitat global. D'altra banda, els assajos de toxicitat, siguin *in vitro* o *in vivo*, juntament amb les tecnologies òmiques, permeten obtenir una visió detallada de les respostes cel·lulars a les partícules contaminants. No obstant això, per identificar els compostos responsables dels efectes observats sobre les cèl·lules, és fonamental conèixer la composició química de les PM. Tot i els avenços en aquest camp, els estudis que integren la caracterització química amb dades toxicològiques encara són escassos (Ho et al., 2019; Niu et al., 2021; Villascclaras et al., 2022). Aquesta manca dificulta la comprensió de les connexions entre les fonts de contaminació atmosfèrica i les respostes cel·lulars a nivell biomolecular.

L'ARTICLE 2 presentat en aquest treball combina l'aportació de fonts feta amb compostos orgànics marcadors i dades de PM₁₀, NO₂ i O₃ amb assajos toxicològics basats en l'exposició de cèl·lules epitelials pulmonars (A549) a extractes de PM₁₀. Aquests assajos mesuren la mortalitat de les cèl·lules. Per aquest estudi, es van seleccionar 3 estacions de la XVPCA amb característiques molt diferenciades: una de trànsit, una suburbana i una rural. L'anàlisi prèvia d'aquestes estacions segons els límits de l'OMS i les mesures institucionals va revelar que a Barcelona, els nivells de PM₁₀, NO₂ i benzo[a]pirè suposen un risc elevat per a la salut, mentre que a Bellver i Manlleu, el risc principal prové dels nivells de benzo[a]pirè.

Les mostres d'aquestes estacions escollides per l'estudi químic-toxicològic es van seleccionar segons la disponibilitat dels filtres i la seva representativitat dels diferents escenaris de PM₁₀, NO₂ i O₃ possibles. L'anàlisi multivariant d'aportacions de fonts de l'aerosol orgànic va identificar 4 components principals: OA de trànsit, OA de crema de biomassa, SOA biogènic i SOA d'origen mixt. A Barcelona, el 70 % de l'OA provenia d'emissions de trànsit, mentre que a Manlleu i Bellver predominaven la crema biomassa (67 %) i el SOA (47 %), respectivament.

En general, les mostres de Barcelona presentaven una mortalitat baixa, similar a les mostres d'estiu, amb valors d'IC₅₀ (mortalitat del 50 % de les cèl·lules) al voltant de 20 m³ eq. d'aire/mL (m³ de mostra d'aire equivalents per mL exposat). En canvi, les condicions meteorològiques de la tardor i l'hivern, caracteritzades per condicions estables i inversions tèrmiques, van intensificar la contribució de fonts locals com el trànsit i la crema de biomassa, que van tenir un impacte directe sobre la toxicitat dels aerosols. De fet, els assajos de toxicitat amb cèl·lules A549 van mostrar que els extractes de PM₁₀ de Manlleu i Bellver, obtinguts en dies amb aquestes condicions, eren els més tòxics, amb valors d'IC₅₀ inferiors a 10 m³ eq. d'aire/mL (Figura 38). Aquests extractes corresponien a les mostres amb una quantitat més elevada d'OA, especialment a aquelles amb puntuacions més altes del component de crema de biomassa.

El perfil químic del component de crema de biomassa es definia per càrregues molt altes de PAHs i quinones, amb contribucions del 75 % i 80 % de les càrregues totals d'aquests compostos, respectivament (Figura 39). Aquesta concentració elevada de compostos derivats de la crema suggereix que els constituents d'aquesta font podrien ser els principals responsables de la mort cel·lular observada. Considerant els nivells d'aquests compostos (PAH, quinones i levoglucosà) en les mostres i l'efecte observat sobre la viabilitat cel·lular, es poden estimar efectes similars als observats en altres mostres presentades en altres articles d'aquest treball

(Figura 35). S'esperarien efectes adversos similars en mostres recollides a l'hivern a Vic i el Vallès, particularment quan s'observen patrons d'estancament d'aire similars als observats en les mostres que presenten toxicitats tan elevades. Aquests nivells alts de traçadors de crema de biomassa també s'han observat en molts altres estudis de la composició orgànica de l'aerosol fets arreu del món on es destaca l'impacte d'aquesta combustió en la qualitat de l'aire i que suposarien una exposició perjudicial per un percentatge important de la població (Fourtziou et al., 2017; Massimi et al., 2020; Pérez Pastor et al., 2020; Ribeiro et al., 2020; Wan et al., 2019).

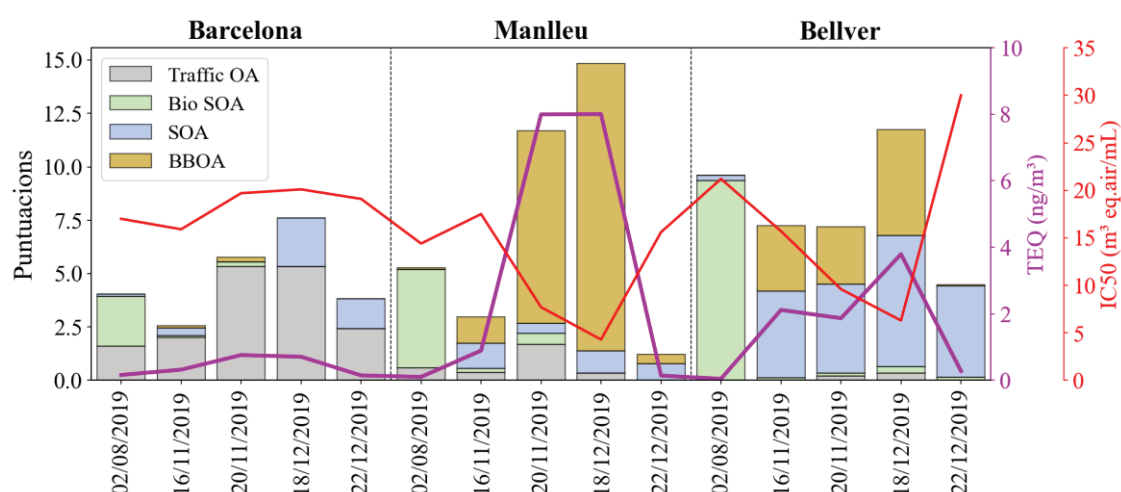


Figura 38. Puntuacions de la descomposició per MCR a les mostres de Barcelona, Manlleu, Bellver. També es mostra la TEQ i l'IC50 de cada mostra.

També és important destacar que, en la majoria d'estudis presentats en aquest treball on s'ha realitzat aportacions de fonts, la presència més elevada de PAHs correspon a la font de crema de biomassa, superant les fonts de trànsit (ARTICLES 2 i 4). Aquest resultat reforça la idea descrita a l'ARTICLE 2, que associa els efectes adversos més destacats a l'exposició al fum generat per aquesta crema, en comparació amb els entorns més afectats pel trànsit motoritzat.

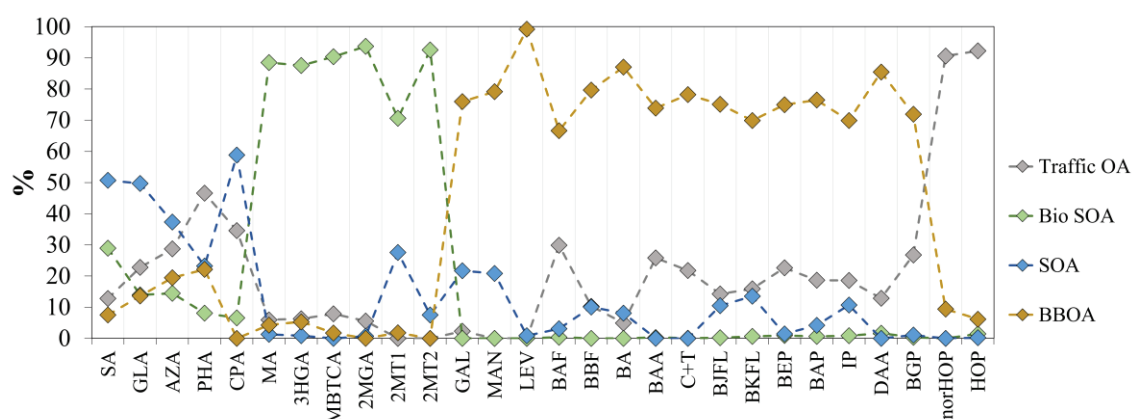


Figura 39. Percentatges de càrregues (MCR-ALS) de cada compost present als diferents components.

El TEQ, calculat a partir de les concentracions de PAHs, mostra una anticorrelació amb l'IC50 ($R^2 = 0.6$, Figura 38) essent una bona aproximació a la toxicitat de les PM_{10} , tot i que òbviament no tota la toxicitat ve explicada pels PAHs analitzats. En canvi, la concentració de PM_{10} mesurada a les estacions no reflecteix els efectes adversos observats a les cèl·lules, ja que presenta una correlació molt feble amb l'IC50 ($R^2 = 0.2$, Figura 40). Això demostra que aquest paràmetre no aporta prou informació per prendre decisions i reduir l'impacte de l'aerosol atmosfèric sobre la salut. Actualment, a Catalunya, els avisos preventius per contaminació de partícules es basen únicament en la concentració de PM_{10} i $PM_{2.5}$ sense tenir en compte la composició d'aquests. A més, els avisos s'activen quan se superen els nivells recomanats durant més de 48 hores. Gràcies a nombrosos treballs com el que es presenta aquí, que posen de manifest aquesta deficiència, la normativa europea de qualitat de l'aire publicada a finals del 2024 requereix l'establiment de superemplaçaments de control de qualitat de l'aire on s'hauran d'analitzar diversos traçadors addicionals als PAHs (BAP), com el levoglucosà i el BC.

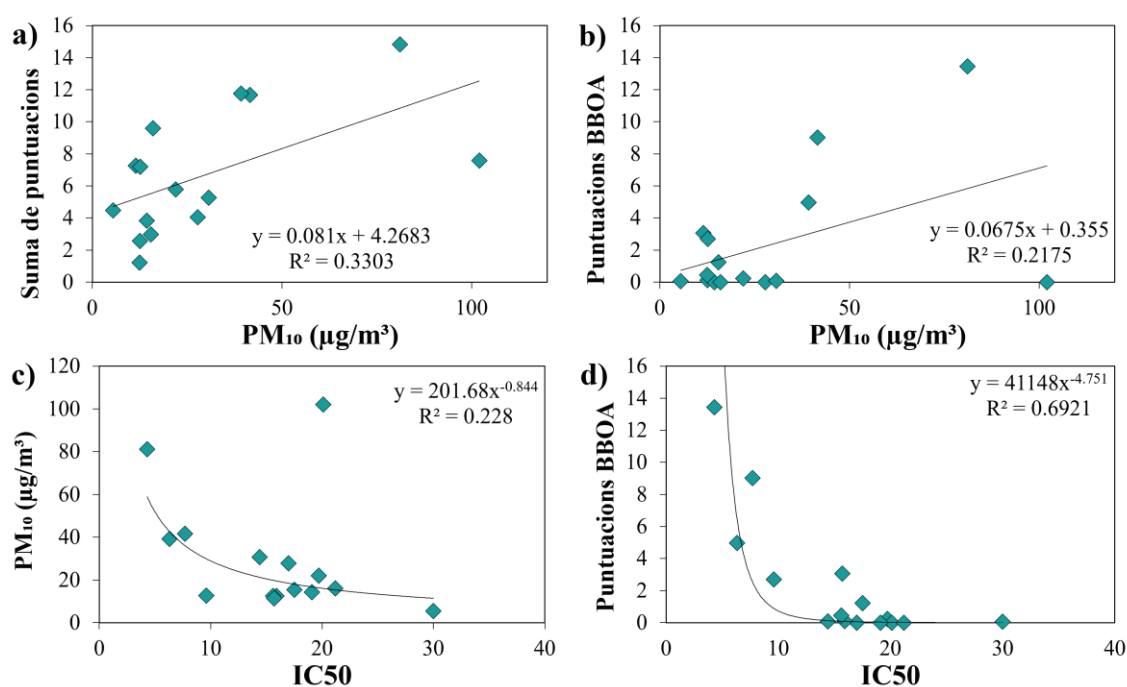


Figura 40. Diferents correlacions entre la suma de puntuacions, les puntuacions de la crema de Biomassa, la concentració de PM_{10} i les IC50 obtingudes.

D'altra banda, la concentració de PM_{10} tampoc no proporciona un bon criteri de la quantitat d'aerosol orgànic en general. En el cas de l'ARTICLE 2, la suma de puntuacions dels components d'OA presenta una correlació molt baixa amb les PM_{10} ($R^2 = 0.3$, Figura 40). De manera similar, la correlació del component de crema de biomassa amb les PM_{10} també és dèbil, fet que ressalta, una vegada més, la necessitat d'analitzar compostos orgànics per identificar aquesta font. En canvi, com s'ha esmentat anteriorment, les puntuacions de la font de BB

mostren una bona correlació amb IC50 ($R^2 = 0.7$, Figura 40), tot mostrant que la combustió de biomassa genera grans quantitats de compostos tòxics que s'hauria d'estudiar encara en més detall per obtenir informació de compostos concrets responsables del dany cel·lular.

A les grans aglomeracions on el trànsit és una de les principals causes de la mala qualitat de l'aire, les regulacions i la substitució de vehicles antics per aquells més nous i més eficients són mesures eficaces per la millora progressiva de la qualitat de l'aire. En canvi, el control de la crema de biomassa és més complicat, especialment degut a les fonts a petita escala, com la calefacció domèstica o la crema de residus vegetals en camps agrícoles. Per controlar aquestes emissions, és necessari regular l'eficiència de la combustió de calderes i estufes amb programes de substitució de llars de foc per calderes més netes. També s'ha de considerar l'anàlisi rutinària de traçadors de crema als llocs més afectats, com l'estació de la XVPCA de Bellver de Cerdanya, que es troba inactiva des de 2024. A més, conèixer el comportament d'aquests aerosols més tòxics sota diferents condicions meteorològiques també és clau per identificar els períodes de major exposició i poder posar sota avís a la població amb efectes més immediats i oferir mesures de mitigació.

També és important destacar que els valors d'IC50 obtinguts a l'estudi de l'ARTICLE 2 corresponen a volums d'aire equivalents rellevants inclús per aquelles mostres que presenten toxicitat menor, aspecte que indica un impacte sobre la salut en tots els casos. Un estudi complementari al de l'ARTICLE 2 publicat a la revista *Toxics* (Villasclaras et al., 2022) va aprofundir en la resposta cel·lular a extractes d'aquestes mateixes mostres observant també efectes perjudicials en les mostres amb menor citotoxicitat. L'estudi va revelar canvis biomoleculars i fenotípics diferents segons la font d'OA. Per exemple, la crema de biomassa es va associar amb una inducció més gran d'estrès oxidatiu (ROS) i citotoxicitat, tot subratllant el paper de molècules vinculades a l'apoptosi. En canvi, la combinació de crema de biomassa amb SOA va suggerir mecanismes toxicològics diferents. Les mostres amb més aerosol orgànic associat al trànsit van provocar un augment de tensioactius, que podria ser un mecanisme de protecció cel·lular per fer front a l'agressió dels contaminants i prevenir lesions alveolars. D'altra banda, les mostres amb una presència més gran de SOA biogènic també van mostrar certa citotoxicitat i inducció d'estrès oxidatiu. Per tant, tot i que els resultats d'aquest estudi també mostren una citotoxicitat més baixa en les mostres urbanes que a les rurals i suburbanes, les urbanes també presenten algunes signatures lipídiques i metabòliques que suggereixen una mort cel·lular incipient.

5.4 Distribució vertical de l'aerosol orgànic

En el marc de les directives europees, s'han proposat estratègies relativament senzilles per mitigar els efectes del POA en zones urbanes, mentre que la reducció de l'impacte del SOA és notablement més complexa a causa de la diversitat de factors que influeixen en la seva formació, transformació i eliminació. A escala global, la formació del SOA està principalment impulsada per VOCs biogènics, tot i que, en entorns urbans, els VOCs antropogènics en poden ser-ne els precursors principals (Hallquist et al., 2009; Kulmala et al., 2004; Tsigaridis & Kanakidou, 2003). Les condicions meteorològiques tenen un paper clau en l'acumulació de POA i en la formació i distribució del SOA. Els episodis més preocupants es donen sota condicions anticiclòniques que afavoreixen les inversions de temperatura, tot inhibint la dispersió vertical dels contaminants i reduint la profunditat de la capa de barreja. Això s'ha posat de manifest en els resultats de l'ARTICLE 2, on les mostres de PM₁₀ amb major toxicitat estaven associades a condicions d'estancament d'aire i capes de barreja més baixes. La formació d'inversions és especialment rellevant a les valls de muntanya, però també afecta moltes zones urbanes i suburbanes (Alfarra et al., 2007; Silcox et al., 2012; Trinh et al., 2019), que poden experimentar exposicions perjudicials a les PM en aquestes condicions (ARTICLE 2). Tanmateix, encara manca molta informació dels processos que tenen lloc dins de la capa de mescla i a les capes residuals per sobre de la inversió. Tot i els estudis existents sobre la composició vertical de l'atmosfera, la informació sobre la distribució vertical de l'aerosol orgànic continua sent molt limitada, sobretot en el referent al SOA.

Els ARTICLES 3, 4 i 5 presentats en aquest treball pretenen abordar els buits de coneixement existents respecte a la distribució de l'OA a la capa baixa de la troposfera en diferents condicions d'estancament i transport, des de diferents perspectives. L'ARTICLE 3 proposa una metodologia de mostreig amb globus captius per caracteritzar a dues alçades la composició de l'aerosol en condicions d'inversió tèrmica i dins de la capa de mescla en mostres de 3 hores. Aquesta metodologia innovadora suposa un repte analític i de treball de camp que ha limitat la disponibilitat de mostres a l'estudi. L'article descriu la distribució dels compostos orgànics marcadors principals en superfície i a aproximadament 400 m d'altura, amb especial èmfasi en l'acumulació i degradació del POA i la presència i formació del SOA. Aquest estudi s'ha dut a terme a una zona suburbana (Vic), a una rural (Mollerussa) i a una industrial (Vallès) durant diferents èpoques de l'any. Aquests emplaçaments s'han escollit tenint en compte els resultats de l'ARTICLE 2 i la possibilitat i viabilitat del mostreig amb globus captius. Davant la impossibilitat de recollir mostres amb globus captius en una zona urbana com Barcelona a causa de la proximitat a zones densament poblades i a l'aeroport, es va realitzar

l'estudi presentat a l'ARTICLE 4 que mostra un enfocament adaptat a aquestes condicions. En aquest, s'hi descriu el comportament de l'OA a diferents alçades de la ciutat de Barcelona fent ús de l'orografia natural del terreny. És a dir, tot comparant la composició de l'aerosol a la ciutat (81 m s.n.m) amb la de l'aerosol a la serra de Collserola (415 m s.n.m.). En aquest estudi, les mostres es van recollir amb captadors d'alt volum en períodes de 12 hores cobrint els períodes diürn i nocturn. En últim lloc, l'ARTICLE 5 descriu el comportament de l'OA en un lloc d'alta muntanya situat a 2500 m que pot ser representatiu de la troposfera lliure i proporcionar informació de l'aerosol regional present en capes altes i el seu estat de transformació. A més, les mostres diürnes i nocturnes i l'orografia del terreny van permetre descriure el transport d'OA pels vessants de les muntanyes. Malauradament, per aquest estudi, només es disposava de mostres estivals.

5.4.1 Efectes de les inversions de temperatura en la distribució vertical de l'aerosol orgànic

La resolució temporal dels sondejos amb globus captiu presentats a l'ARTICLE 3 (durada aproximada de 3 hores) permet caracteritzar l'estat de l'atmosfera captant les variacions diürnes d'aquesta. Els sondejos realitzats es van classificar segons la variació de temperatura potencial entre el terra i el globus en condicions d'inversió tèrmica (INV; estable $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$) i condicions estàndard (STD; inestable $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$). En general, dels 37 sondejos, aquells que es van fer entre la posta i la sortida del sol van ser en condicions d'inversió, mentre que pels diürns, l'atmosfera es trobava en condicions estàndard. En alguns sondejos fets a primera hora del matí o a última hora de la tarda es pot observar el canvi de tendències en les temperatures potencials a les dues alçades, captant el procés de creixement/decreixement de la capa de barreja. Els perfils de temperatura potencial a ambdós nivells es pot consultar en el material suplementari de l'ARTICLE 3. A més, per als sondejos a Mollerussa, es pot veure l'evolució de la temperatura potencial en els primers metres de l'atmosfera a la Figura S3 gràcies a les dades del WindRASS del Servei Meteorològic de Catalunya situat al mateix punt de mostreig. En general, les diferències de temperatura més grans entre el globus i el terra es van observar a les inversions hivernals.

A la Figura 41, es mostren les concentracions de diferents compostos marcadors a terra i al globus enllaçats per parelles del mateix sondeig sota diferents condicions atmosfèriques. Per als PAHs, mPAHs, oxyPAHs, hopans i el levoglucosà, les concentracions a terra són significativament més altes que les del globus en sondejos d'inversió, tant diürns com nocturns. En canvi, en sondejos sota condicions estàndard, les concentracions a les dues alçades només

presenten diferències significatives per al levoglucosà. Això indica una acumulació d'aquests contaminants primaris a les capes més baixes, fet que comporta l'exposició de la població a nivells de contaminació alts sota aquestes condicions d'estabilitat atmosfèrica. En condicions estàndard, la dispersió gràcies al moviment turbulent fa que aquests contaminants es trobin barrejats de manera més homogènia dins de la capa límit. Així i tot, les concentracions en superfície tendeixen a ser majors a causa de la proximitat a les fonts emissores. Pel que fa a l'antraquinona, la tendència no és tan clara ja que només presenta diferències significatives entre alçades durant les inversions nocturnes i es troba en concentracions més altes al globus en molts sondejos. Això s'explica per l'origen tant primari com secundari d'aquest compost.

