

IDENTIFICACIÓN DE COVs Y FUENTES QUE GOBIERNAN LA FORMACIÓN DE OZONO Y AEROSOLIOS ORGÁNICOS SECUNDARIOS EN LA REGIÓN NORESTE

**RESOLUCIÓN DEL 28/04/2023 DE LA DIRECTORA GENERAL DE CALIDAD Y
EVALUACIÓN AMBIENTAL POR LA QUE SE CONCEDE UNA SUBVENCIÓN
DE LA PARTIDA 23.08.000X.730 “PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON
PROTECCIÓN MEDIO AMBIENTE” DE LOS PRESUPUESTOS GENERALES DEL
ESTADO PARA 2023**

INFORME PLAN OZONO

Realizado por:



Para:

**Subdirección General de Aire Limpio y Sostenibilidad Industrial
Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico**



Diciembre de 2023

Autores:

IAEA-CSIC

Marten in 't Veld

Jordi Massagué

Ana M. Yañez

Roger Seco

Nicolas Marchand

Xavier Querol

CONTENIDO

1. OBJETO DEL INFORME.....	1
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
3. METODOLOGÍA.....	3
3.1 Zonas de muestreo.....	3
3.2 Muestreo PTR-MS	5
3.3 Análisis de contribución de fuentes mediante PMF	7
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	8
4.1 Concentración de COVs.....	8
4.2 Atribución de fuentes.....	13
4.2.1 Factor 1: Antropogénicas I: Tráfico e Industria	15
4.2.2 Factor 2: Antropogénicas II: Tráfico y quema de biomasa.....	17
4.2.3 Factor 3: Fuentes de oxidación de isopreno	20
4.2.4 Factor 4: Monoterpenos	23
4.2.5 Factor 5: COVs de larga vida atmosférica	24
4.3 Potencial máximo de formación de ozono.....	25
4.4 Potencial de formación de SOA.....	27
5. CONCLUSIONES.....	29
6. BIBLIOGRAFÍA	31
MATERIAL SUPLEMENTARIO	42
Sección 1: Métodos de PMFO y SOAP.....	42
<i>Potencial máximo de formación de Ozono (PMFO)</i>	42
<i>Potencial de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOAP)</i>	42
<i>Correlaciones</i>	42
Sección 2: Observaciones de contaminantes gaseosos	43
Sección 3: Resumen de puntos de muestreo.....	43
Sección 4: Discusión detallada del ciclo diario de COVs y diferencias entre estaciones	44
<i>COVs oxigenados</i>	44
<i>COVs aromáticos</i>	46
<i>COVs biogénicos y cetonas</i>	47
Sección 5: Concentraciones de COVs comparadas con otros estudios.....	48
Referencias.....	50

1. OBJETO DEL INFORME

Para el estudio de la dinámica de formación del O₃ troposférico en el territorio español en el marco de las transferencias directas recibida por el CSIC en 2021-2023 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares a finales en 2022 y 2024. Estas actuaciones cubren parte de las previstas en los planeados para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2025). A continuación, se resumen las actuaciones previstas para el programa de 4 años. Por parte del CSIC, CEAM, Universidad del País Vasco, Universidad de Huelva y Universidad de Zaragoza:

- Estudio de tendencias de concentraciones de O₃ y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2023.
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O₃ durante el período de confinamiento por la COVID-19.
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O₃ en los estudios llevados a cabo hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, País Vasco, Puertollano, Comunidad Valenciana y Andalucía Occidental.
- **Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas diversas y medidas en continuo de COVs en Barcelona.**

Por parte del BSC e ITC:

- Modelización de episodios de O₃. Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León).
- Análisis de contribución de fuentes a los niveles de O₃. Cálculo de la contribución de O₃ procedente de países europeos y Norte de África a las cuencas de interés y su importancia relativa a los niveles nacionales. Contribución del tráfico marítimo al O₃ nacional.
- Cuantificación del impacto del confinamiento por la COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de O₃ a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial.

En base a lo expuesto en el apartado anterior y en la tarea marcada en negrita unos párrafos más arriba este informe tiene como objetivo la obtención de datos de concentraciones horarias COVs y del estudio de contribución de fuentes a las mismas en Barcelona y Montseny (fondo urbano y regional).

Los resultados de este informe han sido validados científicamente mediante su publicación científica titulada "Identification of volatile organic compounds and their sources driving ozone and secondary organic aerosol formation in NE Spain" en una revista científica de alto impacto: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167159>

2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) desempeñan un papel importante en la formación del ozono (O₃) y aerosoles orgánicos secundarios (SOAs). El O₃ se forma en la troposfera mediante reacciones fotoquímicas que implican la oxidación de COVs, incluyendo el metano (CH₄) y el monóxido de carbono (CO) (Jacob, 1999a, 1999b). Se ha estimado que aproximadamente el 90% del O₃ troposférico global se forma mediante la oxidación de COVs (Jacob, 1999b, 1999a; Möller, 2004; Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013). Por otro lado, los SOA se forman principalmente a través del mecanismo de conversión de gas a partícula a partir de gases precursores, que incluyen COVs, NH₃, H₂SO₄, HNO₃ y HCl, entre otros (Jacob, 1999c; Seinfeld y Pandis, 2016).

Después de que las políticas de la UE destinadas a disminuir la presencia de contaminantes atmosféricos, especialmente los contaminantes primarios, obtuvieran resultados exitosos, ha aumentado el interés en los contaminantes secundarios, tanto en el ámbito científico como en el político. Las concentraciones en aire ambiente de contaminantes secundarios, como el O₃ y los SOAs, no siguieron una tendencia decreciente, contrariamente a la mayor parte de los contaminantes primarios (EEA, 2019, 2018a; EMEP/CCC, 2016; in 't Veld et al., 2021; Paoletti et al., 2014; Querol et al., 2016a, 2014), con el consiguiente perjuicio para la salud humana. La Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2021) informó en 2019 de 307000 muertes prematuras en los países de la UE-28 atribuibles a las partículas finas (PM_{2.5}), 40400 atribuibles a NO₂ y 16800 atribuibles a O₃. Además, el O₃ también tiene un considerable efecto negativo en la vegetación (Felzer et al., 2007; Krupa y Manning, 1988). Para 2030, se estiman pérdidas globales de 14–29 mil millones de euros anuales debido a los efectos perjudiciales del O₃ (Avnery et al., 2011).

El impacto del O₃ es especialmente preocupante en la cuenca mediterránea occidental, que es propensa a niveles elevados de O₃ debido a múltiples factores como son, la baja precipitación en verano, alta insolación, alta contaminación por NO₂, altas emisiones biogénicas de COVs y la recirculación vertical de masas de aire causada por la combinación de características orográficas y patrones meteorológicos específicos (Gangoiti et al., 2001; Millán, 2014; Millán et al., 2002, 1997; Pérez et al., 2004; Querol et al., 2017). Querol et al. (2016) indicaron que entre 2000 y 2015, se produjo un aumento del nivel de O₃ del 1,2% anual en zonas industriales y urbanas de España, con un aumento del 1,9% anual en zonas de tráfico. Las concentraciones en zonas rurales no mostraron una tendencia significativa, pero suelen ser más altas en comparación con las otras zonas (urbana, tráfico e industrial). Estudios anteriores mostraron aumentos relativos de SOAs en toda la zona de estudio. Por ejemplo, Via et al. (2021) compararon mediciones de aerosoles orgánicos utilizando un monitor de especiación química de aerosoles (ACSM) entre mayo de 2014 y mayo de 2015, y entre septiembre de 2017 y octubre de 2018, mostrando un aumento en el contenido relativo de SOAs en PM₁, y un mayor grado de oxidación durante el último período. La misma observación fue hecha por in 't Veld et al. (2021), quienes estimaron aumentos relativos del SOA del 12 y el 8% en la composición química de PM_{2.5} en estaciones urbanas y rurales de fondo, respectivamente, entre 2009 y 2018. Además, los contaminantes secundarios están estrechamente relacionados entre sí, ya que niveles más altos de O₃ aumentan los radicales hidroxilo y nitrato oxidantes fácilmente disponibles (OH· y NO₃·) en la

atmósfera urbana. Un ejemplo de esto se observó en el centro de Madrid, donde se midió un aumento del 30–40% de los niveles de O₃ junto con aumentos de OH· y NO₃· de hasta el 70 y el 90%, respectivamente, entre 2007 y 2014 (Saiz-Lopez et al., 2017). Además, la reducción del dióxido de azufre (SO₂) (EEA, 2015) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) (EEA, 2018b) en Europa entre 1990 y 2011 también condujo a una disminución en el consumo de los radicales oxidantes, lo que aumentó su disponibilidad. Ello podría haber resultado en una atmósfera más propensa a la producción de SOAs (Querol et al., 2018; Saiz-Lopez et al., 2017).