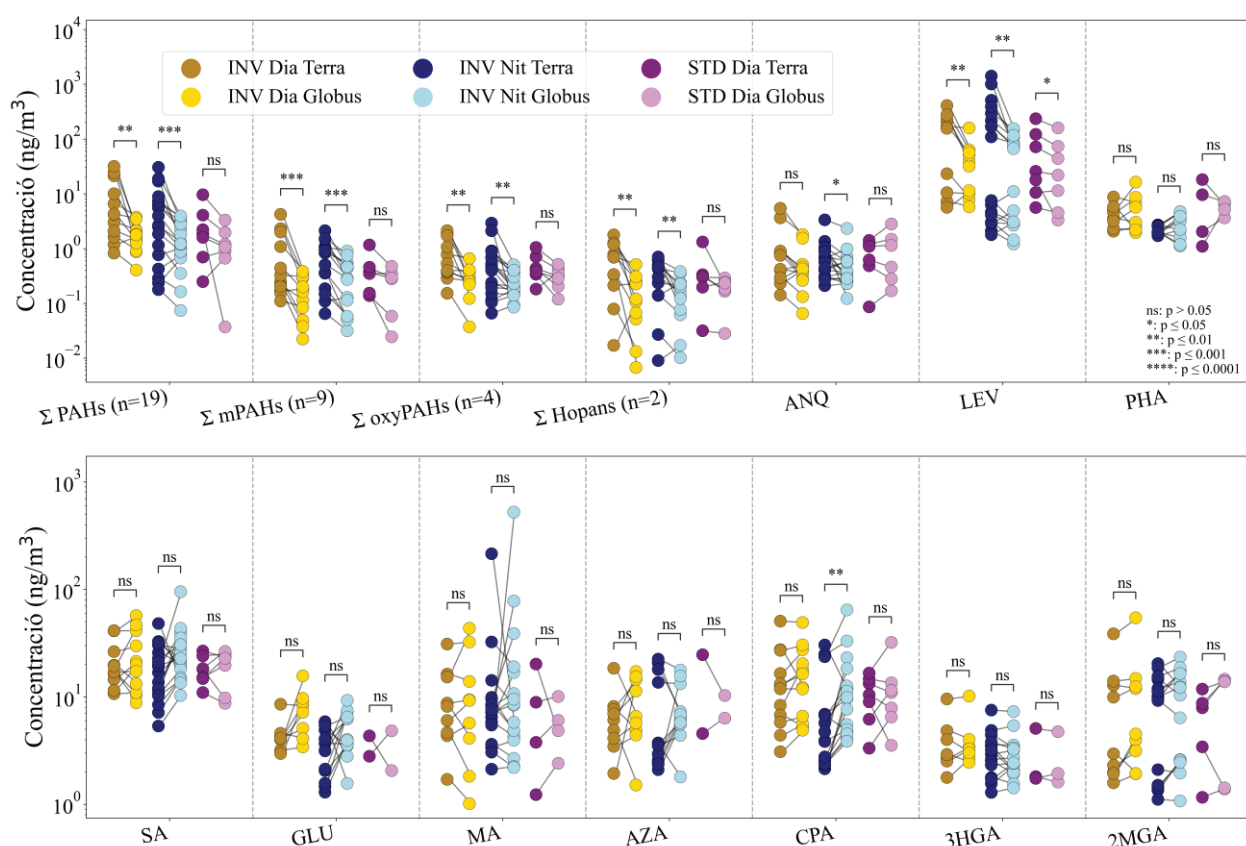


Figura 41. Concentració de diferents compostos marcadors al terra i al globus sota diferents condicions d'estancament: inversió diürna, inversió nocturna i condicions estàndard durant el dia. Les línies uneixen les concentracions al terra i al globus d'un mateix sondeig. Els símbols sobre els claudàtors indiquen la significança del test Wilcoxon per dades per parelles.

En el material suplementari de l'ARTICLE 3 es mostren amb més detall les diferències de concentracions entre alçades en cada campanya de mostreig. En aquestes figures, es pot observar com les diferències més substancials en les concentracions de PAH es van produir durant les campanyes d'hivern al lloc suburbà i industrial. Al lloc suburbà, les concentracions més altes a nivell de terra (i més baixes a nivell de globus) es van enregistrar durant els sondejos realitzats en condicions d'inversió a primera hora del matí (S2 i S5). Aquesta tendència també

es va observar en els mPAH, els traçadors de BB i els hopans, tot mostrant una acumulació de contaminació relacionada amb el trànsit i la crema de biomassa dins de la capa d'inversió. De manera similar, els oxyPAHs i l'ANQ també van seguir aquest patró, probablement degut a reaccions secundàries derivades de la barreja de fonts. En el cas del lloc industrial, les diferències més grans entre els dos nivells també es van enregistrar en condicions de forta inversió a primera hora del matí (I2) i durant els sondejos nocturns del 8 al 9 de març (I4, I5 i I6), amb una diferència notable en les concentracions de PAHs en tots aquests casos. En aquest lloc industrial, els marcadors de crema de biomassa van mostrar gradients més elevats durant la nit, tot mostrant que la combustió de biomassa domèstica era la font principal de PAHs dins de la capa d'inversió nocturna. En canvi, les diferències més destacables en els hopans es van observar durant els sondejos diürns, com en el cas d'I2, d'acord amb la influència del trànsit durant el dia i la poca afectació de l'estabilitat atmosfèrica en les emissions d'aquesta font.

Per l'estudi de Barcelona (ARTICLE 4), les mostres es van recollir durant 12 hores i només en unes poques mostres nocturnes es va observar una temperatura potencial mitjana superior al lloc en alçada (serra de Collserola), criteri necessari per classificar-les com a inversió. Tot i això, la majoria de nits es van formar inversions, encara que només durant unes poques hores. L'anàlisi dels perfils de temperatura, vent i humitat en els dos llocs de mostreig (material suplementari de l'ARTICLE 4) revela un comportament similar durant el dia, però mostra diferències més marcades a la nit, fet que indica la presència de dues masses d'aire diferenciades durant els períodes nocturns. Per aquesta raó i per poder fer una comparació similar amb l'ARTICLE 3, les concentracions representades a la Figura 42 es classifiquen en períodes diürns i nocturns.

Els compostos primaris comentats anteriorment (PAHs, mPAHs, hopans i levoglucosà) mostren diferències significatives entre les dues alçades a les nits amb p-valors inferiors a 0.001. En canvi, en les mostres diürnes només hi ha diferències significatives per als mPAHs i els hopans, compostos més associats al trànsit, mentre que els traçadors de crema de biomassa i els PAHs es troben mesclats dins de la capa de barreja. Aquest comportament dels PAHs, que és més similar als traçadors de crema de biomassa que als de trànsit, es veu reflectit en la descomposició multivariant que es mostra a l'article, que associa la contribució més gran de PAH a la crema de biomassa. Un altre derivat dels PAHs, el 9-nitroantracè, es va trobar clarament més concentrat a la zona urbana, tant de dia com de nit, possiblement degut a l'origen en les fonts de combustió de trànsit. D'altra banda, l'antraquinona presenta diferències durant el dia (més alta a la zona urbana) i la nit (més homogènia entre llocs).

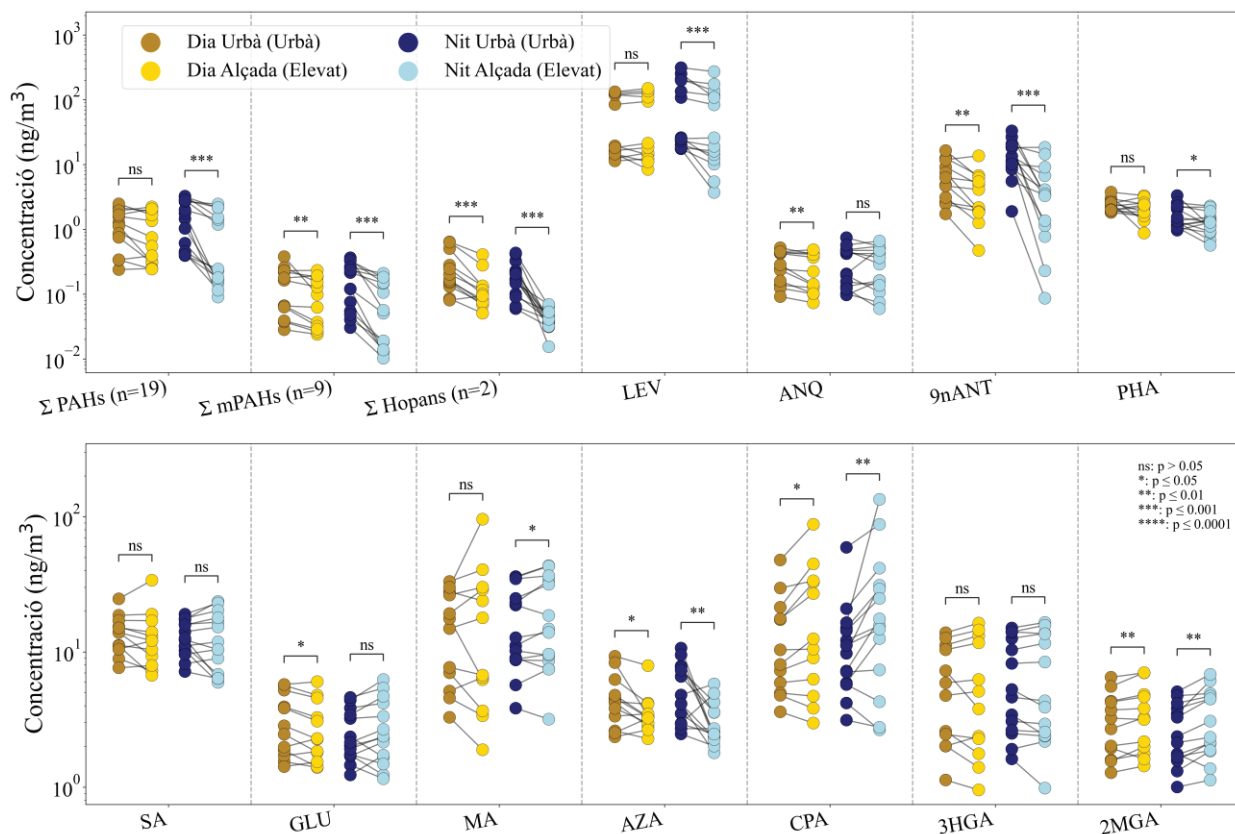


Figura 42. Concentració de diferents compostos marcadors al punt urbà i al punt en alçada de la ciutat de Barcelona durant el dia i durant la nit. Les línies uneixen les concentracions dels dos llocs en un mateix període de mostreig. Els símbols sobre els claudàtors indiquen la significança del test Wilcoxon per dades per parelles.

La distribució de la majoria dels compostos secundaris en les diferents alçades als ARTICLES 3 i 4 és molt més homogènia que pels compostos primaris. De fet, per als sondejos fets amb globus captius, només l'àcid cis-pinònic presenta diferències significatives entre les dues alçades a les inversions nocturnes, essent més concentrat en capes altes (Figura 41). Això pot indicar una acumulació i conservació d'aquest compost pocs centenars de metres sobre la superfície. D'altra banda, altres àcids biogènics com el 3-hidroxiglutaric i el 2-metilglutaric mostren tendències en els dos sentits als diferents sondejos.

Tot i no presentar diferències significatives, compostos com els àcids succínic, glutàric i azelaic presenten concentracions més elevades en alçada en gran part dels sondejos, particularment a la nit (Figura 41). Això suggereix que, en general, aquests compostos tenen una distribució més homogènia a l'atmosfera en comparació amb els contaminants primaris i que, en alguns casos, les seves concentracions són més altes pocs centenars de metres sobre la superfície. Aquest fenomen es podria atribuir a la formació secundària d'aquests compostos en alçada, on els processos d'oxidació s'intensifiquen a causa de l'augment de la radiació solar i la presència d'oxidants com l'O₃ o el radical hidroxil. La barreja d'aquests contaminants amb

profunditats de capa de barreja altes durant les hores de llum del dia, juntament amb taxes de degradació lentes, pot contribuir a aquest comportament. En conseqüència, durant la nit, aquests compostos poden quedar acumulats a la capa residual nocturna.

Per a aquests compostos secundaris, les tendències observades a la ciutat de Barcelona difereixen lleugerament de les descrites en els sondejos amb globus captius. A l'estudi de l'ARTICLE 4, els àcids *cis*-pinònic i màlic, així com els derivats de l'isoprè (2MGA), també es troben en concentracions més elevades al lloc elevat, tant de dia com de nit (Figura 42), que seria compatible amb una acumulació de SOA biogènic sobre la ciutat de Barcelona. En canvi, els àcids dicarboxílics lineals (SA, GLU, AZA) presenten concentracions similars en ambdós llocs o, fins i tot, concentracions significativament més altes a la zona urbana que poden ser degudes a les emissions directes a l'atmosfera urbana.

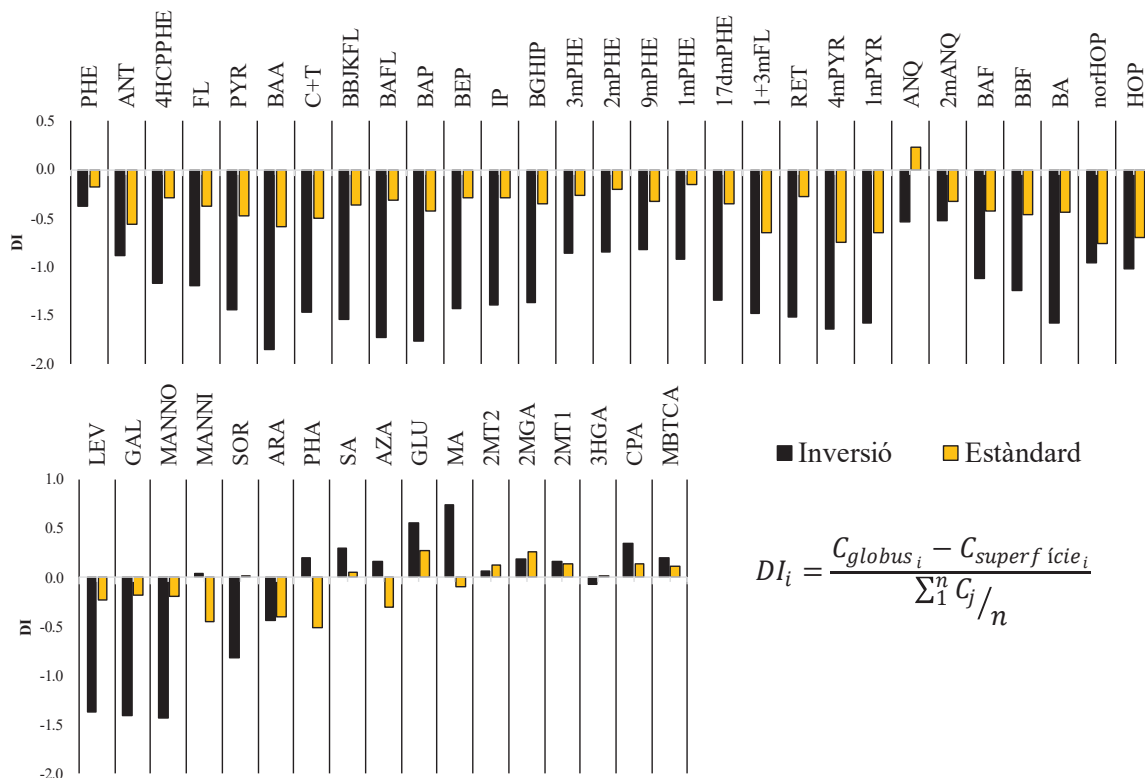
Com a mesura de la diferència entre alçades, s'ha calculat l'índex de disminució (DI) de la concentració en alçada respecte a la de superfície normalitzada per la concentració mitjana. Aquest s'ha calculat per cada parella de mostres preses als mateixos períodes (*i*) amb la següent equació:

$$DI_i = \frac{C_{alçada_i} - C_{superfície_i}}{\sum_1^n C_j / n}$$

on *n* és el número total de mostres per a cada un dels estudis.

Per als PAHs, mPAHs, hopans i traçadors de BB, els DI són negatius tant sota condicions d'inversió com en condicions estàndard, essent molt més negatius en el primer cas. En períodes d'inversió mostrejats amb globus captius, els DI d'aquests compostos oscil·len entre -0.4 i -1.8, mentre que en condicions estàndard ho fan entre -0.2 i -0.8 (Figura 43 a). Això indica que sempre es troben més presents en superfície, a prop de les fonts emissores, però que s'acumulen més durant les inversions, tot creant gradients verticals molt més grans. Aquest comportament també s'observa a Barcelona en períodes diürns i nocturns, tot i que les diferències de DI són menys acusades degut a les possibles fonts locals al lloc elevat (Figura 43 b). D'altra banda, les quinones tenen generalment DI menys negatius durant les inversions i períodes nocturns i les diferències entre els dos casos són menys marcades degut a la contribució de formació secundària.

a) Article 3 (globus)



b) Article 4 (Barcelona)

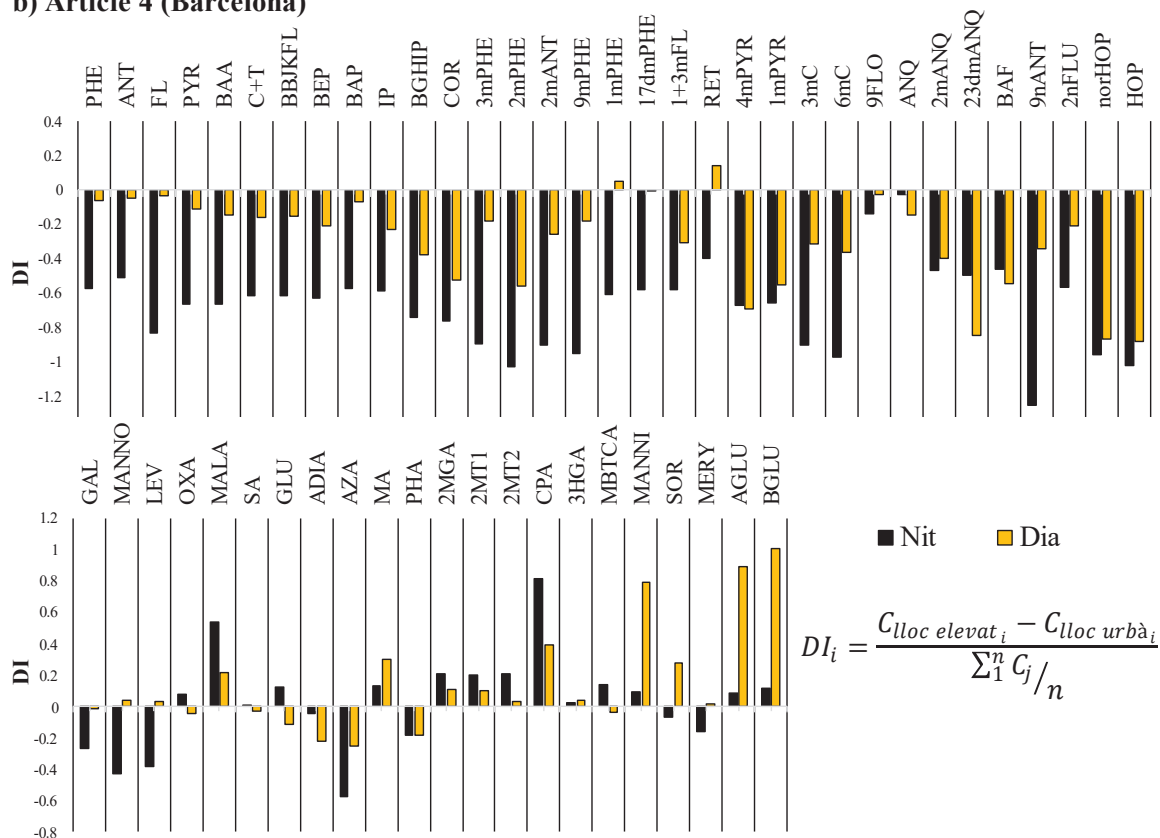


Figura 43. Índex de disminució (DI) mitjà de les concentracions en alçada respecte a la superfície per la majoria dels compostos marcadors estudiats en condicions d'inversió i condicions estàndard de l'atmosfera a l'ARTICLE 3 (a) i durant el dia i la nit a l'ARTICLE 4 (b).

En el cas específic dels compostos relacionats amb la crema de biomassa, els DI més negatius observats amb els sondejos amb globus captius que els observats a la ciutat de Barcelona poden ser deguts a la proximitat a les fonts de crema. Els llocs d'estudi de l'ARTICLE 3 (Vic, Mollerussa i Vallès) es troben a àrees amb un gras ús de llars de foc domèstiques, calderes i crema de residus vegetals dels camps. En canvi, l'emissió directa de fum de crema a la ciutat de Barcelona és menor i part del BBOA que hi arriba té un origen regional (Alier et al., 2013). El fet que aquest aerosol es trobi acumulat a capes baixes a la nit a Barcelona suggereix que el transport regional seria dominant en capes baixes amb les brises nocturnes que bufen de terra cap a mar i transporten aquests aerosols de les valls dels rius Llobregat i Besos cap a la ciutat de Barcelona. També indica una contribució local que, tot i que els nivells són relativament baixos respecte a llocs característics de crema, no es pot descartar ja que es troba en una zona poblada.

Pel que fa als compostos secundaris, tal com s'ha descrit anteriorment, la majoria de DCA presenten DI positius, indicant una major presència en alçada. Tot i així, aquests gradients no són tan marcats com els dels compostos primaris en termes absoluts, amb una mitjana de DI compresa entre 0.2 i 0.7 en condicions d'inversió. A la ciutat de Barcelona, el comportament d'aquests DCA no és tan clar. En canvi, els DI del SOA biogènic són positius en gairebé tots els casos en ambdós estudis. A més, cal destacar que els compostos més associats als sòls (mannitol, sorbitol i glucoses) presenten DI molt positius durant el dia a Barcelona, probablement a causa de la influència de la serra de Collserola en el lloc de mostreig en alçada.

5.4.2 Efectes de les inversions sobre els aerosols en superfície

Per avaluar l'impacte de les inversions de temperatura i la variació estacional en l'exposició humana a les PM, s'han examinat les variacions de les concentracions en superfície en funció de la temperatura en superfície i la diferència de temperatura potencial vertical ($\Delta\theta = \theta_{\text{globus}} - \theta_{\text{superfície}}$) per a tots els sondejos fets amb globus captius (Figura 44). Pel que fa als compostos de crema com el benzo[a]pirè i el levoglucosà, s'observa una tendència clara on temperatures més baixes i inversions de temperatura més fortes porten a concentracions més altes al nivell del sòl. Per tant, aquests compostos tendeixen a acumular-se dins de la capa d'inversió durant els períodes freds, però no suposen una amenaça en inversions fortes dels períodes més càlids. La tendència del norhopà (trànsit) és menys pronunciada, ja que és un compost més associat a les hores de major intensitat de trànsit durant el dia i, per tant, no està del tot condicionat per les inversions de temperatura nocturnes.