Para desarrollar estrategias efectivas de reducción de O₃ y SOAs en el Mediterráneo occidental, es necesario un mayor conocimiento sobre las relaciones entre las fuentes de COVs y su potencial de formación. Los COVs abarcan una amplia variedad de compuestos orgánicos, que incluyen más de 1,000 componentes químicos de diversas fuentes. Aunque estudios previos han investigado los COVs presentes en el noreste de España (Filella y Peñuelas, 2006; Seco et al., 2013, 2011; Yáñez-Serrano et al., 2021a) y han contribuido a una mayor comprensión de los COVs en esta región, el análisis de contribución de fuentes se realizó solo en un sitio rural de fondo durante el verano (Yáñez-Serrano et al., 2021a), mientras que la comparación entre un entorno urbano de fondo y un entorno rural de fondo se realizó solo durante el invierno (Seco et al., 2013). Sin embargo, la mayoría de los estudios publicados hasta la fecha no han investigado el potencial de los COVs existentes para formar O₃ o SOA.

Este estudio se centra en evaluar los niveles y las contribuciones de fuentes de COVs en el noreste de España mediante el uso de espectrometría de masas de transferencia de protones (PTR-MS) para medir las concentraciones de COVs en continuo. Esto permitió identificar y cuantificar una selección de COVs tanto en una estación urbana de fondo de Barcelona como en una estación rural de fondo del Montseny. Las diferencias entre estas estaciones permitieron resaltar las diferencias entre un entorno urbano y rural y mostrar qué COVs se emiten localmente y cuáles se emiten regionalmente. Además, las mediciones realizadas durante los meses de verano e invierno en ambas estaciones permitieron también identificar patrones estacionales. El uso tanto del potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) como del potencial de formación de SOA (SOAP) para estimar la cantidad de O₃ y SOAs que los COVs pueden formar en situaciones ideales, respectivamente, permitió identificar los precursores potencialmente más importantes tanto para la formación de O₃ como de SOA en la zona de estudio. Además, para ayudar en la identificación de las fuentes de COVs, se aplicó un modelo de *positive matrix factorization* (PMF) en el conjunto de datos de COVs para obtener las fuentes.

3. METODOLOGÍA

3.1 Zonas de muestreo

Las mediciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante PTR-MS se llevaron a cabo en dos estaciones en la conurbación de Barcelona. Ambas estaciones forman parte de la *European Aerosols, Clouds, and Trace Gases Research Infrastructure Network* (ACTRIS) y de la Red de Monitoreo de la Calidad del Aire (AQMN) del Gobierno de Cataluña, mientras que MSY es parte de la *Global Atmosphere Watch* (GAW) de la Organización Meteorológica Mundial (WMO) (Figura 1). La estación de fondo rural (en adelante MSY; 41°46'45.63"N, 02°21'28.92"E; 720 m sobre el nivel del mar), está ubicada en El Vilar de la Castanya (el Brull), dentro del Parque

Natural del Montseny. Esta estación se encuentra a 40 km de la costa mediterránea y a 50 km al norte-noreste de Barcelona, y se ha demostrado que es representativa de ambiente de fondo regional y está lo suficientemente elevada y alejada de fuentes de emisión antropogénicas urbanas específicas (Cusack et al., 2012; in 't Veld et al., 2023, 2021; Pandolfi et al., 2016, 2014; Pérez et al., 2008; Pey et al., 2009; Ripoll et al., 2015). Sin embargo, esta estación puede verse afectada por las emisiones de áreas urbanas e industriales durante condiciones atmosféricas anticiclónicas debido a circulaciones de viento específicas (Ealo et al., 2018; Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2002, 1997; Pandolfi et al., 2016, 2013). La segunda estación representativa de entorno urbano de fondo (en adelante BCN; 41°23'14.5"N, 2°06'55.6"E; 68 m sobre el nivel del mar) está ubicada en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC) en Barcelona, junto a una de las principales vías urbanas, y rodeada de diversas actividades comerciales (Amato et al., 2009; Cusack et al., 2012; in 't Veld et al., 2023, 2021; Pandolfi et al., 2016, 2014; Pérez et al., 2008; Pey et al., 2009; Querol et al., 2014, 2004a, 2004b; Ripoll et al., 2015).