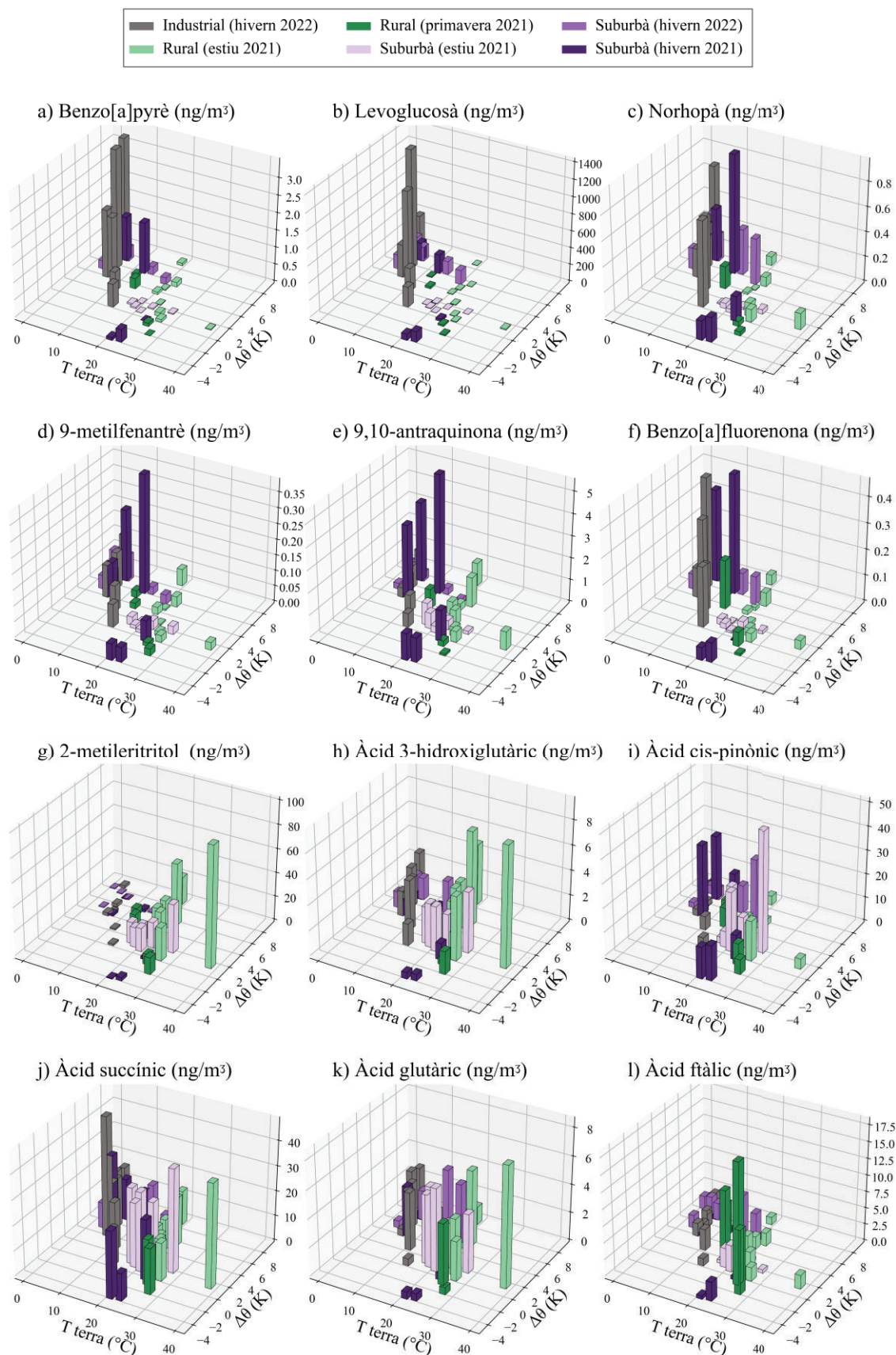


Figura 44. Concentracions al terra d'alguns compostos marcadors en funció de la temperatura en superfície i el gradient de temperatura potencial vertical ($\Delta\theta = \theta_{\text{globus}} - \theta_{\text{terra}}$) per cada sondeig de l'ARTICLE 3.

El 9-metilfenantrè no mostra una relació clara amb la temperatura en superfície o la diferència de temperatura potencial vertical, però presenta les concentracions més elevades al lloc suburbà i industrial a l'hivern. D'altra banda, ANQ domina clarament en la campanya suburbana d'hivern el 2021 i no mostra relacions clares amb les inversions de temperatura en altres campanyes de mostreig. Això suggereix una contribució relativament significativa dels processos de formació secundària respecte a les emissions directes d'aquest compost. En canvi, la benzo[a]fluorenona, l'altra quinona que es mostra a la Figura 44, es troba a nivells més alts a les fortes inversions hivernals, tot indicant que s'emet dins de la capa estable d'inversió durant els processos de crema de biomassa.

Pel que fa al SOA biogènic, el 2MT2 i el 3HGA presenten correlacions positives amb la temperatura en superfície independentment de l'estabilitat de l'atmosfera. En canvi, el CPA és més alt al lloc suburbà en totes les campanyes de mostreig, fet que indica una dependència més gran de l'entorn. Alguns dels àcids dicarboxílics, com el SA i el GLU, estan presents a nivells similars en totes les campanyes a tot el marge de temperatures superficials i les inversions de temperatura no semblen afectar la seva concentració en superfície. En canvi, l'àcid ftàlic és més alt al mostreig de primavera al lloc rural, possiblement degut a l'oxidació del naftalè emès pels vehicles agrícoles.

5.4.3 Oxidació i transport de l'aerosol orgànic

El mostreig i anàlisi de l'aerosol orgànic a dues alçades també ha permès estudiar els graus d'oxidació de l'aerosol en els primers centenars de metres sobre la superfície. A l'ARTICLE 3 s'hi discuteixen els diferents valors de relacions entre compostos en superfície i a l'alçada del globus. Aquestes inclouen relacions entre SOA i precursors tant de compostos en fase particulada com d'alguns precursors volàtils estudiats dins del marc del projecte. A més, també es discuteixen relacions entre compostos en fase particulada que no són estrictament compost secundari respecte al precursor, però són indicatius del grau d'oxidació o d'altres processos atmosfèrics. De forma més detallada i per a cada sondeig, algunes d'aquestes relacions entre compostos en fase particulada es mostren a la Figura 45, separant per campanya de mostreig. Per completar aquesta informació a la ciutat de Barcelona, aquestes mateixes relacions es mostren per les dades de l'ARTICLE 4 a la Figura 46, separant períodes diürns i nocturns segons la disponibilitat de dades.

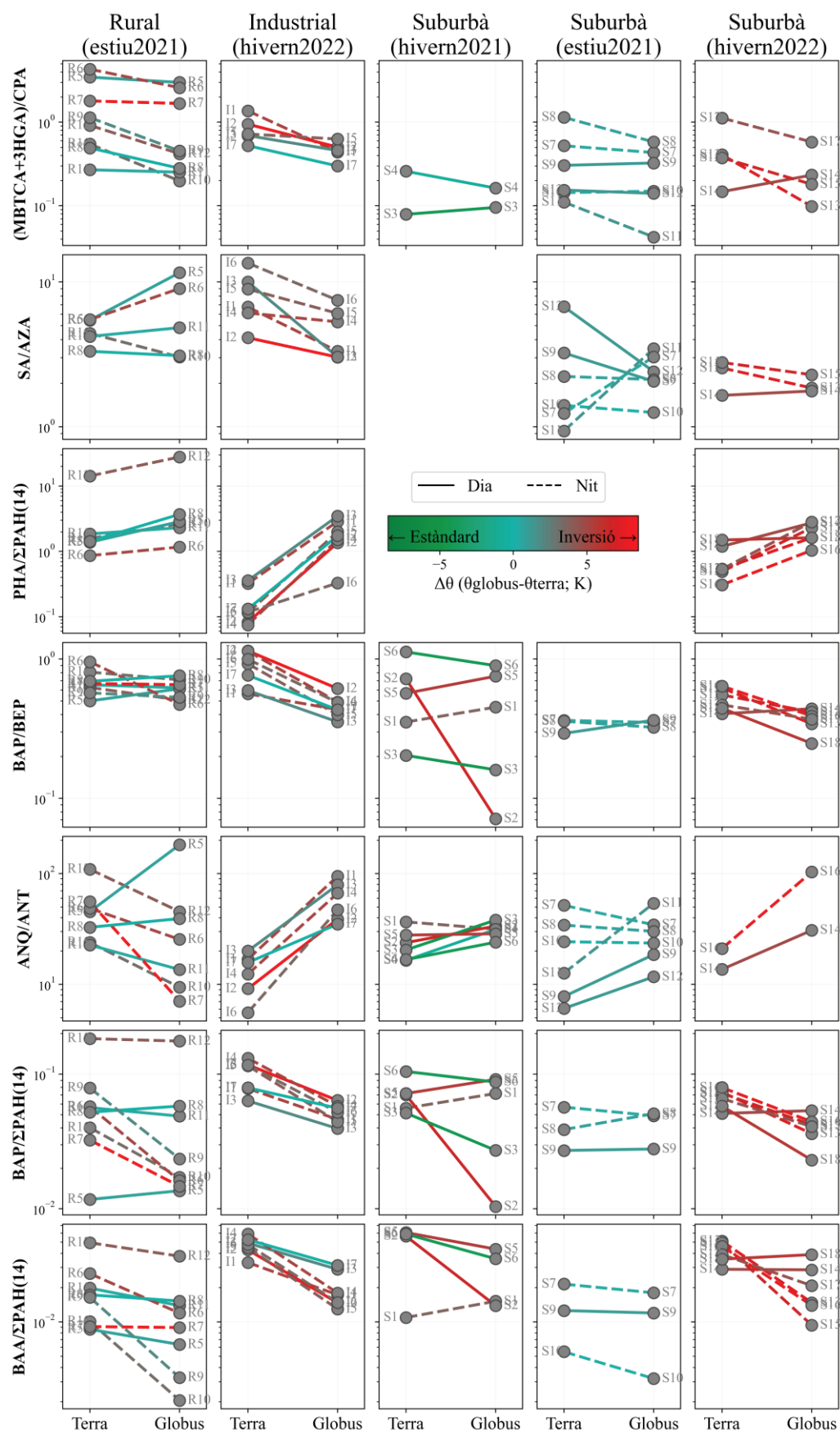


Figura 45. Relacions entre alguns compostos en fase particulada a terra i en alçada al llarg de les diferents campanyes de mostreig. La línia que uneix la parella de dades de cada mostreig està acolorida segons la diferència de temperatura potencial entre les dues alçades. Cal destacar que només es mostren els sondejors on cap dels valors es troba per sota del límit de detecció.

La relació de SOA de l'isoprè respecte a l'isoprè suggereix que tant de nit com en alçada hi ha una oxidació més gran de l'isoprè i conservació dels seus productes secundaris. De manera similar, generalment, s'observen relacions més grans de SOA de l' α -pinè (CPA, MBTCA i 3HGA) respecte a l' α -pinè en alçada que en superfície, sobretot en períodes d'inversió nocturns. A més, si analitzem la relació dels productes de segona generació respecte al de primera ((MBTCA+3HGA)/CPA), veiem que és més baixa en alçada en gairebé tots els sondejors (Figura 45), particularment de nit, i s'observa la mateixa tendència a Barcelona (Figura 46). Això suggereix una degradació de l' α -pinè i del CPA en superfície i una conservació del CPA en alçada, fet que concorda amb estudis previs que descriuen aquesta degradació del CPA en zones urbanes respecte a les suburbanes (Alier et al., 2013).

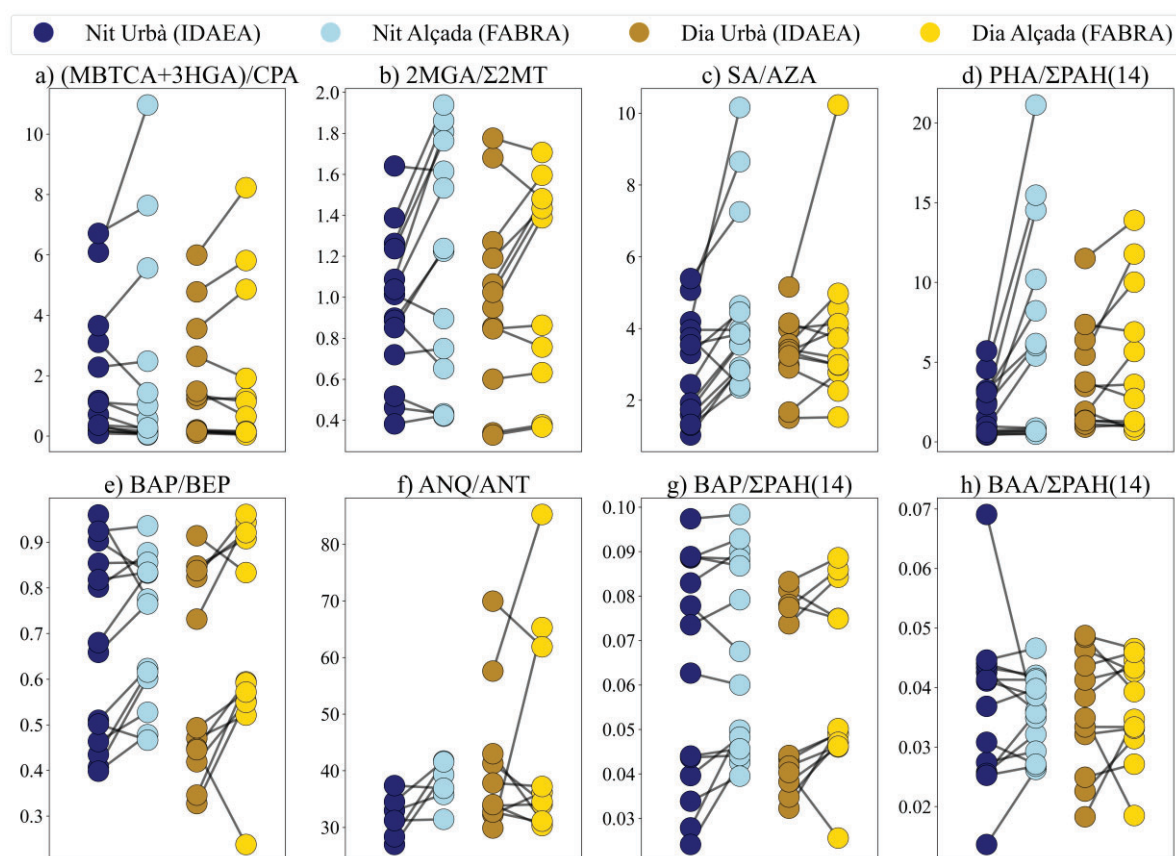


Figura 46. Relacions entre alguns compostos en fase particulada a terra i al lloc en alçada per a les dades de l'ARTICLE 4 (Barcelona). Cal destacar que només es mostren els sondejors on cap dels valors dels compostos implicats a la relació es troba per sota del límit de detecció.

Pel que fa els àcids dicarboxílics, l'àcid succínic és reconegut com a producte de degradació dels DCA de cadena més llarga, mentre que l'AZA s'associa amb l'oxidació d'àcids grassos insaturats, com l'ozonòlisi de l'àcid oleic (Kawamura & Sakaguchi, 1999; Moise & Rudich, 2002; L. M. Yang et al., 2008). Per tant, la relació SA/AZA pot servir com a indicador de l'envelliment d'aerosols, tot i que aquests estudis no permeten treure conclusions clares del

conjunt de les campanyes. En alguns casos, com en el lloc industrial a la campanya d'hivern, la relació és més alta en superfície, fet que pot indicar una degradació més gran. En canvi, a Barcelona, la relació SA/AZA és significativament més alt en alçada per a les mostres nocturnes (Figura 46), fet que implicaria una major degradació a cadenes més petites a la capa residual nocturna sobre Barcelona.

Pel que fa als compostos associats a la combustió, s'han estudiat diverses relacions que poden indicar una degradació dels PAHs. A l'ARTICLE 3 s'usa la concentració del naftalè en fase gas per a calcular la relació amb l'àcid ftàlic, un dels seus productes de degradació. Aquesta suggereix una ràpida formació de SOA antropogènic a partir dels PAHs volàtils uns centenars de metres sobre la superfície, fins i tot en absència de radiació solar i en condicions de barreja atmosfèrica. Aquesta relació PHA/NAP proporciona la mateixa informació que la relació de PHA respecte al total de PAH en fase particulada, essent un indicatiu de l'oxidació dels PAHs. En aquesta discussió s'usa aquesta última relació per comparar amb les dades dels ARTICLES 3 i 4. Aquesta relació ($\text{PHA/PAH}(n = 14)$), presenta valors més elevats en alçada per a tots els sondejos d'hivern (Figura 45), tal com s'ha vist amb la relació del naftalè descrita al text publicat. S'observa la mateixa tendència a la ciutat de Barcelona (Figura 46), essent la diferència entre alçades més acusada al període càlid, possiblement degut a la concentració més elevada d'ozó en alçada.

Respecte a la relació entre l'antraquinona i l'antracè també s'observa un comportament similar. Gairebé a tots els sondejos a l'hivern, la relació ANQ/ANT és més elevada en alçada, independentment de l'estat de l'atmosfera, tot indicant que l'aerosol és més envellit en alçada. En canvi, al lloc rural a l'estiu hi veiem una tendència oposada, particularment a les inversions nocturnes, que sembla indicar una font local d'antraquinona o un mecanisme d'oxidació dominant en superfície. A Barcelona, les diferències entre alçades tampoc són significatives, però la relació ANQ/ANT és més alta al lloc elevat en nombroses ocasions.

Generalment, els PAHs en fase particulada degraden més lentament que els PAHs volàtils a causa de l'efecte protector de les partícules (Esteve et al., 2006). Tot i això, compostos com el benzo[a]pirè i el benzo[a]antracè degraden més ràpidament que altres PAHs (Butler & Crossley, 1981). La seva relació amb la concentració total de PAH pot indicar el grau d'envelliment de l'aerosol, tot i les variacions d'aquestes relacions degudes al tipus de font d'emissió (Galarneau, 2008). Com a tendència general, les relacions entre el BAP i la suma de PAH en els sondejos amb globus captius van ser més baixes al globus, indicant una degradació més gran dels PAHs en alçada. Aquest comportament és molt clar al lloc industrial i suburbà

als mostrejos de l'hivern al 2022. Les relacions BAA/ Σ PAH mostren tendències molt similars, però la degradació en alçada a l'hivern és més marcada per als sondejos de nit sota fortes inversions de temperatura (Figura 45). En canvi, a la ciutat de Barcelona, la relació BAP/ Σ PAH és significativament més baixa al nivell urbà a les mostres nocturnes, fet que indicaria una major degradació del BAP a la zona habitada, particularment a la nit. Això concorda amb l'acció oxidant del NO₂, ja que el benzo[a]pirè és un dels PAHs més reactius amb aquest gas i, durant el dia, el radical OH reacciona de manera similar amb tots els PAHs (Esteve et al., 2006).

En resum, tant les diferències de concentracions com de relacions entre alçades indiquen una degradació de compostos volàtils i aerosols en alçada, tant biogènics com antropogènics. En aquest treball es proposen hipòtesis sobre les diverses causes principals per aquest comportament. Una és la foto-oxidació més gran a la qual s'exposen les capes més altes, que provocaria un envelliment de l'aerosol en alçada durant el dia que quedaria acumulat durant la nit. D'altra banda, l'acumulació d'ozó en alçada també pot facilitar l'oxidació dels aerosols. A l'ARTICLE 4 i a nombrosos estudis anteriors a la regió (Dall'Osto et al., 2013; Jaén et al., 2021) s'hi descriuen comportaments diferents de l'evolució diària de l'ozó en superfície i en alçada. A la zona urbana de Barcelona, la variació diürna mostra un patró típic amb mínims durant l'hora punta del matí (màxim d'NO₂) i màxims a la tarda. En canvi, en alçada, la concentració d'ozó es manté gairebé constant durant tot el dia. En el cas particular dels sondejos fets amb globus captius, s'ha observat una concentració d'O₃ més gran en alçada a gairebé tots els sondejos (ARTICLE 3), fet que explicaria l'aerosol oxidat observat en alçada. Així i tot, en alguns casos de l'estudi de la ciutat de Barcelona també s'observa una oxidació més gran en superfície que pot ser deguda als nivells elevats d'NO₂ del trànsit que poden arribar a crear una atmosfera més oxidant que en alçada. De fet, cal destacar que, a l'ARTICLE 4, les fonts de trànsit descrites per la descomposició multivariant, que són predominants a la zona urbana, tenen contribucions notables de compostos secundaris com les quinones, els àcids dicarboxílics i els derivats nitro dels PAHs, aspecte que suggereix una oxidació ràpida dels compostos primaris dins de l'atmosfera urbana de la ciutat.

D'altra banda, també pot ser que una part de l'aerosol secundari mesurat en alçada tingui un origen regional o de transport de mitja i llarga distància. Compostos secundaris com els DCA poden formar-se i transformar-se durant el transport de les masses d'aire, fins i tot per l'atmosfera marina (Kawamura & Bikina, 2016; Zhong et al., 2022), procés que pot estar associat al transport d'ozó, en especial a la conca mediterrània (Kalabokas Pavlosand Zanis, 2023). És difícil distingir entre la contribució d'oxidació local i de SOA regional en aquestes alçades ja que, encara que es generin noves partícules localment, les concentracions mesurades

poden estar influïdes pel transport regional que arriba al lloc de mostreig. A més, les partícules formades localment poden acabar integrant-se en masses d'aire regionals i transportar-se lluny del seu punt de formació. Per aquesta raó, s'ha atribuït la classificació de SOA regional a aquest aerosol secundari recollit a capes altes sobretot quan s'ha identificat en masses d'aire que es troben desacobrades de la massa d'aire en superfície. Aquesta contribució s'ha identificat en 4 dels articles presentats en aquest treball. En els mostrejos amb globus captius (ARTICLE 3), s'evidencia en la concentració més gran de compostos secundaris en alçada, en particular dels àcids dicarboxílics i del SOA biogènic durant les inversions nocturnes. A la ciutat de Barcelona (ARTICLE 4), el SOA regional és un dels components de la descomposició bilineal de la base de dades i comparteix moltes característiques amb l'observat amb els sondejos. Aquest component (el segon per ordre de variància explicada) té una gran contribució dels DCA i del SOA biogènic i és més abundant en alçada durant els períodes nocturns. A més, és més present a les mostres que corresponen a masses d'aire d'origen local-mediterrani i continentals, fet que confirma una contribució regional. També es va identificar un component de SOA regional a l'estudi fet a Sierra Nevada (ARTICLE 5) amb una composició molt similar a l'anterior. En aquest cas, la base de dades també incloïa compostos inorgànics i cal destacar la contribució d'altres aerosols secundaris inorgànics com SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ en aquest component regional. Aquest component també s'associa a masses d'aire locals en aquest estudi, però, en general, és més abundant durant el dia, fet que podria estar associat a la formació de partícules noves (Casquero-Vera et al., 2020). En últim lloc, a l'ARTICLE 2 també s'hi va identificar un component de SOA de composició similar que representava el 47 % del OA analitzat al lloc rural de fons (Bellver). Aquest component estava present a les mostres que presentaven major toxicitat juntament amb el BBOA, però, tot i que diversos estudis indiquen la toxicitat d'aquest aerosol secundari (Chowdhury et al., 2018; Fushimi et al., 2021), la relació no era evident en aquest cas.

A l'ARTICLE 4 s'ha pogut relacionar els components secundaris (regional i fresc) amb algunes variables meteorològiques per esbrinar els mecanismes de formació més probables. El component de SOA fresc, principalment format per l'àcid cis-pinònic, està anticorrelacionat amb la humitat relativa i s'associa a esdeveniments de nova formació de partícules sobre l'atmosfera urbana (Brines et al., 2019). En canvi, el component de SOA regional presenta correlacions positives amb la humitat relativa, fet que suggereix una formació dels compostos oxidats en fase aquosa. Aquesta diferència entre els dos tipus de SOA no s'ha identificat als ARTICLES 2 i 5, ja que no s'han pogut separar aquests dos components.

El transport a mitja i llarga distància, així com els processos d'oxidació associats, s'han descrit amb més detall a l'ARTICLE 5. En aquesta publicació, l'estació de mostreig, situada a 2500 msnm a la serralada de Sierra Nevada, actua com un punt receptor per al transport d'aerosols i, en determinades condicions, pot representar les característiques de la troposfera lliure al sud-est d'Europa. A part de la contribució de SOA regional que s'ha comentat anteriorment, es van identificar contribucions de zones urbanes properes i de regions fora del territori espanyol. La contribució de pols Sahariana va comportar uns nivells de PM₁₀ més elevats durant una intrusió de sis dies de duració confirmada amb les retro-trajectòries i imatges de satèl·lit. La composició de les PM en aquest cas va estar dominada pel material inorgànic, sobretot per elements característics de l'escorça terrestre, però també tenia contribucions rellevants de SIA i SOA. La presència d'aquest aerosol secundari indica una oxidació durant el transport o bé una barreja amb el SOA regional en capes altes.

D'altra banda, el transport mitjançant les brises de muntanya es va fer evident per la composició i comportament del component *Valley PM*. Aquest aerosol contenia traçadors de trànsit com els hopans i diversos metalls que indicaven un origen en el trànsit rodat. El seu predomini durant el dia confirmava l'origen a la zona urbana de Granada, situada al peu de la muntanya, ja que els vents anabàtics diürns afavorien el transport ascendent pel vessant de les muntanyes. A més, la presència de compostos secundaris com l'antraquinona també indicaven una transformació dels aerosols durant aquest transport. Un altre cas de transport d'aerosol antropogènic de zones properes va ser el de l'incendi puntual a la zona industrial de Granada que va ocórrer durant la campanya de mostreig. En aquest cas, es va identificar un component amb un perfil de combustió clar a les mostres coincidents amb els períodes de l'incendi, tot indicant que el fum havia arribat fins a les capes més altes, alterant notablement la composició de l'aerosol. Amb aquest també s'hi trobaven barrejats compostos secundaris com l'àcid ftàlic, producte d'oxidació del naftalè. Així doncs, en tots els casos on s'ha identificat el transport d'aerosols, aquests es trobaven parcialment oxidats.

5.4.4 Evolució temporal de les inversions d'hivern

Les concentracions més elevades en superfície de compostos reconegudament tòxics (PAHs i derivats) s'han observat durant les inversions tèrmiques a l'hivern als estudis dels ARTICLES 2, 3 i 4. Per aquesta raó, en aquest apartat de la discussió s'ha volgut descriure el comportament d'aquestes inversions, particularment aquelles mostrejades amb globus captius incloses a l'ARTICLE 3. Aquests sondejos d'hivern cobreixen períodes aproximadament de 3 hores i permeten descriure la seva evolució temporal, sempre que les limitacions del mostratge ho permetin. A la Figura 47 es mostren diferents variables i concentracions de compostos a les

tres campanyes de mostreig d'hivern: dues a la zona suburbana de Vic i una a la zona industrial al Vallès. En el gràfic s'hi mostra l'evolució temporal de la irradiància solar per tal d'explicar com varia la capa límit en funció d'aquesta i es fa servir la temperatura potencial (θ) per classificar els sondejos en condicions estàndard o d'inversió, tal i com s'explica a l'ARTICLE 3. A més, es mostra la concentració de carboni negre (BC) registrat amb el monitor d'exposició personal. Aquestes dades es van excloure de l'article degut a que, per problemes tècnics, no es disposava de dades a tots els sondejos, tal com s'evidencia en alguns buits de la figura. Tot i així, el monitoratge del BC als diferents entorns durant l'hivern aporta informació valuosa, com la relació entre aquest i els PAHs que es descriu a l'ARTICLE 1. En aquest, s'hi observen bones correlacions entre el BC i el BAP tant en la zona rural ($r^2 = 0.95$) com a la suburbana ($r^2 = 0.87$), tot i que aquestes són diferents als dos entorns degut a la influència de les diferents fonts.

En el mostreig d'hivern del 2021 al lloc suburbà es van poder fer sondejos amb diferents condicions d'estabilitat atmosfèrica. El sondeig S1 es va realitzar just després de la posta de sol i la inversió tèrmica s'acabava de formar. En canvi, el mostreig S2 es va fer a primera hora del matí, just abans de que es trenqui aquesta inversió, tal com s'evidencia en el sondeig següent (S3), que ja es va fer sota condicions estàndard. Aquest fet es veu reflectit en les concentracions registrades a les dues alçades d'aquests sondejos. Pel sondeig S1, la concentració a terra de BC i dels altres traçadors de combustió és més gran que al globus, però la diferència és molt més acusada en el sondeig S2. Això indica una acumulació de l'aerosol durant la nit a la capa límit estable nocturna que fa augmentar les concentracions al llarg de les hores. En canvi, al matí, quan la inversió es trenca degut al moviment vertical provocat per l'escalfament del terra amb la radiació solar, la concentració a les dues alçades és baixa i molt similar, fet que indica una barreja i dilució de la contaminació acumulada durant la nit en un volum gran d'aire. Aquesta tendència sembla que es repeteix la nit següent, tot i que no es disposa de dades a la tarda en el moment de formació de la inversió.

Les altres campanyes de mostreigs a l'hivern són una mica més inusuals i no segueixen el mateix patró. A la campanya del 2022 al lloc suburbà, cap dels sondejos es va fer sota condicions estàndard, ni diürnes ni nocturnes. En aquells sondejos fets a les hores de màxima radiació solar (S14 i S18), l'atmosfera també es trobava en condicions estables d'inversió tot i l'escalfament de la superfície. Si observem l'estat atmosfèric a escala sinòptica durant d'aquesta campanya de mostreig (Figura S4), s'observa que l'àrea d'estudi es trobava en una zona d'altres pressions, tant en superfície com en alçada (500 hPa), fet que podria haver provocat una inversió per subsidència a gran escala que limitava els moviments verticals. A més, la radiació solar en aquest cas era de menor intensitat degut al mes de l'any. Per tant, les concentracions dels marcadors orgànics no segueixen el comportament del cas anterior. Aquestes són generalment

més altes al terra, però les diferències entre alçades no són tan acusades i no s'observa una acumulació al llarg de les hores.

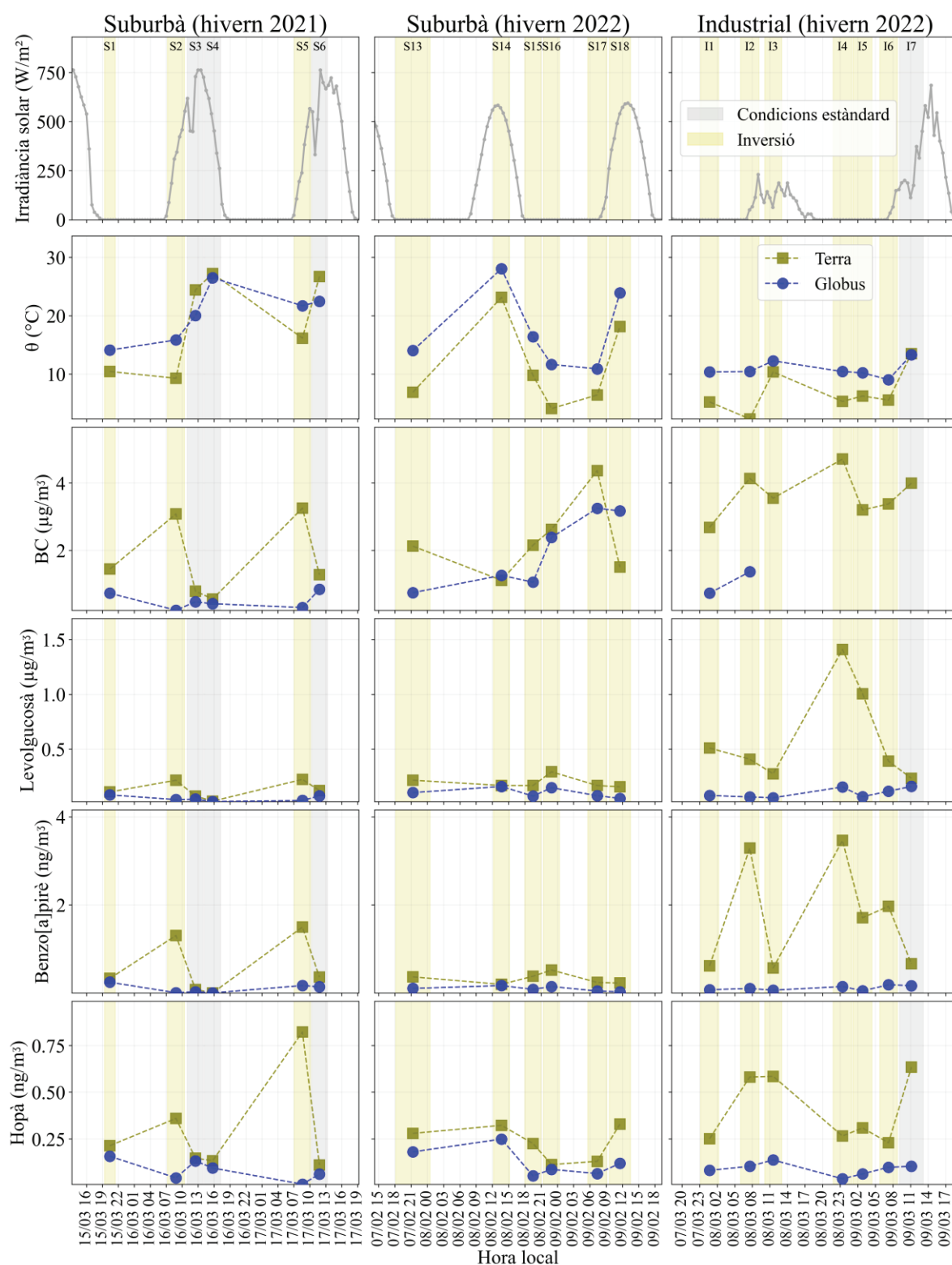


Figura 47. Series temporals de diferents variables i concentracions de compostos estudiats a les campanyes d'hivern fetes amb globus captius. Els sondejos es troben ombrejats segons si es van fer sota condicions d'inversió tèrmica (groc) o condicions estàndard (gris). Les línies discontinues no tenen cap significat, s'han afegit per facilitar la visualització. Les dades d'irradiància solar s'han obtingut de l'estació meteorològica de la XEMA més propera; Gurb[V3] pel suburbà i Paret del Vallès[XG] per l'industrial.

D'altra banda, a la campanya industrial, la nuvolositat i la pluja també van condicionar la formació i ruptura de les inversions (Figura S5), ja que la radiació solar durant el 8 de Març va ser molt baixa i només es va mostrejar sota condicions estàndard al sondeig I7. Malgrat això, les temperatures potencials al sondeig I3 (dia) també eren molt similars a les dues alçades. En aquest cas, es van enregistrar les concentracions més elevades dels traçadors de combustió i de BC, essent sempre més altes al terra que al globus. La concentració de levoglucosà té un màxim a les nits, però la tendència sembla indicar una disminució cap a l'alba, fet que suggereix una emissió durant les primeres hores de la nit i una dilució posterior. Aquest comportament s'explicaria per l'ús de la crema de biomassa domèstica a la tarda i entrada de la nit, que es redueix molt cap a la matinada durant les hores de son. D'altra banda, la concentració dels hopans, era clarament més alta al matí coincidint amb l'hora punta de trànsit.

5.5 Reptes i treball futur

Els estudis presentats en aquest treball aporten un coneixement valuós sobre les fonts i transformacions de l'aerosol orgànic a la troposfera baixa i proposen nous reptes i oportunitats per ampliar el coneixement en aquesta branca de la química atmosfèrica. En aquest apartat es discuteixen els reptes principals que s'han presentat al llarg del treball de la tesi i es proposen estratègies per ampliar i consolidar el coneixement assolit.

Els estudis que inclouen treball de camp i laboratori permeten obtenir dades rellevants en condicions ambientals reals, tot i que també poden comportar alguns reptes logístics i operatius. En aquesta tesi, el mostreig de PM en alçada mitjançant globus captius ha representat una innovació en l'enfocament de la recollida de mostres atmosfèriques. En aquests mostratges, la selecció dels emplaçaments, la tramitació dels permisos per operar dins de l'espai aeri i l'adaptació a condicions meteorològiques canviants, han afectat significativament la planificació i recollida de mostres. Tot i que aquestes condicions han limitat el nombre de mostres, especialment en els sondejos diürns, l'estudi presentat ha obert perspectives noves per a la recerca en entorns complexos.

D'altra banda, l'ús de globus captius per al mostreig en alçada ha estat un repte addicional pel que fa a la selecció dels instruments, ja que les limitacions de pes i espai han requerit una prioritització dels equips usats. Aquesta situació, ha propiciat el desenvolupament d'estratègies analítiques orientades a obtenir la màxima informació de mostres de volum baix, podent analitzar un ampli ventall de compostos orgànics. Tot i això, aquests representen només una fracció petita del total de compostos presents en l'aerosol atmosfèric, fet que ressalta la complexitat i la necessitat de continuar aprofundint en la seva caracterització.

Així doncs, el treball realitzat ha obert perspectives interessants per al desenvolupament de projectes de recerca nous que permetin aprofundir en les qüestions que han emergit al llarg de la tesi. Una línia prometedora seria continuar amb els sondejos amb globus captius, on es podria estudiar la possibilitat d'ampliar el nombre de compostos analitzats mitjançant la recollida de filtres addicionals de PM per a l'estudi de compostos inorgànics o la realització d'assajos de toxicitat. També seria interessant estudiar la possibilitat d'elevat sensors addicionals com ara monitors d'O₃ i d'NO₂. Aquestes adaptacions obren la porta a una caracterització més completa de l'aerosol atmosfèric i poden enriquir de manera significativa el coneixement obtingut. Una altra manera d'aprofundir en el coneixement de la troposfera baixa seria centrar el mostreig amb globus captius en un emplaçament únic amb diverses campanyes de mostreig fetes de manera periòdica al llarg d'un any natural. Aquest plantejament permetria un estudi més exhaustiu de la distribució, composició i l'evolució de l'aerosol orgànic dins de la capa de mescla. Segons els resultats d'aquesta tesi, la plana de Vic i el Vallès ofereixen un gran potencial per dur a terme aquesta investigació.

Paral·lelament, aprofundir en l'estudi combinat de la composició de l'aerosol i la seva toxicitat també es presenta com una via de recerca molt prometedora. En base a la toxicitat observada associada a la crema de biomassa, resulta especialment rellevant ampliar el nombre de compostos relacionats amb aquesta font amb l'objectiu de caracteritzar de manera més precisa aquest tipus d'aerosol i identificar quins compostos són responsables del dany cel·lular observat. Tot i els avenços en tècniques on-line, és fonamental que aquestes anàlisis siguin a nivell molecular. Així mateix, la inclusió d'anàlisis de compostos inorgànics, com ara els metalls pesants, contribuiria a completar la caracterització i aportaria una visió del potencial tòxic de l'aerosol més completa.

Pel que fa a la mida de les partícules, aquest treball s'ha centrat principalment en PM₁₀ i TSP amb l'objectiu d'identificar el màxim nombre de fonts, incloent-hi les dominants en les fraccions més grans. Aquesta elecció s'ha vist condicionada per la impossibilitat tècnica de dur a terme anàlisis moleculars per fraccions en mostres de volum baix. Tanmateix, la caracterització de l'aerosol per mida, combinada amb assajos de toxicitat, podria aportar informació essencial sobre quines fraccions tenen un impacte més gran sobre la salut, ja que la caracterització de la composició per mida és un tema estudiat àmpliament.

La metodologia desenvolupada per a l'anàlisi molecular en mostres de volum baix també obre la porta a la seva aplicació en entorns remots. Per exemple, a estudiar la composició orgànica de l'aerosol en regions prístines, com les zones polars o durant campanyes

oceanogràfiques, per tal d'investigar el transport de llarga distància de l'aerosol orgànic i les transformacions que aquest experimenta durant el transport. Paral·lelament, la metodologia basada en l'extracció d'una petita perforació d'un filtre de volum alt permet processar i analitzar un nombre de mostres gran de manera més ràpida i econòmica. Aquest enfocament pot ser especialment útil per a estacions de monitoratge i vigilància de la qualitat de l'aire, ja que permetria ampliar el nombre de compostos monitorats.

Finalment, una proposta interessant seria fer estudis simultanis a l'estació d'alta muntanya de Sierra Nevada i a la ciutat de Granada, tant en períodes hivernals com estivals. Aquesta comparació entre un entorn elevat a la troposfera mitjana i un entorn urbà dins de la capa de barreja podria aportar coneixement rellevant sobre l'acumulació i transport regional de l'aerosol procedent de la crema de biomassa, així com sobre el seu estat d'oxidació en capes altes de l'atmosfera respecte a la capa de mescla.

CAPÍTOL 6. *Conclusions*



A través de les 5 publicacions, aquest treball ha contribuït a millorar el coneixement sobre la composició orgànica dels aerosols i la seva distribució a la troposfera baixa, així com dels efectes de les condicions meteorològiques en la seva formació i toxicitat. A partir de l'anàlisi de la composició orgànica a nivell molecular de diferents entorns, alçades i condicions atmosfèriques, s'ha pogut establir una base sòlida per comprendre millor les fonts d'emissió, el transport i els processos de transformació de l'aerosol orgànic. A continuació es descriuen les conclusions principals d'aquest treball:

- **L'anàlisi de petites perforacions de filtres de PM ha demostrat ser una metodologia vàlida per a la quantificació de PAHs i compostos polars, tot oferint una bona repetibilitat i una bona correspondència amb l'anàlisi de grans volums.** Aquest mètode de cost baix proporciona als laboratoris d'anàlisi una alternativa eficient que redueix significativament el consum de material, dissolvents, costos, temps i mà d'obra. L'aplicació d'aquesta metodologia facilita l'anàlisi de grans quantitats de mostres en un temps reduït, adaptant-se a les necessitats de grans projectes nacionals i internacionals, on sovint es coordinen diverses tipologies d'anàlisi en una mateixa mostra. A més, permet l'obtenció relativament senzilla de grans bases de dades de compostos orgànics marcadors que es poden fer servir en estudis d'aportacions de fonts de sèries temporals llargues. Tot i que aquesta tècnica pot limitar la detecció i quantificació dels nivells més baixos de contaminants, els equips suggerits en aquest treball són adequats per a la quantificació dels compostos a concentracions rellevants, especialment en mostres procedents de zones on es superen els estàndards de qualitat de l'aire. Aquesta tipologia d'anàlisi ha obert les portes a mostratges dinàmics i poc convencionals.
- **Les concentracions dels contaminants orgànics estudiats al llarg dels diferents estudis que es presenten en aquest treball indiquen que tant les fonts locals com les condicions meteorològiques i estacionals juguen un paper determinant en la composició de l'aerosol orgànic.** En general, els nivells més elevats de PAHs i els seus derivats s'han registrat durant els períodes freds, especialment en condicions d'estabilitat atmosfèrica i en entorns suburbans i rurals. Les concentracions dels marcadors associats a la crema de biomassa (levoglucosà i isòmers) segueixen un patró similar als PAHs amb concentracions de fins $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre que els marcadors del trànsit (hopans) presenten valors més alts en zones industrials i àrees urbanes amb elevat flux de vehicles, però amb menys aportació dels PAHs. D'altra banda, el SOA biogènic (oxidació d'isoprè i α -pinè) és més abundant durant els mesos càlids, tant en entorns rurals com urbans, mentre que els àcids dicarboxílics no mostren tendències clares.

- **L'estudi combinat de la composició i la toxicitat de l'aerosol permet establir la relació entre els efectes adversos de les PM i les seves fonts d'emissió, així com els processos atmosfèrics implicats.** Els resultats d'aquest treball mostren que l'aerosol generat per la crema de biomassa, caracteritzat per concentracions elevades de PAHs i quinones, és el que presenta una menor viabilitat cel·lular, especialment en dies d'estabilitat atmosfèrica en entorns suburbans a la tardor i l'hivern. A més, aquest estudi torna a posar de manifest que la concentració de PM₁₀ no és un indicador suficient per avaluar els efectes adversos de les PM sobre la salut. Per minimitzar el seu impacte, és fonamental conèixer la composició orgànica de l'aerosol i ampliar els estudis mitjançant l'anàlisi de marcadors moleculars d'altres fonts, així com de més compostos potencialment tòxics.
- **La metodologia de mostreig utilitzant globus captius permet estudiar la composició orgànica de les PM a dues alçades a la troposfera baixa.** El mostreig simple i de cost baix proposat permet el mostreig continu en alçada (< 500 m) durant sondejos d'aproximadament 3 hores tot recollint les suficient PM per l'anàlisi de compostos orgànics a nivell molecular. A més, el monitoratge de variables meteorològiques (temperatura i humitat relativa) en superfície i en alçada permet diferenciar l'estabilitat de l'atmosfera en capes baixes.
- **Les concentracions de compostos orgànics a diferents alçades mostren una acumulació de POA a la superfície, especialment durant les inversions tèrmiques nocturnes.** En condicions d'inversió tèrmica (atmosfera estable), els compostos primaris, com els PAHs, metil-PAHs, hopans i el levoglucosà, presenten concentracions significativament més altes a la superfície, especialment a l'hivern. En canvi, en condicions atmosfèriques inestables, els gradients verticals són menys pronunciats. Les diferències observades suggereixen que les emissions de trànsit i crema de biomassa s'acumulen dins la capa estable nocturna en entorns urbans, suburbans i industrials. A més, les concentracions entre les dues alçades poden diferir fins a un ordre de magnitud en els primers centenars de metres de l'atmosfera. En general, les concentracions d'aquests compostos primaris són més altes com més forta sigui la inversió i més baixa sigui la temperatura en superfície.
- **Els compostos secundaris es troben més barrejats a la troposfera baixa i poden presentar concentracions més elevades en alçada.** En el cas de compostos secundaris com alguns PAHs oxigenats, els àcids dicarboxílics o els aerosols orgànics secundaris d'origen biogènic, la distribució entre alçades és més homogènia, amb concentracions sovint més altes en la capa residual nocturna. Aquests compostos poden formar-se durant

el dia per l'acció de la radiació solar o del radical hidroxil, i a la nit per l'ozó en capes altes. Quan l'alçada de la capa de barreja disminueix durant la nit, aquests compostos queden acumulats a la capa residual. Aquest fenomen és especialment notable per a l'àcid cis-pinònic en tots els entorns estudiats, però també s'ha observat en altres compostos secundaris, com l'àcid màlic, l'àcid glutàric, l'àcid succínic o l'àcid 3-hidroxiglutaric. Les inversions de temperatura no provoquen canvis significatius en les concentracions en superfície del SOA, sinó que aquestes es veuen més afectades per la temperatura (estació de l'any) i l'entorn.