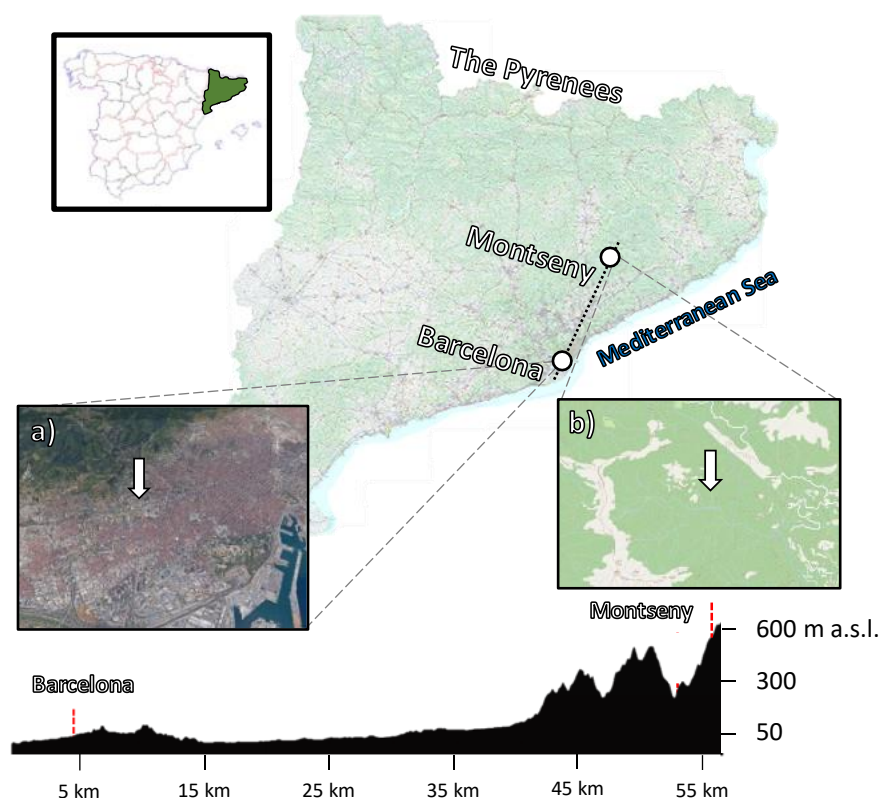


Figura 1. Ubicación de las estaciones de medición en Cataluña. a) Estación urbana de Barcelona (BCN) (41°23'14.5"N 2°06'55.6"E, 68 m sobre el nivel del mar). b) Estación rural de Montseny (MSY) (41°46'45.63"N, 02°21'28.92"E, 720 m sobre el nivel del mar). El perfil de altitud entre BCN y MSY se presenta en la parte inferior. Créditos de las imágenes: ©Google Earth e Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).

En ambas localizaciones se utilizó un etalómetro (Magee Scientific, EE. UU., modelo AE33) para cuantificar el coeficiente de absorción de luz de los aerosoles en siete longitudes de onda diferentes (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm) y también la concentración en masa de carbono negro (en inglés black carbon, BC) (Drinovec et al., 2015). Además, las estaciones emplean instrumentación para medir las concentraciones horarias de O₃, CO, NO, NO₂ y NO_x (Tabla S6). Los resultados de las mediciones de estos gases se muestran en la Figura 2 y se

discuten en la Sección 2 en el apartado de Material Suplementario. La temperatura ambiente y la radiación solar se midieron en la estación MSY y en el edificio del Departamento de Física de la Universidad de Barcelona para la estación BCN. Los datos de velocidad y dirección de viento suelen utilizarse en estudios parecidos, sin embargo, dicha información no está disponible en MSY durante el período de medición de 2022 y, por lo tanto, no se discuten en este artículo.

3.2 Muestreo PTR-MS

Las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en el aire ambiente se midieron utilizando PTR-MS. Se utilizaron diferentes instrumentos según la ubicación y el año. En 2022, se utilizó un espectrómetro de masas *time-of-flight* (PTR-ToF-MS, Ionicon PTR TOF 4000X2, Ionicon Analytik, Innsbruck, Austria) en Barcelona, mientras que en MSY se utilizó un PTR-MS con *cuadrupolo* (PTR-MS, Ionicon PTR-MS Quad, Ionicon Analytik, Innsbruck, Austria). Las mediciones en MSY en 2017 fueron mediante un PTR-ToF-MS (Ionicon PTR TOF 8000, Ionicon Analytik, Innsbruck, Austria). Una descripción detallada de este instrumento se puede consultar en el artículo de Graus et al. (2010). En resumen, la transferencia de protones es una forma de ionización química *suave* a partir de iones de hidronio (H₃O⁺), con la característica distintiva de que H₃O⁺ ioniza compuestos con poco exceso de energía, lo que resulta en una fragmentación menor, convirtiéndolo en un excelente método para medir el aire ambiente (de Gouw et al., 2003; Dunne et al., 2018; Ionicon Analytik GmbH, 2014; Warneke et al., 2011). Los parámetros de cada PTR-MS se describen en la Tabla 1. Para las mediciones de 2022, se realizó una calibración periódica durante las mediciones, con blancos automáticos tomados cada hora para MSY y cada 6 horas para BCN. Para la medición en 2017, se realizó una calibración al inicio de la misma. Dado que faltaba una medición en blanco para el período de medición, se realizó una aproximación del blanco utilizando blancos de una campaña anterior en la que se usó el mismo instrumento. La Tabla 1 presenta los períodos de medición en ambas estaciones, el instrumento utilizado y la frecuencia de medición. Los períodos se seleccionaron con una duración de aproximadamente 1 mes, periodo en el que había disponibilidad de datos tanto en BCN como en MSY.

Tabla 1: Períodos de muestreo con los instrumentos de medición utilizados, fechas y frecuencia de muestreo.

Estación	Periodo	Instrumento	Inicio	Finalización	Frecuencia
Barcelona	Invierno	PTR-ToF-MS 4000X2	08 Feb 2022	07 Mar 2022	10 seg.
Barcelona	Verano	PTR-ToF-MS 4000X2	23 May 2022	27 Jun 2022	10 seg.
Montseny	Invierno	PTR-MS Quad	17 Feb 2022	02 Mar 2022	25 seg.
Montseny	Verano	PTR-MS Quad	31 May 2022	14 Jun 2022	25 seg.
Montseny	2017	PTR-ToF-MS 8000	22 Jun 2017	20 Jul 2017	3 min.

Se utilizaron dos estándares multicomponente preparados gravimétricamente (*gravimetrically prepared multicomponent standards*) creados por Apel-Riemer (Apel-Riemer Environmental Inc., Miami, EE. UU.) y Restek (Restek Corporation, Bellefonte, PA, EE. UU.) que contenían todos los COVs discutidos aquí y se calibraron en función de la humedad en varios pasos de dilución. Estas calibraciones utilizaron aire sintético humidificado para diluir los estándares y se regularon lo más cerca posible de la humedad durante las medidas de aire ambiente. En la Tabla 2, se presenta una lista de los compuestos. Cabe destacar que, dado que el PTR-MS mide las masas exactas de los compuestos no es específico para compuestos individuales, ya que compuestos con las mismas masas pueden interferir con la señal medida. Los compuestos se asignaron a las