- **Les concentracions i les relacions entre compostos a les diferents alçades indiquen una reacció de compostos volàtils i formació d'aerosols en alçada, tant biogènics com antropogènics.** Les diferents relacions entre compostos secundaris i els seus precursors i entre compostos amb diferents taxes de degradació a dues alçades permet establir els diferents graus d'oxidació de l'aerosol a la troposfera baixa. Aquestes suggereixen que: 1) tant de nit com a alçades elevades, es produeix una oxidació més gran de l'isoprè i una conservació dels seus productes secundaris, 2) hi ha una degradació més significativa de l' α -pinè i del CPA a nivell superficial, amb una conservació del CPA a alçades més elevades, i 3) es produeix una ràpida formació de SOA antropogènic a partir dels PAHs volàtils a centenars de metres sobre la superfície, fins i tot en absència de radiació solar i en condicions de barreja atmosfèrica. Tanmateix, a la ciutat de Barcelona, l' NO_2 afavoreix l'oxidació dels PAHs a la zona urbana respecte a les capes d'aire sobre la ciutat.
- **El denominat SOA regional constitueix un component rellevant de l'aerosol a la troposfera baixa.** En els estudis presentats, s'ha detectat una contribució significativa d'àcids dicarboxílics i de SOA d'origen biogènic en alçada, conjuntament amb l'aerosol inorgànic secundari (SIA), quan s'ha mesurat. Aquest tipus d'aerosol s'ha trobat de manera més abundant en alçada en condicions on les masses d'aire es trobaven desacoblades de la superfície i amb un origen proper de la regió de mostreig, fet que podria indicar tant una possible formació local en alçada com una aportació d'origen regional.
- **Tot i la influència de fonts locals, l'estudi de l'aerosol orgànic a llocs d'altitud elevada proporciona informació valuosa del comportament de l'aerosol orgànic a la troposfera baixa.** L'estudi realitzat a Sierra Nevada ha permès identificar fenòmens de transport tant local com regional en aquesta capa atmosfèrica, tot incloent-hi el transport de pols sahariana, que pot provocar increments substancials dels nivells de PM, empitjorar la qualitat de l'aire i produir impactes ecològics. També s'ha observat el transport de contaminació procedent de fonts properes i a mitjana distància, especialment durant el dia,

afavorit per les circulacions d'aire locals generades per la brisa vall-muntanya i l'augment de l'alçada de la capa límit planetària. A més, aquest indret s'ha identificat com a receptor de SOA regional, tot posant de manifest d'aquesta manera el transport efectiu d'aerosol secundari a través de la troposfera baixa. Així i tot, aquest indret no és representatiu de la troposfera lliure en gran part de les ocasions degut a les influències locals i del transport de les brises.

Material Suplementari

Figura S1. Espectres de masses per l'àcid màlic obtinguts amb GC-Orbitrap-MS (a) i GC-MS (c) comparats amb el de la llibreria NIST per aquest compost (b).....	274
Figura S2. Espectres de masses per l'àcid succínic obtinguts amb GC-Orbitrap-MS (a) i GC-MS (c) comparats amb el de la llibreria NIST per aquest compost (b).	275
Figura S3. Perfils verticals de temperatura potencial cada 15 minuts al llarg dels períodes de mostreig a Mollerussa (ARTICLE 3). Dades obtingudes del WindRASS que opera el servei meteorològic de Catalunya (SMC) a pocs metres del lloc de mostreig. La temperatura potencial s'ha calculat utilitzant la formula baromètrica assumint una atmosfera estàndard.	276
Figura S4. Alçada geopotencial a 500 hPa i pressió en superfície del Reanàlisi CFS 0.500° a Europa. Font: www.wetterzentrale.de	277
Figura S5. Dades meteorològiques de l'estació més propera de la XEMA als mostrejos d'hivern de l'ARTICLE 3; Gurb[V3] pel suburbà i Parets del Vallès[XG] per l'industrial.....	278

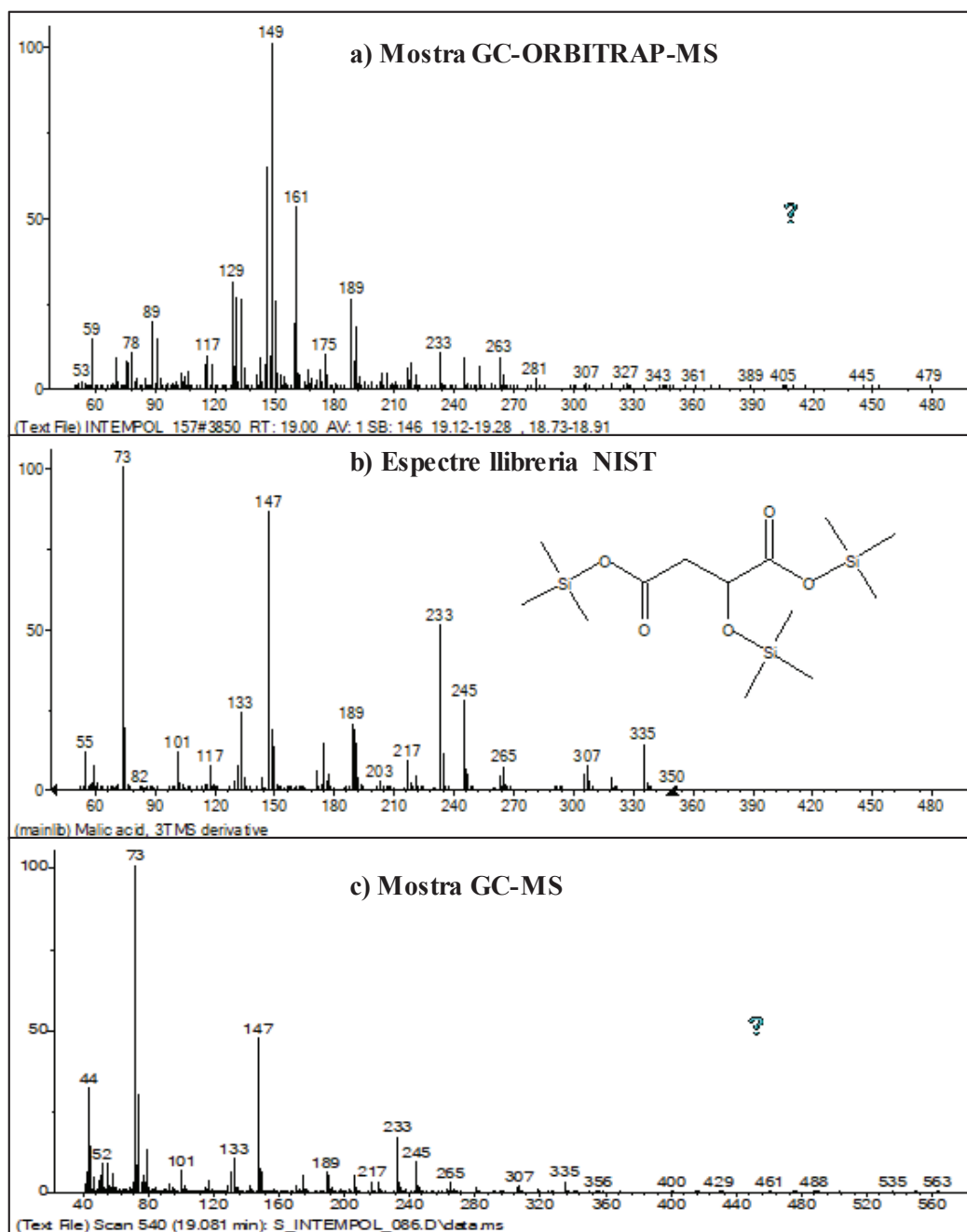


Figura S1. Espectres de masses per l'àcid màlic obtinguts amb GC-Orbitrap-MS (a) i GC-MS (c) comparats amb el de la llibreria NIST per aquest compost (b).

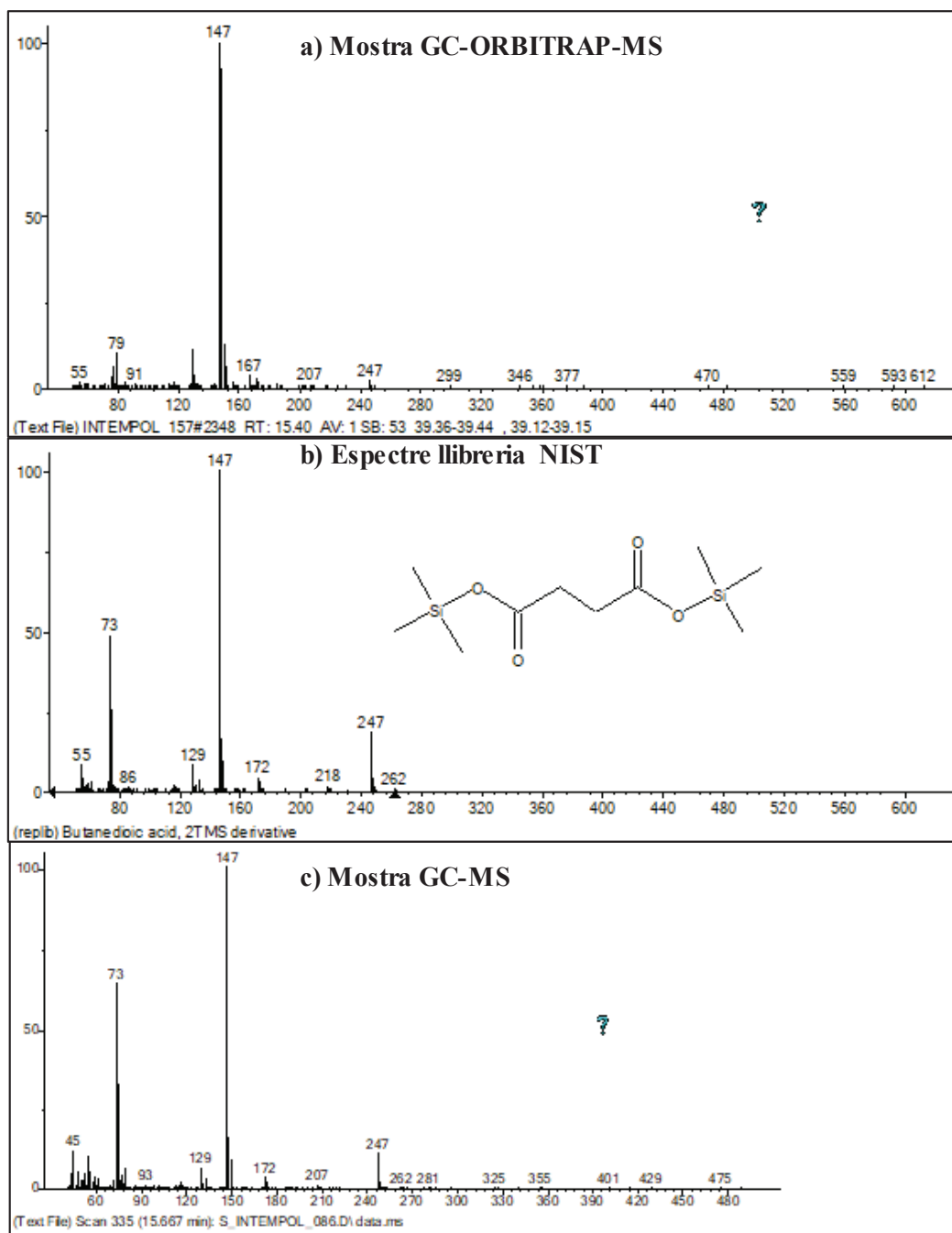


Figura S2. Espectres de masses per l'àcid succínic obtinguts amb GC-Orbitrap-MS (a) i GC-MS (c) comparats amb el de la llibreria NIST per aquest compost (b).

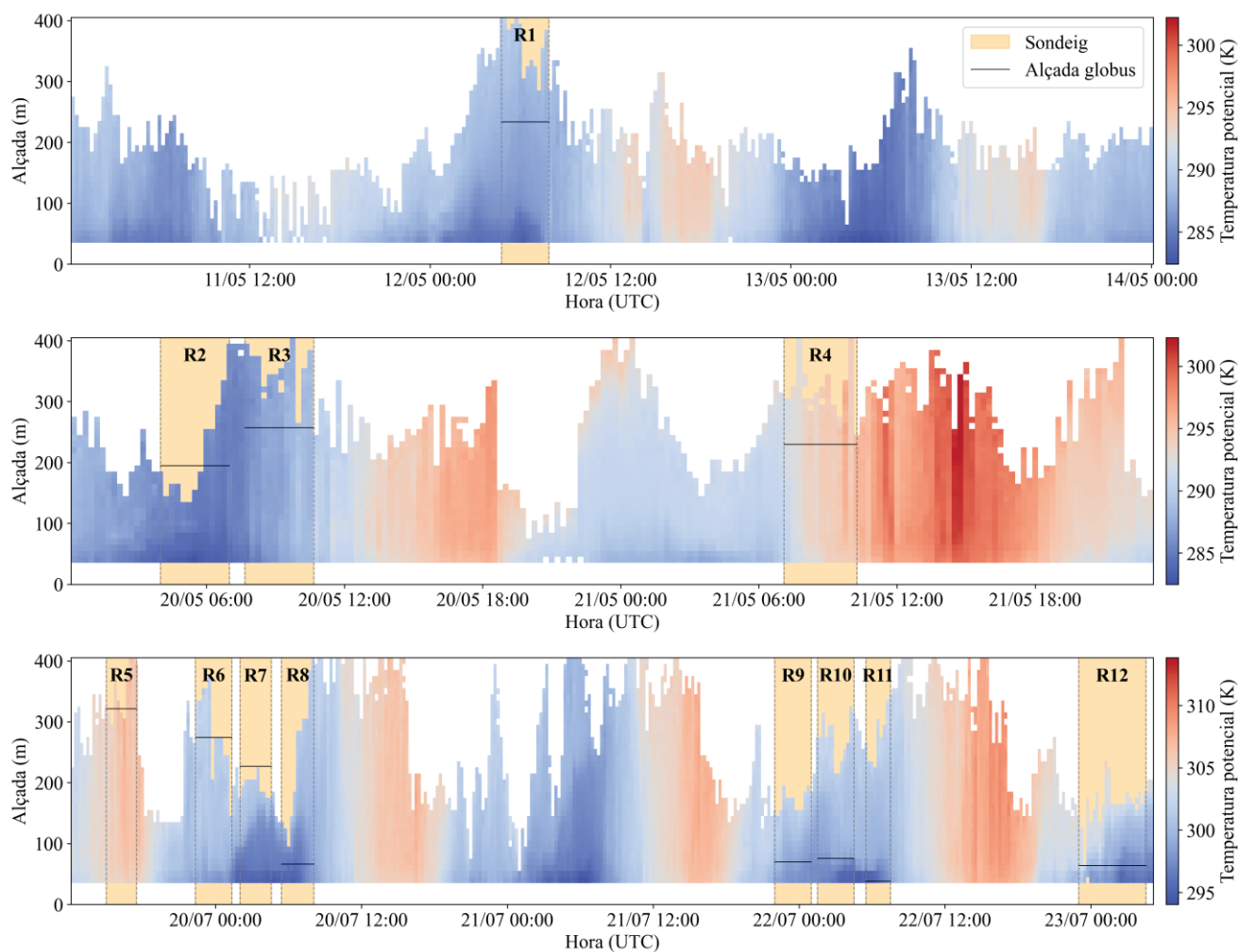
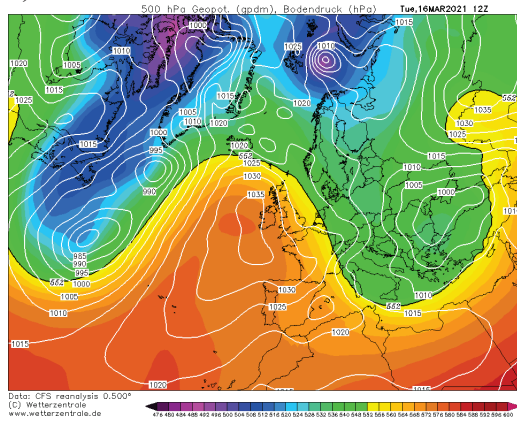
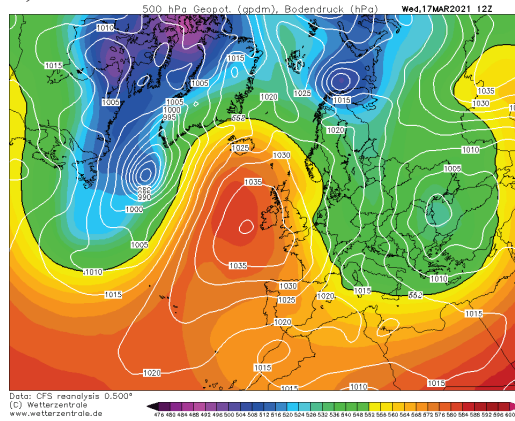


Figura S3. Perfils verticals de temperatura potencial cada 15 minuts al llarg dels períodes de mostreig a Mollerussa (ARTICLE 3). Dades obtingudes del WindRASS que opera el servei meteorològic de Catalunya (SMC) a pocs metres del lloc de mostreig. La temperatura potencial s'ha calculat utilitzant la formula baromètrica assumint una atmosfera estàndard.

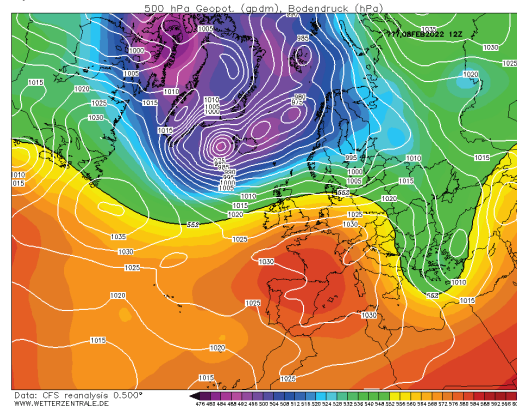
a) 16/03/2021 12 UTC



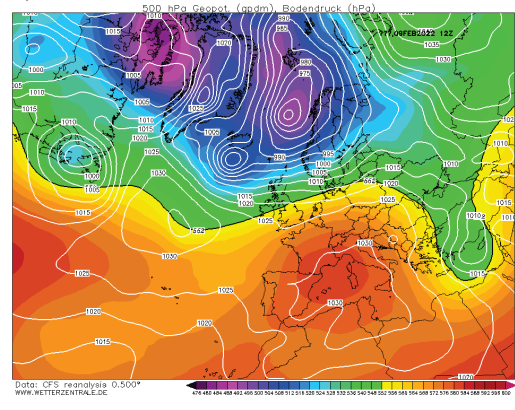
b) 17/03/2021 12 UTC



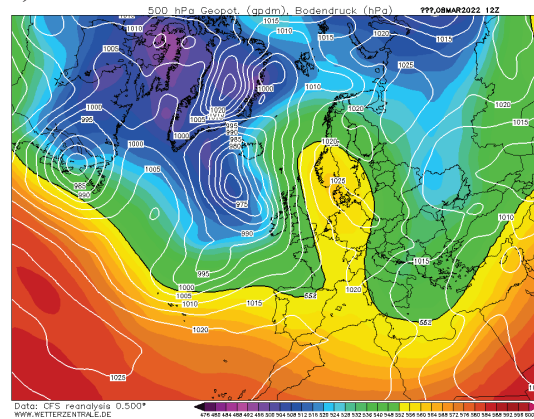
c) 08/02/2022 12 UTC



d) 09/02/2022 12 UTC



e) 08/03/2022 12 UTC



f) 09/03/2022 12 UTC

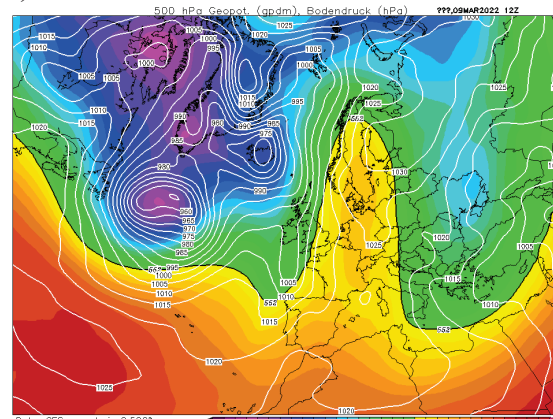


Figura S4. Alçada geopotencial a 500 hPa i pressió en superfície del Reanàlisi CFS 0.500° a Europa. Font: www.wetterzentrale.de.

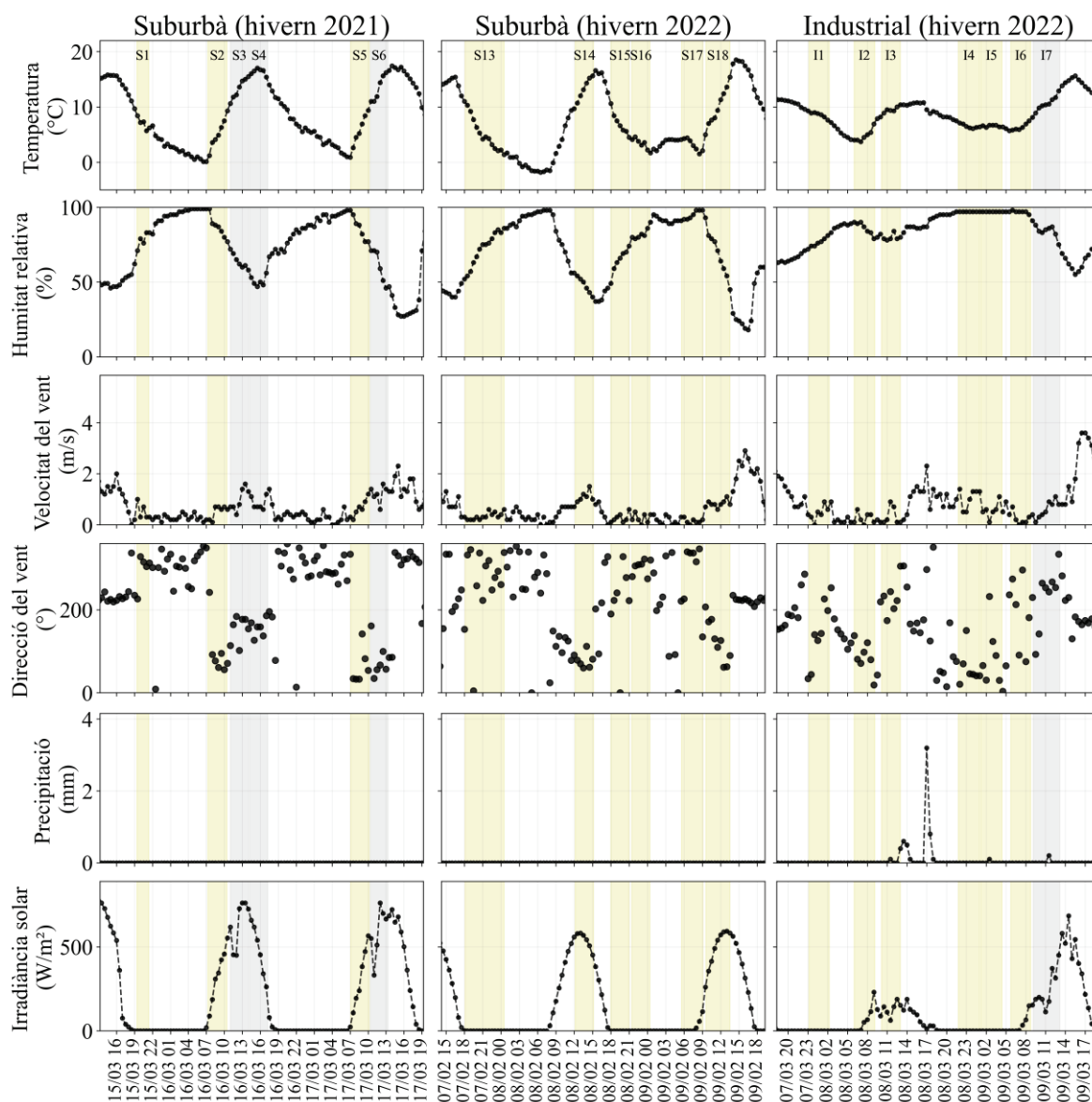


Figura S5. Dades meteorològiques de l'estació més propera de la XEMA als mostrejos d'hivern de l'ARTICLE 3; Gurb[V3] pel suburbà i Parets del Vallès[XG] per l'industrial.

Referències

- Abbas, I., Badran, G., Verdin, A., Ledoux, F., Roumié, M., Courcot, D., & Garçon, G. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 439-475. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0697-0>
- Alam, M. S., Delgado-Saborit, J. M., Stark, C., & Harrison, R. M. (2014). Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(5), 2467-2477. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2467-2014>
- Alam, M. S., Keyte, I. J., Yin, J., Stark, C., Jones, A. M., & Harrison, R. M. (2015). Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. *Atmospheric Environment*, 122, 427-438. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.050>
- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., & Baltensperger, U. (2007). Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5770-5777. <https://doi.org/10.1021/es062289b>
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(20), 10353-10371. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013>
- Alves, C. A., Vicente, A. M., Custódio, D., Cerqueira, M., Nunes, T., Pio, C., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Querol, X., & Musa Bandowe, B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. *Science of the Total Environment*, 595, 494-504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>
- Andersson, J. T., & Achten, C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 330-354. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>
- Andreae, M. O., & Gelencsér, A. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10), 3131-3148. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3131-2006>
- Andreou, G., & Rapsomanikis, S. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.023>
- Aretaki, M. A., Desmet, J., Viana, M., & van Drooge, B. L. (2024). Comprehensive methodology for semi-volatile organic compound determination in ambient air with emphasis on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons analysis by GC-MS/MS. *Journal of Chromatography A*, 1730, 465086. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465086>
- Asaoka, S., Dan, T., Asano, I., Hayakawa, S., & Takeda, K. (2019). Identifying sulfur species adsorbed on particulate matters in exhaust gas emitted from various vessels. *Chemosphere*, 223, 399-405. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.096>

-
- Atkinson, R. (2007). Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method. *Atmospheric Environment*, 41(38), 8468-8485. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.002>
- Atkinson, R., & Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102(suppl 4), 117 – 126. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s4117>
- Atkinson, R., Arey, J., & Aschmann, S. M. (2008). Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments. *Atmospheric Environment*, 42(23), 5859-5871. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.040>
- Axelrod, K., Samburova, V., & Khlystov, A. Y. (2021). Relative abundance of saccharides, free amino acids, and other compounds in specific pollen species for source profiling of atmospheric aerosol. *Science of the Total Environment*, 799, 149254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149254>
- Bandowe, B. A. M., & Meusel, H. (2017). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 581-582, 237-257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.115>
- Barrado, A. I., García, S., Castrillejo, Y., & Barrado, E. (2013). Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*, 67, 385-393. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.030>
- Barsanti, K. C., & Pankow, J. F. (2004). Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions - Part 1: Aldehydes and ketones. *Atmospheric Environment*, 38(26), 4371-4382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.035>
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., & Puxbaum, H. (2008). Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*, 42(3), 588-593. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2007.10.013>
- Baumeister, T. U. H., Ueberschaar, N., & Pohnert, G. (2019). Gas-Phase Chemistry in the GC Orbitrap Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 30(4), 573-580. <https://doi.org/10.1007/s13361-018-2117-5>
- Bell, M. L., Belanger, K., Ebisu, K., Gent, J. F., Lee, H. J., Koutrakis, P., & Leaderer, B. P. (2010). Prenatal exposure to fine particulate matter and birth weight: Variations by particulate constituents and sources. *Epidemiology*, 21(6), 884-891. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e3181f2f405>
- Bikkina, S., Kawamura, K., Sakamoto, Y., & Hirokawa, J. (2021). Low molecular weight dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls as ozonolysis products of isoprene: Implication for the gaseous-phase formation of secondary organic aerosols. *Science of the Total Environment*, 769, 144472. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144472>
- Blanch, J.-S., Llusia, J., Niinemets, ülo, Noe, S. M., & Peñuelas, J. (2011). Instantaneous and historical temperature effects on α -pinene emissions in *Pinus halepensis* and *Quercus ilex*. *Journal of Environmental Biology*, 32, 1-6. <https://doi.org/10.261/55093>
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., ... Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate

- system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 118(11), 5380-5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>
- Borillo, G. C., Tadano, Y. S., Godoi, A. F. L., Pauliquevis, T., Sarmiento, H., Rempel, D., Yamamoto, C. I., Marchi, M. R. R., Potgieter-Vermaak, S., & Godoi, R. H. M. (2018). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and nitrated analogs associated to particulate matter emission from a Euro V-SCR engine fuelled with diesel/biodiesel blends. *Science of the Total Environment*, 644, 675-682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.007>
- Bouma, F., Janssen, N. A., Wesseling, J., van Ratingen, S., Strak, M., Kerckhoffs, J., Gehring, U., Hendricx, W., de Hoogh, K., Vermeulen, R., & Hoek, G. (2023). Long-term exposure to ultrafine particles and natural and cause-specific mortality. *Environment International*, 175, 107960. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107960>
- Brines, M., Dall'Osto, M., Amato, F., Minguillón, M. C., Karanasiou, A., Grimalt, J. O., Alastuey, A., Querol, X., & van Drooge, B. L. (2019). Source apportionment of urban PM₁ in Barcelona during SAPUSS using organic and inorganic components. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(31), 32114-32127. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06199-3>
- Burshtein, N., Lang-Yona, N., & Rudich, Y. (2011). Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(2), 829-839. <https://doi.org/10.5194/acp-11-829-2011>
- Butler, J. D., & Crossley, P. (1981). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmospheric Environment*, 15(1), 91-94. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90129-3)
- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W., & Parello, F. (2011). Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), 7401-7425. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.040>
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G., Wallington, T. J., & Yarwood, G. (2000). The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes. *Oxford University Press*. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195131772.001.0001>
- Cao, F., Zhang, S. C., Kawamura, K., Liu, X., Yang, C., Xu, Z., Fan, M., Zhang, W., Bao, M., Chang, Y., Song, W., Liu, S., Lee, X., Li, J., Zhang, G., & Zhang, Y. L. (2017). Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM_{2.5} during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China. *Environmental Pollution*, 231, 654-662. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.045>
- Carnerero, C., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Titos, G., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y. H., Dada, L., Paasonen, P., Kerminen, V. M., Mantilla, E., Escudero, M., Gómez-Moreno, F. J., Alonso-Blanco, E., Coz, E., Saiz-Lopez, A., Temime-Roussel, B., Marchand, N., ... Querol, X. (2018). Vertical and horizontal distribution of regional new particle formation events in Madrid. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(22), 16601-16618. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16601-2018>
- Casquero-Vera, J. A., Lyamani, H., Dada, L., Hakala, S., Paasonen, P., Román, R., Fraile, R., Petäjä, T., Olmo-Reyes, F. J., & Alados-Arboledas, L. (2020). New particle formation at urban and high-altitude remote sites in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(22), 14253-14271. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14253-2020>

-
- Cerqueira, M., & Matos, J. (2019). A one-year record of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban background site in Lisbon Metropolitan Area, Portugal. *Science of the Total Environment*, 658, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.151>
- Chan, T. W., Meloche, E., Kubsh, J., Brezny, R., Rosenblatt, D., & Rideout, G. (2013). Impact of Ambient Temperature on Gaseous and Particle Emissions from a Direct Injection Gasoline Vehicle and its Implications on Particle Filtration. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 6(2), 350-371. <https://doi.org/10.4271/2013-01-0527>
- Chao, H. P. (2009). A new approach for estimating emissions of organic solutes and organic solvents under wind speeds. *Atmospheric Environment*, 43(12), 2045-2051. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.001>
- Chen, H., Mao, W., Shen, Y., Feng, W., Mao, G., Zhao, T., Yang, L., Yang, L., Meng, C., Li, Y., & Wu, X. (2019). Distribution, source, and environmental risk assessment of phthalate esters (PAEs) in water, suspended particulate matter, and sediment of a typical Yangtze River Delta City, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 24609-24619. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05259-y>
- Chen, J., & Hoek, G. (2020). Long-term exposure to PM and all-cause and cause-specific mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environment International*, 143, 105974. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.105974>
- Chen, L. C., & Lippmann, M. (2009). Effects of metals within ambient air particulate matter (PM) on human health. *Inhalation Toxicology*, 21(1), 1-31. <https://doi.org/10.1080/08958370802105405>
- Chen, X., Ma, R., Zhong, W., Sun, B., & Zhou, X. (2019). Numerical study of the effects of temperature and humidity on the transport and deposition of hygroscopic aerosols in a G3-G6 airway. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 138, 545-552. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.114>
- Cheng, Y., Ma, Y., & Hu, D. (2021). Tracer-based source apportioning of atmospheric organic carbon and the influence of anthropogenic emissions on secondary organic aerosol formation in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(13), 10589-10608. <https://doi.org/10.5194/acp-21-10589-2021>
- Chimjarn, S., Delhomme, O., & Millet, M. (2021). Temporal distribution and Gas/Particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of Strasbourg, France. *Atmosphere*, 12(3), 337. <https://doi.org/10.3390/atmos12030337>
- Chowdhury, P. H., He, Q., Lasitzka Male, T., Brune, W. H., Rudich, Y., & Pardo, M. (2018). Exposure of lung epithelial cells to photochemically aged secondary organic aerosol shows increased toxic effects. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(7), 424-430. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00256>
- Chuesaard, T., Chetianukornkul, T., Kameda, T., Hayakawa, K., & Toriba, A. (2014). Influence of biomass burning on the levels of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in Chiang Mai, Thailand. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(4), 1247-1257. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0161>
- Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., El Haddad, I., Bruns, E. A., Crippa, M., Poulain, L., Äijälä, M., Carbone, S., Freney, E., O'Dowd, C., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2017). Modelling winter organic aerosol at the European scale with CAMx: Evaluation and source apportionment with a VBS parameterization based on novel wood burning smog chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7653-7669. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7653-2017>

- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., & Artaxo, P. (2004). Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303(5661), 1173-1176. <https://doi.org/10.1126/science.1092805>
- Claeys, M., & Maenhaut, W. (2021). Secondary organic aerosol formation from isoprene: Selected research, historic account and state of the art. *Atmosphere*, 12(6), 728. <https://doi.org/10.3390/atmos12060728>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtev, I., der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., & others. (2007). Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environmental science & technology*, 41(5), 1628-1634. <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Wang, W., Safi Shalamzari, M., & Willy Maenhaut. (2011). Tracers for Biogenic Secondary Organic Aerosol from α -Pinene and Related Monoterpenes: An Overview. *A Disposal of Dangerous Chemicals in Urban Areas and Mega Cities* (p. 227-238). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5034-0>
- Clark, C. H., Kacarab, M., Nakao, S., Asa-Awuku, A., Sato, K., & Cocker, D. R. (2016). Temperature Effects on Secondary Organic Aerosol (SOA) from the Dark Ozonolysis and Photo-Oxidation of Isoprene. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5564-5571. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05524>
- Cochran, R. E., Laskina, O., Jayarathne, T., Laskin, A., Laskin, J., Lin, P., Sultana, C., Lee, C., Moore, K. A., Cappa, C. D., Bertram, T. H., Prather, K. A., Grassian, V. H., & Stone, E. A. (2016). Analysis of Organic Anionic Surfactants in Fine and Coarse Fractions of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 50(5), 2477-2486. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04053>
- Cory-slechta, D. A., Sobolewski, M., & Oberdörster, G. (2020). Air pollution-related brain metal dyshomeostasis as a potential risk factor for neurodevelopmental disorders and neurodegenerative diseases. *Atmosphere*, 11(10), 1098. <https://doi.org/10.3390/atmos11101098>
- CowIE, G. L., & Hedges, J. (1984). Carbohydrate sources in a coastal marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2075-2087. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90388-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90388-0)
- Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L. E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefenelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., ... Prévôt, A. S. H. (2020). Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587(7834), 414-419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>
- Dai, J., Liu, Y., Wang, P., Fu, X., Xia, M., & Wang, T. (2020). The impact of sea-salt chloride on ozone through heterogeneous reaction with N₂O₅ in a coastal region of south China. *Atmospheric Environment*, 236, 117604. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117604>
- Dai, Q., Bi, X., Song, W., Li, T., Liu, B., Ding, J., Xu, J., Song, C., Yang, N., Schulze, B. C., Zhang, Y., Feng, Y., & Hopke, P. K. (2019). Residential coal combustion as a source of primary sulfate in Xi'an, China. *Atmospheric Environment*, 196, 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.002>
- Dall'Osto, M., Querol, X., Alastuey, A., Minguillon, M. C., Alier, M., Amato, F., Brines, M., Cusack, M., Grimalt, J. O., Karanasiou, A., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Reche, C., Ripoll, A., Tauler, R., Van Drooge, B. L., Viana, M., Harrison, R. M., ... Cots, N. (2013). Presenting SAPUSS: Solving aerosol problem by using synergistic

-
- strategies in Barcelona, Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(17), 8991-9019. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8991-2013>
- de Oliveira Galvão, M. F., Sadiktsis, I., Batistuzzo de Medeiros, S. R., & Dreij, K. (2020). Genotoxicity and DNA damage signaling in response to complex mixtures of PAHs in biomass burning particulate matter from cashew nut roasting. *Environmental Pollution*, 256, 113381. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113381>
- Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., & Crutzen, P. J. (1996). Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101(17), 22869-22889. <https://doi.org/10.1029/96jd01818>
- Díaz-Robles, L. A., Fu, J. S., Vergara-Fernández, A., Etcharren, P., Schiappacasse, L. N., Reed, G. D., & Silva, M. P. (2014). Health risks caused by short term exposure to ultrafine particles generated by residential wood combustion: A case study of Temuco, Chile. *Environment International*, 66, 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.017>
- Diémoz, H., Barnaba, F., Magri, T., Pession, G., Dionisi, D., Pittavino, S., Tombolato, I. K. F., Campanelli, M., Ceca, L. S. Della, Hervio, M., Di Liberto, L., Ferrero, L., & Gobbi, G. P. (2019). Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps-Part 1: Phenomenology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 3065-3095. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3065-2019>
- Dimashki, M., Harrad, S., & Harrison, R. M. (2000). Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment*, 34, 2459-2469. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00417-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00417-3)
- Du, W., Ding, Z., Lei, Y., Zhang, S., Wu, C., Zhang, F., Wang, F., Lv, S., Liu, X., Meng, J., & Wang, G. (2022). Atmospheric fine particulate dicarboxylic acids and related SOA in winter at the background site of Yangtze River Delta: Implication for the long-distance transport of solid fuels burning. *Atmospheric Environment*, 289, 119320. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119320>
- Duan, L., Yu, Q., Zhang, Q., Wang, Z., Pan, Y., Larssen, T., Tang, J., & Mulder, J. (2016). Acid deposition in Asia: Emissions, deposition, and ecosystem effects. *Atmospheric Environment*, 146, 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.018>
- El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., & Jaffrezo, J. L. (2011). Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 2059-2079. <https://doi.org/10.5194/acp-11-2059-2011>
- El-Sayed, M. M. H., Amenumey, D., & Hennigan, C. J. (2016). Drying-Induced Evaporation of Secondary Organic Aerosol during Summer. *Environmental Science & Technology*, 50(7), 3626-3633. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06002>
- Esteve, W., Budzinski, H., & Villenave, E. (2006). Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment*, 40(2), 201-211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.053>
- Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B. R. T., Marynowski, L., Rushdi, A. I., & Fabiańska, M. J. (2009). Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment*, 43(14), 2286-2295. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.030>

- Fang, X., Hu, M., Shang, D., Tang, R., Shi, L., Olenius, T., Wang, Y., Wang, H., Zhang, Z., Chen, S., Yu, X., Zhu, W., Lou, S., Ma, Y., Li, X., Zeng, L., Wu, Z., Zheng, J., & Guo, S. (2020). Observational Evidence for the Involvement of Dicarboxylic Acids in Particle Nucleation. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(6), 388-394. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00270>
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., De La Rosa, J., Sánchez De La Campa, A. M., Viana, M., Alastuey, A., & Querol, X. (2010). Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19), 9615-9630. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9615-2010>
- Ferraz, E. R. A., Rainho, C. R., Fernandes, A. S., & Felzenszwalb, I. (2016). Differential toxicity of an organic PM 2.5 extract to human lung cells cultured in three dimensions (3D) and monolayers. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, 79(5), 221-231. <https://doi.org/10.1080/15287394.2016.1143902>
- Fick, J., Pommer, L., Nilsson, C., & Andersson, B. (2003). Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of α -pinene. *Atmospheric Environment*, 37(29), 4087-4096. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00522-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00522-3)
- Fine, P. M., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2004). Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science*, 21(3), 387-409. <https://doi.org/10.1089/109287504323067021>
- Fontal, M., van Drooge, B. L., López, J. F., Fernández, P., & Grimalt, J. O. (2015). Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *Journal of Chromatography A*, 1404, 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>
- Fourtziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zarmas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., & Mihalopoulos, N. (2017). Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmospheric Environment*, 148, 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.011>
- Fu, H., Luo, Z., & Hu, S. (2020). A temporal-spatial analysis and future trends of ammonia emissions in China. *Science of The Total Environment*, 731, 138897. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138897>
- Fu, P. Q., Kawamura, K., Chen, J., Charrière, B., & Sempéré, R. (2013). Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: Contributions of primary emission and secondary aerosol formation. *Biogeosciences*, 10(2), 653-667. <https://doi.org/10.5194/bg-10-653-2013>
- Fuchte, H. E., Paas, B., Auer, F., Bayer, V. J., Achten, C., Schäffer, A., & Smith, K. E. C. (2022). Identification of sites with elevated PM levels along an urban cycle path using a mobile platform and the analysis of 48 particle bound PAH. *Atmospheric Environment*, 271, 118912. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118912>
- Fushimi, A., Nakajima, D., Furuyama, A., Suzuki, G., Ito, T., Sato, K., Fujitani, Y., Kondo, Y., Yoshino, A., Ramasamy, S., & others. (2021). Source contributions to multiple toxic potentials of atmospheric organic aerosols. *Science of The Total Environment*, 773, 145614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145614>
- Galarneau, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139-8149. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>
- Gao, S., Keywood, M., Ng, N. L., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2004). Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of

- cycloalkenes and α -pinene. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(46), 10147-10164. <https://doi.org/10.1021/jp047466e>
- Gehring, U., Beelen, R., Eeftens, M., Hoek, G., de Hoogh, K., de Jongste, J. C., Keuken, M., Koppelman, G. H., Meliefste, K., Oldenwening, M., Postma, D. S., van Rossem, L., Wang, M., Smit, H. A., & Brunekreef, B. (2015). Particulate Matter Composition and Respiratory Health: The PIAMA Birth Cohort Study. *Epidemiology*, 26(3), 300-309. <https://www.jstor.org/stable/26511667>
- Geldenhuis, G., Rohwer, E. R., Naudé, Y., & Forbes, P. B. C. (2015). Monitoring of atmospheric gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in South African platinum mines utilising portable denuder sampling with analysis by thermal desorption-comprehensive gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1380, 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.062>
- GENCAT (2019). Generalitat de Catalunya: La qualitat de l'aire a Catalunya. Anuari 2019. https://mediambient.gencat.cat/web/.content/home/ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laيرة/avaluacio/balancos_i_informes/documentos/La-qualitat-de-laيرة-a-Catalunya-2019.pdf
- George, I. J., & Abbatt, J. P. D. (2010). Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nature Chemistry*, 2(9), 713-722. <https://doi.org/10.1038/nchem.806>
- Gorham, K. A., Blake, N. J., VanCuren, R. A., Fuelberg, H. E., Meinardi, S., & Blake, D. R. (2010). Seasonal and diurnal measurements of carbon monoxide and nonmethane hydrocarbons at Mt. Wilson, California: Indirect evidence of atomic Cl in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2271-2279. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.019>
- Gu, Y., Li, K., Xu, J., Liao, H., & Zhou, G. (2020). Observed dependence of surface ozone on increasing temperature in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 221, 117108. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117108>
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>
- Gunthe, S. S., Liu, P., Panda, U., Raj, S. S., Sharma, A., Darbyshire, E., Reyes-Villegas, E., Allan, J., Chen, Y., Wang, X., Song, S., Pöhlker, M. L., Shi, L., Wang, Y., Kommula, S. M., Liu, T., Ravikrishna, R., McFiggans, G., Mickley, L. J., ... Coe, H. (2021). Enhanced aerosol particle growth sustained by high continental chlorine emission in India. *Nature Geoscience*, 14(2), 77-84. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-00677-x>
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., & others. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric chemistry and physics*, 9(14), 5155-5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Han, B., Zhang, R., Yang, W., Bai, Z., Ma, Z., & Zhang, W. (2016). Heavy haze episodes in Beijing during January 2013: Inorganic ion chemistry and source analysis using highly time-resolved measurements from an urban site. *Science of the Total Environment*, 544, 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.053>
- Hawthorne, S. B., Miller, D. J., & Kreitinger, J. P. (2006). Measurement of total polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in sediments and toxic units used for estimating risk to benthic invertebrates at manufactured gas plant sites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(1), 287-296. <https://doi.org/10.1897/05-111R.1>

- He, L. Y., Hu, M., Huang, X. F., Yu, B. De, Zhang, Y. H., & Liu, D. Q. (2004). Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *Atmospheric Environment*, 38(38), 6557-6564. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.034>
- 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. (2010). A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 37(8), L08803. <https://doi.org/10.1029/2010GL042737>
- Ho, K.-F., Wu, K.-C., Niu, X., Wu, Y., Zhu, C.-S., Wu, F., Cao, J.-J., Shen, Z.-X., Hsiao, T.-C., Chuang, K.-J., & others. (2019). Contributions of local pollution emissions to particle bioreactivity in downwind cities in China during Asian dust periods. *Environmental pollution*, 245, 675-683. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.035>
- Hoffmann, T., Huang, R. J., & Kalberer, M. (2011). Atmospheric analytical chemistry. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4649-4664. https://doi.org/10.1021/AC2010718/ASSET/AC2010718.FP.PNG_V03
- Hoque, M. M. M., Kawamura, K., Nagayama, T., Kunwar, B., Peltzer, E. T., & Gagosian, R. B. (2020). Molecular characteristics of water-soluble dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid and α -dicarbonyls in the aerosols from the eastern North Pacific. *Marine Chemistry*, 224, 103812. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103812>
- Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorption- a review. *Atmospheric Environment*, 27(3), 293-317. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90104-7](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90104-7)
- Howsam, M., & Jones, K. C. (1998). Sources of PAHs in the environment. *A PAHs and Related Compounds: Chemistry* (p. 137-174). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7>
- Hu, D., & Yu, J. Z. (2013). Secondary organic aerosol tracers and malic acid in Hong Kong: seasonal trends and origins. *Environmental Chemistry*, 10(5), 381-394. <https://doi.org/10.1071/EN13104>
- Hückel, E. (1931). Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, 70(3), 204-286. <https://doi.org/10.1007/BF01339530>
- Ila Gosselin, M., Rathnayake, C. M., Crawford, I., Pöhlker, C., Fröhlich-Nowoisky, J., Schmer, B., Després, V. R., Engling, G., Gallagher, M., Stone, E., Pöschl, U., & Alex Huffman, J. (2016). Fluorescent bioaerosol particle, molecular tracer, and fungal spore concentrations during dry and rainy periods in a semi-arid forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(23), 15165-15184. <https://doi.org/10.5194/acp-16-15165-2016>
- Jaén, C., Udina, M., & Bech, J. (2021). Analysis of two heat wave driven ozone episodes in Barcelona and surrounding region: Meteorological and photochemical modeling. *Atmospheric Environment*, 246, 118037. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118037>
- Jaenicke, R. (1993). Tropospheric aerosols. *A International geophysics* (Vol. 54, p. 1-31). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(08\)60210-7](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(08)60210-7)
- Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S., & Kamens, R. M. (2002). Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*, 298(5594), 814-817. <https://doi.org/10.1126/science.1075798>
- Janson, R. W. (1993). Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. *Journal of Geophysical Research*, 98(D2), 2839-2850. <https://doi.org/10.1029/92JD02394>
- Janssen, N. A. H., Fischer, P., Marra, M., Ameling, C., & Cassee, F. R. (2013). Short-term effects of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5-10} on daily mortality in the Netherlands. *Science of the Total Environment*, 463-464, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.062>

-
- Janssen, R. H. H., Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Pozzer, A., Lelieveld, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., & Locoge, N. (2017). Influence of local production and vertical transport on the organic aerosol budget over Paris. *Journal of Geophysical Research*, 122(15), 8276-8296. <https://doi.org/10.1002/2016JD026402>
- Jaumot, J., de Juan, A., & Tauler, R. (2015). MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>
- Jaumot, J., Gargallo, R., De Juan, A., & Tauler, R. (2005). A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(1), 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>
- Jia, Y., & Fraser, M. (2011). Characterization of saccharides in size-fractionated ambient particulate matter and aerosol sources: The contribution of primary biological aerosol particles (PBAPs) and soil to ambient particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 45(3), 930-936. <https://doi.org/10.1021/es103104e>
- 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., & others. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525-1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Jones, R. R., Fisher, J. A., Hasheminassab, S., Kaufman, J. D., Freedman, N. D., Ward, M. H., Sioutas, C., Vermeulen, R., Hoek, G., & Silverman, D. T. (2024). Outdoor ultrafine particulate matter and risk of lung cancer in Southern California. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 209(3), 307-315. <https://doi.org/10.1164/rccm.202305-0902OC>
- Judson, R. S., Houck, K. A., Kavlock, R. J., Knudsen, T. B., Martin, M. T., Mortensen, H. M., Reif, D. M., Rotroff, D. M., Shah, I., Richard, A. M., & Dix, D. J. (2010). In vitro screening of environmental chemicals for targeted testing prioritization: The toxcast project. *Environmental Health Perspectives*, 118(4), 485-492. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901392>
- Kalabokas, P., Zanis, P., Akritidis, D., Georgoulas, A. K., Kapsomenakis, J., Zerefos, C. S., Dufour, G., Gaudel, A., Sellitto, P., Armengaud, A., Ancellet, G., Gheusi, F., & Dulac, F. (2023). Ozone in the Mediterranean Atmosphere. *A Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume I - Background Information and Pollutant Distribution* (p. 413-470). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-031-12741-0_13
- Kautzman, K. E., Surratt, J. D., Chan, M. N., Chan, A. W. H., Hersey, S. P., Chhabra, P. S., Dalleska, N. F., Wennberg, P. O., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2010). Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(2), 913-934. <https://doi.org/10.1021/jp908530s>
- Kawamura, K., & Bikkina, S. (2016). A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*, 170, 140-160. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.018>
- Kawamura, K., & Ikushima, K. (1993). Seasonal Changes in the Distribution of Dicarboxylic Acids in the Urban Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 27, 2227-2235. <https://doi.org/10.1021/es00047a033>
- Kawamura, K., & Sakaguchi, F. (1999). Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D3), 3501-3509. <https://doi.org/10.1029/1998JD100041>

- Kelly, F. J., & Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 46, 504-526. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>
- Kerminen, V. M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A. S., & Kulmala, M. (2000). Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D7), 9255-9264. <https://doi.org/10.1029/1999JD901203>
- Keyte, I. J., Harrison, R. M., & Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333-9391. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Khedidji, S., Balducci, C., Ladji, R., Cecinato, A., Perilli, M., & Yassaa, N. (2017). Chemical composition of particulate organic matter at industrial, university and forest areas located in Bouira province, Algeria. *Atmospheric Pollution Research*, 8(3), 474-482. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.12.005>
- Kim, D. S., Hong, S. B., Kim, Y. J., & Lee, K. W. (2006). Deposition and coagulation of polydisperse nanoparticles by Brownian motion and turbulence. *Journal of Aerosol Science*, 37(12), 1781-1787. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.07.001>
- Kirchstetter, T. W., Novakov, T., & Hobbs, P. V. (2004). Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research*, 109(21), D21208. <https://doi.org/10.1029/2004JD004999>
- Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Jaoui, M., & Edney, E. O. (2007). Ozone-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters*, 34(1), L01805. <https://doi.org/10.1029/2006GL027485>
- Kojima, Y., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Okochi, H., Baba, T., & Nagoya, T. (2010). Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. *Atmospheric Environment*, 44(24), 2873-2880. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.048>
- Kroll, J. H., & Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16), 3593-3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., & Artaxo, P. (2000). Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds. *Atmospheric Environment*, 34, 5037-5051. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00320-4)
- Kulmala, M., Suni, T., Lehtinen, K. E. J., Dal Maso, M., Boy, M., Reissell, A., Rannik, U, Aalto, P., Keronen, P., Hakola, H., Bäck, J., Hoffmann, T., Vesala, T., & Hari, P. (2004). A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 557-562. <https://doi.org/10.5194/acp-4-557-2004>
- Kunwar, B., & Kawamura, K. (2014). Seasonal distributions and sources of low molecular weight dicarboxylic acids, ω-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α-dicarbonyls and fatty acids in ambient aerosols from subtropical Okinawa in the western Pacific Rim. *Environmental Chemistry*, 11(6), 673-689. <https://doi.org/10.1071/EN14097>
- Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., & Meklati, B. Y. (2009). Annual variation of particulate organic compounds in PM10 in the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research*, 92(2), 258-269. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.12.002>

-
- Lam, M. M., Bülow, R., Engwall, M., Giesy, J. P., & Larsson, M. (2018). Methylated PACs are more potent than their parent compounds: A study of aryl hydrocarbon receptor-mediated activity, degradability, and mixture interactions in the H4IIE-luc assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(5), 1409-1419. <https://doi.org/10.1002/etc.4087>
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D., & Hewitt, C. N. (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 183(1), 27-51. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>
- Lara, R., van Drooge, B. L., Canals-Angerri, A., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., & Negral, L. (2023). Key factors for abating particulate matter in a highly industrialized area in N Spain: Fugitive emissions and secondary aerosol precursors. *Chemosphere*, 341, 139959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139959>
- Lara, S., Villanueva, F., Martín, P., Salgado, S., Moreno, A., & Sánchez-Verdú, P. (2022). Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM10 urban aerosols. A comprehensive data analysis. *Chemosphere*, 294, 133745. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133745>
- Lee, B. S., & Wang, J. L. (2006). Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration. *Atmospheric Environment*, 40(28), 5486-5495. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.035>
- Lee, Y. G., Lee, H. W., Kim, M. S., Choi, C. Y., & Kim, J. (2008). Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005. *Atmospheric Environment*, 42(16), 3729-3739. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.064>
- Li, Y., Wu, Y., Xu, J., Wu, A., Zhao, Z., Tong, M., & Luan, S. (2021). Chemical characterization of particulate organic matter from commercial restaurants: Alkyl PAHs as new tracers for cooking. *Science of the Total Environment*, 770, 145308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145308>
- Lim, Y. Bin, & Ziemann, P. J. (2005). Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9229-9236. <https://doi.org/10.1021/es051447g>
- Lim, H., Sadiqsis, I., de Oliveira Galvão, M. F., Westerholm, R., & Dreij, K. (2021). Polycyclic aromatic compounds in particulate matter and indoor dust at preschools in Stockholm, Sweden: Occurrence, sources and genotoxic potential in vitro. *Science of the Total Environment*, 755, 142709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142709>
- Lin, Y. H., Zhang, H., Pye, H. O. T., Zhang, Z., Marth, W. J., Park, S., Arashiro, M., Cui, T., Budisulistiorini, S. H., Sexton, K. G., Vizuete, W., Xie, Y., Luecken, D. J., Piletic, I. R., Edney, E. O., Bartolotti, L. J., Gold, A., & Surratt, J. D. (2013). Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(17), 6718-6723. <https://doi.org/10.1073/pnas.1221150110>
- Lin, Y., Ji, Y., Li, Y., Secret, J., Xu, W., Xu, F., Wang, Y., An, T., & Zhang, R. (2019). Interaction between succinic acid and sulfuric acid-base clusters. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(12), 8003-8019. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8003-2019>
- Link, M. F., Brophy, P., Fulgham, S. R., Murschell, T., & Farmer, D. K. (2021). Isoprene versus Monoterpenes as Gas-Phase Organic Acid Precursors in the Atmosphere. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(6), 1600-1612. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00093>

- Liu, C., Ma, Q., Liu, Y., Ma, J., & He, H. (2012). Synergistic reaction between SO₂ and NO₂ on mineral oxides: A potential formation pathway of sulfate aerosol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(5), 1668-1676. <https://doi.org/10.1039/c1cp22217a>
- Liu, L., Kuang, Y., Zhai, M., Xue, B., He, Y., Tao, J., Luo, B., Xu, W., Tao, J., Yin, C., Li, F., Xu, H., Deng, T., Deng, X., Tan, H., & Shao, M. (2022). Strong light scattering of highly oxygenated organic aerosols impacts significantly on visibility degradation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(11), 7713-7726. <https://doi.org/10.5194/acp-22-7713-2022>
- Liu, S., Wang, Y., Zhang, S., Chen, Y., Wu, C., Zhang, G., & Wang, G. (2024). The synergistic effect of NO_x and SO₂ on the formation and light absorption of secondary organic aerosols from o-xylene photooxidation. *Atmospheric Research*, 304, 107383. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2024.107387>
- Loreto, F., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., & Tricoli, D. (1996). Influence of Environmental Factors and Air Composition on the Emission of α-Pinene from Quercus ilex Leaves'. *Plant Physiology*, 110, 267-275. <https://doi.org/10.1104/pp.110.1.267>
- Luarte, T., Gómez-Aburto, V. A., Poblete-Castro, I., Castro-Nallar, E., Hunneus, N., Molina-Montenegro, M., Egas, C., Azcune, G., Pérez-Parada, A., Lohmann, R., Bohlin-Nizzetto, P., Dachs, J., Bengtson-Nash, S., Chiang, G., Pozo, K., & Galbán-Malagón, C. J. (2023). Levels of persistent organic pollutants (POPs) in the Antarctic atmosphere over time (1980 to 2021) and estimation of their atmospheric half-lives. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(14), 8103-8118. <https://doi.org/10.5194/acp-23-8103-2023>
- Lui, K. H., Lau, Y. S., Poon, H. Y., Organ, B., Chan, M. N., Guo, H., Ho, S. S. H., & Ho, K. F. (2023). Characterization of chemical components of fresh and aged aerosol from vehicle exhaust emissions in Hong Kong. *Chemosphere*, 333(April), 138940. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138940>
- Ma, J., Liu, Y., & He, H. (2011). Heterogeneous reactions between NO₂ and anthracene adsorbed on SiO₂ and MgO. *Atmospheric Environment*, 45(4), 917-924. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.012>
- Ma, Y., Hays, M. D., Geron, C. D., Walker, J. T., & Gatari Gichuru, M. J. (2010). Technical Note: Fast two-dimensional GC-MS with thermal extraction for anhydro-sugars in fine aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9), 4331-4341. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4331-2010>
- Madruça, D. G., Ubeda, R. M., Terroba, J. M., dos Santos, S. G., & García-Camero, J. P. (2019). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a representative urban location (indoor-outdoor) from South Europe: Assessment of potential sources and cancer risk to humans. *Indoor Air*, 29(5), 817-827. <https://doi.org/10.1111/ina.12581>
- Mahilang, M., Deb, M. K., & Pervez, S. (2021). Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts. *Chemosphere*, 262, 127771. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771>
- Marchetti, S., Longhin, E., Bengalli, R., Avino, P., Stabile, L., Buonanno, G., Colombo, A., Camatini, M., & Mantecchia, P. (2019). In vitro lung toxicity of indoor PM₁₀ from a stove fueled with different biomasses. *Science of the total environment*, 649, 1422-1433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.249>
- Mariraj Mohan, S. (2016). An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(1), 387-402. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0898-7>

-
- Markowicz, P., & Larsson, L. (2015). Influence of relative humidity on VOC concentrations in indoor air. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5772-5779. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3678-x>
- Marvanová, S., Vondráček, J., Pěňčíková, K., Trilecová, L., Krčmář, P., Topinka, J., Nováková, Z., Milcová, A., & Machala, M. (2008). Toxic effects of methylated benz[a]anthracenes in liver cells. *Chemical Research in Toxicology*, 21(2), 503-512. <https://doi.org/10.1021/tx700305x>
- Maselli, B. S., Cunha, V., Lim, H., Bergvall, C., Westerholm, R., Dreij, K., Watanabe, T., Cardoso, A. A., Pozza, S. A., Umbuzeiro, G. A., & Kummrow, F. (2020). Similar polycyclic aromatic hydrocarbon and genotoxicity profiles of atmospheric particulate matter from cities on three different continents. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 61(5), 560-573. <https://doi.org/10.1002/em.22377>
- Massabò, D., Caponi, L., Bernardoni, V., Bove, M. C., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Chiari, M., Fedi, M. E., Fermo, P., Giannoni, M., Lucarelli, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Valli, G., Vecchi, R., & Prati, P. (2015). Multi-wavelength optical determination of black and brown carbon in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 108, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.058>
- Massagué, J., Contreras, J., Campos, A., Alastuey, A., & Querol, X. (2021). 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, southern Spain. *Atmospheric Environment*, 254, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>
- Massagué, J., Torre-Pascual, E., Carnerero, C., Escudero, M., Alastuey, A., Pandolfi, M., Querol, X., & Gangoiti, G. (2024). Extreme ozone episodes in a major Mediterranean urban area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 24(8), 4827-4850. <https://doi.org/10.5194/acp-24-4827-2024>
- Massimi, L., Simonetti, G., Buiarelli, F., Di Filippo, P., Pomata, D., Riccardi, C., Ristorini, M., Astolfi, M. L., & Canepari, S. (2020). Spatial distribution of levoglucosan and alternative biomass burning tracers in atmospheric aerosols, in an urban and industrial hot-spot of Central Italy. *Atmospheric Research*, 239, 104904. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104904>
- McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2000). Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2080-2091. <https://doi.org/10.1021/es9909632>
- McNeill, V. F. (2015). Aqueous organic chemistry in the atmosphere: Sources and chemical processing of organic aerosols. *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1237-1244. <https://doi.org/10.1021/es5043707>
- Medeiros, P. M., & Simoneit, B. R. T. (2007). Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1141(2), 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.017>
- Medeiros, P. M., & Simoneit, B. R. T. (2008). Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of green vegetation from temperate climate forests. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8310-8316. <https://doi.org/10.1021/es801533b>
- Meng, F., Wen, D., & Sloan, J. (2008). Modelling of air-water exchange of PCBs in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 42(20), 4822-4835. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.050>
- 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. (2015). New particle formation at ground level

- and in the vertical column over the Barcelona area. *Atmospheric Research*, 164-165, 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.05.003>
- MITECO. (2022). Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO): Variación espacial y temporal de niveles de ozono troposférico en España 2008-2019, y 2020-2021. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/anexo_informea1_1_diagnosticoytendenciasdeo3enespana2008-2021_tcm30-561361.pdf
- MITECO. (2023). Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO): Tendencias de la Calidad del Aire en España 2001 - 2022. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/sgalsi/atm%c3%b3sfera-y-calidad-del-aire/informes/Analisis%20de%20tendencias%20de%20los%20principales%20contaminantes%20atmosf%c3%a9ricos_2023.pdf
- Mmerekí, B. T., Donaldson, D. J., Gilman, J. B., Eliason, T. L., & Vaida, V. (2004). Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6091-6103. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.014>
- Moise, T., & Rudich, Y. (2002). Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: Kinetics, mechanism, and products. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(27), 6469-6476. <https://doi.org/10.1021/jp025597e>
- Monson, R. K., Grote, R., Niinemets, Ü., & Schnitzler, J. P. (2012). Modeling the isoprene emission rate from leaves. *New Phytologist*, 195(3), 541-559. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04204.x>
- Mortamais, M., Pujol, J., Van Drooge, B. L., Macià, D., Martínez-Vilavella, G., Reynes, C., Sabatier, R., Rivas, I., Grimalt, J., Forns, J., & others. (2017). Effect of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on basal ganglia and attention-deficit hyperactivity disorder symptoms in primary school children. *Environment international*, 105, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.04.011>
- Mu, Q., Shiraiwa, M., Octaviani, M., Ma, N., Ding, A., Su, H., Lammel, G., Pöschl, U., & Cheng, Y. (2018). Temperature effect on phase state and reactivity controls atmospheric multiphase chemistry and transport of PAHs. *Science Advances*, 4(3), eaap7314. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap7314>
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S., & Weber, R. J. (2006). Single-peptide mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(23), D23S32. <https://doi.org/10.1029/2006JD007340>
- Nascimento, M. M., Da Rocha, G. O., & De Andrade, J. B. (2017). Pesticides in fine airborne particles: From a green analysis method to atmospheric characterization and risk assessment. *Scientific Reports*, 7(1), 2267. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02518-1>
- Ng, N. L., Chhabra, P. S., Chan, A. W. H., Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kwan, A. J., McCabe, D. C., Wennberg, P. O., Sorooshian, A., Murphy, S. M., Dalleska, N. F., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2007). Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5159-5174. www.atmos-chem-phys.net/7/5159/2007/

-
- Nirmalkar, J., Deshmukh, D. K., Deb, M. K., Tsai, Y. I., & Pervez, S. (2019). Characteristics of aerosol during major biomass burning events over eastern central India in winter: A tracer-based approach. *Atmospheric Pollution Research*, 10(3), 817-826. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.12.010>
- Nisbet, I. C. T., & Lagoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory toxicology and pharmacology*, 16(3), 290-300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
- Niu, X., Wang, Y., Ho, S. S. H., Chuang, H. C., Sun, J., Qu, L., Wang, G., & Ho, K. F. (2021). Characterization of organic aerosols in PM₁ and their cytotoxicity in an urban roadside area in Hong Kong. *Chemosphere*, 263, 128239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128239>
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2001). Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 35(10), 1912-1919. <https://doi.org/10.1021/es001420r>
- Nordin, E. Z., Uski, O., Nyström, R., Jalava, P., Eriksson, A. C., Genberg, J., Roldin, P., Bergvall, C., Westerholm, R., Jokiniemi, J., Pagels, J. H., Boman, C., & Hirvonen, M. R. (2015). Influence of ozone initiated processing on the toxicity of aerosol particles from small scale wood combustion. *Atmospheric Environment*, 102, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.068>
- Nowak, J. B., Neuman, J. A., Bahreini, R., Brock, C. A., Middlebrook, A. M., Wollny, A. G., Holloway, J. S., Peischl, J., Ryerson, T. B., & Fehsenfeld, F. C. (2010). Airborne observations of ammonia and ammonium nitrate formation over Houston, Texas. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 115(22), D22304. <https://doi.org/10.1029/2010JD014195>
- Nter Baumbach, G., & Vogt, U. (1999). Experimental determination of the effect of mountain-valley breeze circulation on air pollution in the vicinity of Freiburg. *Atmospheric Environment*, 33, 4019-4027. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00143-0)
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., & Cox, C. (2004). Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology*, 16(6-7), 437-445. <https://doi.org/10.1080/08958370490439597>
- Oda, J., Maeda, I., Mori, T., Yasuhara, A., & Saito, Y. (1998). The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources. *Environmental Technology*, 19(10), 961-976. <https://doi.org/10.1080/09593331908616755>
- O'Dell, K., Hornbrook, R. S., Permar, W., Levin, E. J. T., Garofalo, L. A., Apel, E. C., Blake, N. J., Jarnot, A., Pothier, M. A., Farmer, D. K., Hu, L., Campos, T., Ford, B., Pierce, J. R., & Fischer, E. V. (2020). Hazardous Air Pollutants in Fresh and Aged Western US Wildfire Smoke and Implications for Long-Term Exposure. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 11838-11847. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04497>
- O'Gorman, C. M., & Fuller, H. T. (2008). Prevalence of culturable airborne spores of selected allergenic and pathogenic fungi in outdoor air. *Atmospheric Environment*, 42(18), 4355-4368. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.009>
- Okuda, T., Naoi, D., Tenmoku, M., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Lei, Y., Jia, Y., & Zhang, D. (2006). 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(3), 427-435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.064>
- Oros, D. R., & Simoneit, B. R. T. (2000). Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 79(5), 515-536. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00153-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00153-2)
- Oskouie, A. K., Lordi, D. T., Granato, T. C., & Kollias, L. (2008). Plant-specific correlations to predict the total VOC emissions from wastewater treatment plants. *Atmospheric Environment*, 42(19), 4530-4539. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.062>
- Palm, B. B., De Sá, S. S., Day, D. A., Campuzano-Jost, P., Hu, W., Seco, R., Sjostedt, S. J., Park, J. H., Guenther, A. B., Kim, S., Brito, J., Wurm, F., Artaxo, P., Thalman, R., Wang, J., Yee, L. D., Wernis, R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., ... Jimenez, J. L. (2018). Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(1), 467-493. <https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018>
- Panteliadis, P., Hafkenscheid, T., Cary, B., Diapouli, E., Fischer, A., Favez, O., Quincey, P., Viana, M., Hitenberger, R., Vecchi, R., Saraga, D., Sciare, J., Jaffrezo, J. L., John, A., Schwarz, J., Giannoni, M., Novak, J., Karanasiou, A., Fermo, P., & Maenhaut, W. (2015). ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction - Instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(2), 779-792. <https://doi.org/10.5194/amt-8-779-2015>
- Pattanyus, A. K., Businger, S., & Howell, S. G. (2018). Review of sulfur dioxide to sulfate aerosol chemistry at Kīlauea Volcano, Hawai'i. *Atmospheric Environment*, 185, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.055>
- 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. (2011). Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 1989-2013. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1989-2011>
- Pavuluri, C. M., Kawamura, K., Mihalopoulos, N., & Swaminathan, T. (2015). Laboratory photochemical processing of aqueous aerosols: formation and degradation of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls. *Atmospheric chemistry and physics*, 15(14), 7999-8012. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7999-2015>
- Pérez Pastor, R., Salvador, P., García Alonso, S., Alastuey, A., García Dos Santos, S., Querol, X., & Artíñano, B. (2020). Characterization of organic aerosol at a rural site influenced by olive waste biomass burning. *Chemosphere*, 248, 125896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125896>
- Peters, A., Veronesi, B., Calderón-Garcidueñas, L., Gehr, P., Chen, L. C., Geiser, M., Reed, W., Rothen-Rutishauser, B., Schürch, S., & Schulz, H. (2006). Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles a critical update. *Particle and Fibre Toxicology*, 3, 13. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-13>
- Pétron, G., Harley, P., Greenberg, J., & Guenther, A. (2001). Seasonal temperature variations influence isoprene emission. *Geophysical Research Letters*, 28(9), 1707-1710. <https://doi.org/10.1029/2000GL011583>
- Pfannerstill, E. Y., Arata, C., Zhu, Q., Schulze, B. C., Ward, R., Woods, R., Harkins, C., Schwantes, R. H., Seinfeld, J. H., Bucholtz, A., & others. (2024). Temperature-dependent emissions dominate aerosol and ozone formation in Los Angeles. *Science*, 384(6702), 1324-1329. <https://doi.org/10.1126/science.adg8204>

-
- Prats, R. M., van Drooge, B. L., Fernández, P., & Grimalt, J. O. (2022). Changes and distribution of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in a high-mountain gradient over a three-year period (Pyrenees, 2017–2020). *Science of the Total Environment*, 829, 154602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154602>
- Prenni, A. J., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Sherman, D. E., Russell, L. M., & Ming, Y. (2001). The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(50), 11240–11248. <https://doi.org/10.1021/jp012427d>
- Pun, B. K., & Seigneur, C. (1999). Understanding particulate matter formation in the California San Joaquin Valley: conceptual model and data needs. *Atmospheric Environment*, 33, 4865–4875. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00266-6)
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., ... Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579–2595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>
- Qiao, L., Gao, L., Huang, D., Liu, Y., Xu, C., Li, D., & Zheng, M. (2022). Screening of ToxCast Chemicals Responsible for Human Adverse Outcomes with Exposure to Ambient Air. *Environmental Science & Technology*, 56(11), 7288–7297. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06890>
- Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Perez, N., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y., Mantilla, E., Escudero, M., Titos, G., Alonso, L., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Moreta, J. R., Revuelta, M. A., Salvador, P., Artíñano, B., García dos Santos, S., Anguas, M., ... Ahn, K.-H. (2018). Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(9), 6511–6533. <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>
- Querol, X., Gangoiti, G., Mantilla, E., Alastuey, A., Minguillón, M. C., Amato, F., Reche, C., Viana, M., Moreno, T., Karanasiou, A., & others. (2017). Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(4), 2817–2838. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2817-2017>
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., ... Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7219–7231. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>
- Ramanathan, V., & Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1(4), 221–227. <https://doi.org/10.1038/ngeo156>
- Ramdahl, T. (1983). Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306(5943), 580–582. <https://doi.org/10.1038/306580a0>
- Rathnayake, C. M., Metwali, N., Jayarathne, T., Kettler, J., Huang, Y., Thorne, P. S., O’Shaughnessy, P. T., & Stone, E. A. (2017). Influence of rain on the abundance of bioaerosols in fine and coarse particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(3), 2459–2475. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2459-2017>

- Ravishankara, A. R. (1982). Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, 276, 1058-1065. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1058>
- Ray, A., Bhowmik, M., Hazra, A., & Pandithurai, G. (2024). The influence of aerosol hygroscopicity on clouds and precipitation over Western Ghats, India. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 150(760), 1473-1488. <https://doi.org/10.1002/qj.4654>
- Ribeiro, I. O., do Santos, E. O., Batista, C. E., Fernandes, K. S., Ye, J., Medeiros, A. S., e Oliveira, R. L., de Sá, S. S., de Sousa, T. R., Kayano, M. T., Andreoli, R. V., Machado, C. de M. D., Surratt, J. D., Junior, S. D., Martin, S. T., & de Souza, R. A. F. (2020). Impact of biomass burning on a metropolitan area in the Amazon during the 2015 El Niño: The enhancement of carbon monoxide and levoglucosan concentrations. *Environmental Pollution*, 260, 114029. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114029>
- Rogge, W. F., Cass, G. R., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., & Simoneit, B. R. T. (1991). Sources of Fine Organic Aerosol. 1. Charbroilers and Meat Cooking Operations. *Environmental Science & Technology*, 25(6), 1112-1125. <https://doi.org/10.1021/es00018a015>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, 27, 636-651. <https://doi.org/10.1021/es00041a007>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2700-2711. <https://doi.org/10.1021/es00049a008>
- Samaké, A., Jaffrezo, J. L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Miguel Oliveira, D., Bonnaire, N., Besombes, J. L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., ... Uzu, G. (2019). Polyols and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 3357-3374. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019>
- Samaké, A., Jaffrezo, J. L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Canete, T., Albinet, A., Charron, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Miguel Oliveira, D., Besombes, J. L., Martins, J. M. F., Bonnaire, N., Conil, S., ... Uzu, G. (2019). Arabitol, mannitol, and glucose as tracers of primary biogenic organic aerosol: The influence of environmental factors on ambient air concentrations and spatial distribution over France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(16), 11013-11030. <https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019>
- Saxena, P., & Hildemann, L. M. (1996). Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109. <https://doi.org/10.1007/BF00053823>
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2002). Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 567-575. <https://doi.org/10.1021/es002053m>
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2007). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 41, 241-259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.069>

-
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Senior, C., Granite, E., Linak, W., & Seames, W. (2020). Chemistry of trace inorganic elements in coal combustion systems: A century of discovery. *Energy and Fuels*, 34(12), 15141-15168. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02375>
- Shafizadeh, F., Furneaux, R. H., Cochran, T. G., Scholl, J. P., & Sakai, Y. (1979). Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(12), 3525-3539. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070231209>
- Shang, Y., Chen, R., Bai, R., Tu, J., & Tian, L. (2021). Quantification of long-term accumulation of inhaled ultrafine particles via human olfactory-brain pathway due to environmental emissions – a pilot study. *NanoImpact*, 22, 100322. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2021.100322>
- Sharma, S. K., Mandal, T. K., Jain, S., Saraswati, Sharma, A., & Saxena, M. (2016). Source Apportionment of PM_{2.5} in Delhi, India Using PMF Model. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97(2), 286-293. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1836-1>
- Shrivastava, M., Andreae, M. O., Artaxo, P., Barbosa, H. M. J., Berg, L. K., Brito, J., Ching, J., Easter, R. C., Fan, J., Fast, J. D., Feng, Z., Fuentes, J. D., Glasius, M., Goldstein, A. H., Alves, E. G., Gomes, H., Gu, D., Guenther, A., Jathar, S. H., ... Zhao, C. (2019). Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest. *Nature Communications*, 10(1), 1046. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>
- Silcox, G. D., Kelly, K. E., Crosman, E. T., Whiteman, C. D., & Allen, B. L. (2012). Wintertime PM_{2.5} concentrations during persistent, multi-day cold-air pools in a mountain valley. *Atmospheric Environment*, 46, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.041>
- Simó, R., Grimalt, J. O., & Albaigés, J. (1997). Loss of Unburned-Fuel Hydrocarbons from Combustion Aerosols during Atmospheric Transport. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2697-2700. <https://doi.org/10.1021/es960994m>
- Simon, M., Dada, L., Heinritzi, M., Scholz, W., Stolzenburg, D., Fischer, L., C. Wagner, A., Kürten, A., Rörup, B., He, X. C., Almeida, J., Baalbaki, R., Baccarini, A., S. Bauer, P., Beck, L., Bergen, A., Bianchi, F., Bräkling, S., Brilke, S., ... Curtius, J. (2020). Molecular understanding of new-particle formation from α -pinene between -50 and +25°C. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(15), 9183-9207. <https://doi.org/10.5194/acp-20-9183-2020>
- Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3), 129-162. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)
- Simoneit, B. R. T., Crisp, P. T., Mazurek, M. A., & Standley, L. J. (1991). Composition of extractable organic matter of aerosols from the blue mountains and southeast coast of Australia. *Environment International*, 17(5), 405-419. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(91\)90274-T](https://doi.org/10.1016/0160-4120(91)90274-T)
- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., & Didyk, B. M. (2004). Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 5939-5949. <https://doi.org/10.1021/es0403099>

- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., & Von Glasow, R. (2015). Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chemical Reviews*, 115(10), 4035-4062. <https://doi.org/10.1021/cr5006638>
- Soler, M. R., Gámez, P., & Olid, M. (2015). ARAMIS un modelo regional para la gestion de la calidad del aire. Evaluacion y validacion. *Fisica de la Tierra*, 27, 111-137. https://doi.org/10.5209/rev_FITE.2015.v27.51196
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059-2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>
- Stevenson, R. (1982). The morphology and crystallography of diesel particulate emissions. *Carbon*, 20(5), 359-365. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90033-1)
- Stull, R. B. (1988). An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers.
- Sullivan, A. P., Weber, R. J., Clements, A. L., Turner, J. R., Bae, M. S., & Schauer, J. J. (2004). A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letters*, 31(13), L13105. <https://doi.org/10.1029/2004GL019681>
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M. N., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., & Seinfeld, J. H. (2010). Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15), 6640-6645. <https://doi.org/10.1073/pnas.0911114107>
- Tagliaferri, F., Invernizzi, M., & Sironi, S. (2021). Influence of wind velocity on the emission rate of acetone aqueous solution at different concentrations. *Chemical Engineering Transactions*, 85, 127-132. <https://doi.org/10.3303/CET2185022>
- Tauler, R. (1995). Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 30, 133-146. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00047-X](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00047-X)
- Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R. M., Wentzell, P. D., & Hopke, P. K. (2009). Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. *Atmospheric Environment*, 43(26), 3989-3997. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.018>
- Tian, M., Liang, B., Zhang, L., Hu, H., Yang, F., Peng, C., Chen, Y., Jiang, C., & Wang, J. (2021). Measurement of size-segregated airborne particulate bound polycyclic aromatic compounds and assessment of their human health impacts - A case study in a megacity of southwest China. *Chemosphere*, 284, 131339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131339>
- Titos, G., Burgos, M. A., Zieger, P., Alados-Arboledas, L., Baltensperger, U., Jefferson, A., Sherman, J., Weingartner, E., Henzing, B., Luoma, K., O'Dowd, C., Wiedensohler, A., & Andrews, E. (2021). A global study of hygroscopicity-driven light-scattering enhancement in the context of other in situ aerosol optical properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(17), 13031-13050. <https://doi.org/10.5194/acp-21-13031-2021>
- Tomaz, S., Shahpoury, P., Jaffrezo, J. L., Lammel, G., Perraudin, E., Villenave, E., & Albinet, A. (2016). One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *Science of the Total Environment*, 565, 1071-1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137>

-
- Trinh, T. T., Trinh, T. T., Le, T. T., Nguyen, T. D. H., & Tu, B. M. (2019). Temperature inversion and air pollution relationship, and its effects on human health in Hanoi City, Vietnam. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(2), 929-937. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0190-0>
- Tsai, D. H., Riediker, M., Berchet, A., Paccaud, F., Waeber, G., Vollenweider, P., & Bochud, M. (2019). Effects of short- and long-term exposures to particulate matter on inflammatory marker levels in the general population. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19697-19704. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05194-y>
- Tseng, Y. L., Cheng, W. H., Yuan, C. S., Lo, K. C., Lin, C., Lee, C. W., & Bagtasa, G. (2024). Impacts of ship emissions and sea-land breeze on urban air quality using chemical characterization, source contribution and dispersion model simulation of PM_{2.5} at Asian seaport. *Environmental Pollution*, 347, 123663. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123663>
- Tsigaridis, K., & Kanakidou, M. (2003). Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1849-1869. <https://doi.org/10.5194/acp-3-1849-2003>
- Turap, Y., Talifu, D., Wang, X., Aierken, T., Rekefu, S., Shen, H., Ding, X., Maihemuti, M., Tursun, Y., & Liu, W. (2018). Concentration characteristics, source apportionment, and oxidative damage of PM_{2.5}-bound PAHs in petrochemical region in Xinjiang, NW China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 22629-22640. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2082-3>
- USEPA (2019). *Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter (Final Report, Dec 2019)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-19/188, 2019.
- van Drooge, B. L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Querol, X., & Grimalt, J. O. (2022). Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada). *Environmental Science and Pollution Research*, 29(24), 36255-36272. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>
- Van Drooge, B. L., & Grimalt, J. O. (2015). Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13), 7735-7752. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>
- van Drooge, B. L., Nikolova, I., & Ballesta, P. P. (2009). Thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry as an enhanced method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter. *Journal of Chromatography A*, 1216(18), 4030-4039. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.043>
- van Drooge, B. L., Prats, R. M., Jaén, C., & Grimalt, J. O. (2023). Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(3), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>
- Vendrame, R., Braga, R. S., Takahata, Y., & Galvão, D. S. (2001). Structure–carcinogenic activity relationship studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with pattern-recognition methods. *Journal of Molecular Structure*, 539(1), 253-265. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00795-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00795-8)
- Villasclaras, P., Jaén, C., van Drooge, B. L., Grimalt, J. O., Tauler, R., & Bedia, C. (2022). Phenotypic and Metabolomic Characterization of 3D Lung Cell Cultures Exposed to Airborne Particulate Matter from Three Air Quality Network Stations in Catalonia. *Toxics*, 10(11), 632. <https://doi.org/10.3390/toxics10110632>

- Vincenti, B., Paris, E., Carnevale, M., Palma, A., Guerriero, E., Borello, D., Paolini, V., & Gallucci, F. (2022). Saccharides as Particulate Matter Tracers of Biomass Burning: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(7), 4387. <https://doi.org/10.3390/ijerph19074387>
- Waldman, J. M., Lioy, P. J., Thurston, G. D., & Lippmann, M. (1990). Spatial and temporal patterns in summertime sulfate aerosol acidity and neutralization within a metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 24(1), 115-126. [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(90\)90017-O](https://doi.org/10.1016/0957-1272(90)90017-O)
- Wan, X., Kang, S., Rupakheti, M., Zhang, Q., Tripathi, L., Guo, J., Chen, P., Rupakheti, D., Panday, A. K., Lawrence, M. G., Kawamura, K., & Cong, Z. (2019). Molecular characterization of organic aerosols in the Kathmandu Valley, Nepal: Insights into primary and secondary sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 2725-2747. <https://doi.org/10.5194/acp-19-2725-2019>
- Wang, G., Chen, J., Xu, J., Yun, L., Zhang, M., Li, H., Qin, X., Deng, C., Zheng, H., Gui, H., Liu, J., & Huang, K. (2022). Atmospheric Processing at the Sea-Land Interface Over the South China Sea: Secondary Aerosol Formation, Aerosol Acidity, and Role of Sea Salts. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127(5), e2021JD036255. <https://doi.org/10.1029/2021JD036255>
- Wang, L., Wen, W., Yan, J., Zhang, R., Li, C., Jiang, H., Chen, S., Pardo, M., Zhu, K., Jia, B., Zhang, W., Bai, Z., Shi, L., Cheng, Y., Rudich, Y., Morawska, L., & Chen, J. (2023). Influence of Polycyclic Aromatic Compounds and Oxidation States of Soot Organics on the Metabolome of Human-Lung Cells (A549): Implications for Vehicle Fuel Selection. *Environmental Science & Technology*, 57(51), 21593-21604. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05228>
- Wang, Y., Xia, W., & Zhang, G. J. (2021). What rainfall rates are most important to wet removal of different aerosol types? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(22), 16797-16816. <https://doi.org/10.5194/acp-21-16797-2021>
- Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., & Jefferson, A. (1997). Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(4), 4375-4385. <https://doi.org/10.1029/96jd03656>
- Wentworth, G. R., Aklilu, Y. abeba, Landis, M. S., & Hsu, Y. M. (2018). Impacts of a large boreal wildfire on ground level atmospheric concentrations of PAHs, VOCs and ozone. *Atmospheric Environment*, 178, 19-30. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.013>
- Werner, K., Pommer, L., & Broström, M. (2014). Thermal decomposition of hemicelluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>
- Wolf, M. J., Zhang, Y., Zawadowicz, M. A., Goodell, M., Froyd, K., Freney, E., Sellegri, K., Rösch, M., Cui, T., Winter, M., Lacher, L., Axisa, D., DeMott, P. J., Levin, E. J. T., Gute, E., Abbatt, J., Koss, A., Kroll, J. H., Surratt, J. D., & Cziczo, D. J. (2020). A biogenic secondary organic aerosol source of cirrus ice nucleating particles. *Nature Communications*, 11(1), 4834. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18424-6>
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; 2021. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Wu, Y. S., Fang, G. C., Lee, W. J., Lee, J. F., Chang, C. C., & Lee, C. Z. (2007). A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995-2005. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 511-515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.066>

-
- Xiong, C., Chen, X., Ding, X., Kuang, B., Pei, X., Xu, Z., Yang, S., Hu, H., & Wang, Z. (2022). Reconsideration of surface tension and phase state effects on cloud condensation nuclei activity based on the atomic force microscopy measurement. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(24), 16123-16135. <https://doi.org/10.5194/acp-22-16123-2022>
- Xu, H., Ta, W., Yang, L., Feng, R., He, K., Shen, Z., Meng, Z., Zhang, N., Li, Y., Zhang, Y., Lu, J., Li, X., Qu, L., Ho, S. S. H., & Cao, J. (2020). Characterizations of PM_{2.5}-bound organic compounds and associated potential cancer risks on cooking emissions from dominated types of commercial restaurants in northwestern China. *Chemosphere*, 261, 127758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127758>
- Xu, W., & Zhang, R. (2012). Theoretical investigation of interaction of dicarboxylic acids with common aerosol nucleation precursors. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(18), 4539-4550. <https://doi.org/10.1021/jp301964u>
- Yang, C., Wang, Z., Yang, Z., Hollebone, B., Brown, C. E., Landriault, M., & Fieldhouse, B. (2011). Chemical fingerprints of Alberta oil sands and related Petroleum Products. *Environmental Forensics*, 12(2), 173-188. <https://doi.org/10.1080/15275922.2011.574312>
- Yang, F., Tan, J., Zhao, Q., Du, Z., He, K., Ma, Y., Duan, F., Chen, G., & Zhao, Q. (2011). Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(11), 5207-5219. <https://doi.org/10.5194/ACP-11-5207-2011>
- Yang, L. M., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008). Potential Photooxidation Pathways of Dicarboxylic Acids in Atmospheric Droplets. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(5), 462-466. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2008.462.466>
- Yu, H. (2002). Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Photochemistry and phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health - Part C*, 20(2), 149-183. <https://doi.org/10.1081/GNC-120016203>
- Yu, Q., Chen, J., Qin, W., Cheng, S., Zhang, Y., Sun, Y., Xin, K., & Ahmad, M. (2021). Characteristics, primary sources and secondary formation of water-soluble organic aerosols in downtown Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(3), 1775-1796. <https://doi.org/10.5194/acp-21-1775-2021>
- Yus-Díez, J., Ealo, M., Pandolfi, M., Perez, N., Titos, G., Mocni, G. a., Querol, X., & Alastuey, A. (2021). Aircraft vertical profiles during summertime regional and Saharan dust scenarios over the north-western Mediterranean basin: Aerosol optical and physical properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(1), 431-455. <https://doi.org/10.5194/acp-21-431-2021>
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K., & Zebühr, Y. (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, 33, 2733-2743. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00362-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00362-8)
- Zawadowicz, M. A., Lee, B. H., Shrivastava, M., Zelenyuk, A., Zaveri, R. A., Flynn, C., Thornton, J. A., & Shilling, J. E. (2020). Photolysis Controls Atmospheric Budgets of Biogenic Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 54(7), 3861-3870. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07051>
- Zhang, B., Jiao, L., Xu, G., Zhao, S., Tang, X., Zhou, Y., & Gong, C. (2018). Influences of wind and precipitation on different-sized particulate matter concentrations (PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5-10}). *Meteorology and Atmospheric Physics*, 130(3), 383-392. <https://doi.org/10.1007/s00703-017-0526-9>

- Zhang, H., Worton, D. R., Lewandowski, M., Ortega, J., Rubitschun, C. L., Park, J. H., Kristensen, K., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Jimenez, J. L., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Gilman, J., Kuster, W. C., De Gouw, J., Park, C., Schade, G. W., Frossard, A. A., ... Surratt, J. D. (2012). Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9437-9446. <https://doi.org/10.1021/es301648z>
- 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., Shimojo, A., ... Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34(13), L13801. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, R., Gen, M., Fu, T. M., & Chan, C. K. (2021). Production of Formate via Oxidation of Glyoxal Promoted by Particulate Nitrate Photolysis. *Environmental Science & Technology*, 55(9), 5711-5720. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08199>
- Zhang, S., Shen, X., Sun, J., Zhang, Y., Zhang, X., Xia, C., Hu, X., Zhong, J., Wang, J., & Liu, S. (2023). Atmospheric particle hygroscopicity and the influence by oxidation state of organic aerosols in urban Beijing. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 124, 544-556. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.019>
- Zhang, S. Y., Shao, D., Liu, H., Feng, J., Feng, B., Song, X., Zhao, Q., Chu, M., Jiang, C., Huang, W., & Wang, X. (2017). Metabolomics analysis reveals that benzo[a]pyrene, a component of PM_{2.5}, promotes pulmonary injury by modifying lipid metabolism in a phospholipase A₂-dependent manner in vivo and in vitro. *Redox Biology*, 13, 459-469. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2017.07.001>
- Zhang, Y., Forrister, H., Liu, J., Dibb, J., Anderson, B., Schwarz, J. P., Perring, A. E., Jimenez, J. L., Campuzano-Jost, P., Wang, Y., Nenes, A., & Weber, R. J. (2017). Top-of-atmosphere radiative forcing affected by brown carbon in the upper troposphere. *Nature Geoscience*, 10(7), 486-489. <https://doi.org/10.1038/ngeo2960>
- Zhang, Y. X., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., & Edney, E. O. (2009). Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers. *Atmospheric Environment*, 43(34), 5567-5574. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.047>
- Zhao, B., Su, F., Wang, K., Ying, Q., Zhang, R., & Xu, Q. (2023). Age evolution of secondary organic aerosol: Impacts of regional transport and aerosol volatility. *Science of the Total Environment*, 904, 166748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166748>
- Zhong, H., Huang, R. J., Lin, C., Xu, W., Duan, J., Gu, Y., Huang, W., Ni, H., Zhu, C., You, Y., Wu, Y., Zhang, R., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., & O'Dowd, C. D. (2022). Measurement report: On the contribution of long-distance transport to the secondary aerosol formation and aging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(14), 9513-9524. <https://doi.org/10.5194/acp-22-9513-2022>
- Ziemann, P. J., & Atkinson, R. (2012). Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6582-6605. <https://doi.org/10.1039/c2cs35122f>