masas en función de su masa exacta, los compuestos incluidos en el *canister* de calibraciones, la base de datos *GLOVOCs* (Yáñez-Serrano et al., 2021b) y mediciones previas en la zona de estudio (Peñuelas et al., 2009; Seco et al., 2013, 2011; Yáñez-Serrano et al., 2021a). Sin embargo, es posible que otros compuestos contribuyan a estas masas durante las medidas ambientales. Si bien la mayoría de las masas tenían asignado un solo compuesto, algunas masas tenían asignados varios compuestos. Hay que tener en cuenta que una relación masa-carga (m/z) de 59 es la misma tanto para la acetona como para el propanal. Sin embargo, las concentraciones ambientales de propanal son significativamente más bajas en comparación con la acetona (Hellén et al., 2004; Li et al., 2018). Por lo tanto, en este estudio, en la mayoría de los casos, se asumirá que el m/z 59 es acetona. Se produjo una situación similar con el m/z 69, que se atribuyó principalmente al isopreno, pero puede tener interferencia posible de furano y fragmentos de 2-methyl-3-butene-2-ol (MBO); sin embargo, estas concentraciones son mucho más bajas en comparación con el isopreno. Por lo tanto, en este estudio, se asumirá que el m/z 69 es isopreno (Jurán et al., 2017; Karl et al., 2012; Kaser et al., 2013). Por otro lado, el m/z 71 puede ser tanto metilvinilcetona (MVK) como metacroleína (MACR) ya que ambos son isómeros de C₄H₆O. Por lo tanto, esta masa se consideró una combinación de estos dos COVs. Además, el m/z 107 puede ser etilbenceno, o-, p- o m-xileno, y por lo tanto se denominan aromáticos C₈, ya que todos son isómeros de C₈H₁₀. Otro COV común con m/z 107 es el benzaldehído (C₇H₆O). Aunque el benzaldehído tiene una masa exacta diferente y se puede distinguir mediante PTR-ToF-MS, no se puede descartar que interfiera en el pico de aromáticos C₈ cuando se utilizan instrumentos PTR-MS basados en *cuadrupolo*. Finalmente, el m/z 137 contiene varios monoterpenos que son isómeros de C₁₀H₁₆ y, por lo tanto, se denominan monoterpenos. La incertidumbre en las mediciones se calculó de acuerdo con el enfoque de propagación de errores (Doerffel, 1984). Este método calcula la incertidumbre total del PTR-MS teniendo en cuenta la incertidumbre de la calibración lo que incluye errores en el estándar de gas multicomponente y en el controlador de flujo de masa), el instrumento PTR-MS y el *background error*.

Tabla 2: Lista de compuestos calibrados para el PTR-Quad-MS y PTR-ToF-MS con la relación masa-carga (m/z), límite de detección promedio (LoD) y mediana de incertidumbres (%):

m/z	Compuesto calibrado	Compuesto atribuido	LoD		Incertidumbre
			PTR-Quad-MS	PTR-ToF-MS	
33	Metanol	Metanol	1,98	0,13	17%
42	Acetonitrilo	Acetonitrilo	0,07	0,01	18%
45	Acetaldehído	Acetaldehído	0,16	0,09	10%
59	Acetona	Acetona Propanal	0,17	0,04	8%
69	Isopreno	Isopreno Furano (Quad-MS) MBO fragment	0,16	0,05	12%
71	Metil vinyl cetona	Metil vinyl cetona Methacrolein	0,12	0,01	11%
73	Metil etil cetona	Metil etil cetona	0,10	0,02	11%
79	Benceno	Benceno	0,06	0,01	9%
93	Tolueno	Tolueno	0,18	0,01	6%
107	Etilbenceno	C ₈ aromáticos	0,42	0,01	7%
107	o-, m-, p-xileno				
137	α -Pineno	Monoterpenos	0,05	0,01	12%

La Tabla 2 también indica la mediana de la incertidumbre como porcentaje, en función de la incertidumbre del *gas calibración*, los blancos y las mediciones combinadas. Los cálculos del potencial de formación de ozono, el potencial de formación de SOA y las correlaciones se describen en la Sección 1 del SI.

3.3 Análisis de contribución de fuentes mediante PMF

El análisis de contribución de fuentes se realizó en el conjunto de datos de COVs mediante el uso de PMF utilizando el software PMF v5.0 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (Norris et al., 2014). PMF es una herramienta de análisis de factores multivariados (*multivariate factor analysis tool*) que descompone las tendencias temporales en la composición química en contribuciones de factores y perfiles químicos al realizar un balance de masa química entre las concentraciones de especies medidas y la suma de las contribuciones de fuentes para esas especies:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj} + e_{ij}$$

Donde 'X' es la matriz de datos con 'i' número de muestras y 'j' número de especies químicas. 'p' es el número de fuentes, 'f' es el perfil químico de cada fuente con contribución de masa 'g', y 'e_{ij}' es el residual para cada muestra. Para obtener perfiles de factores más precisos, ciertos COV se configuraron como especies "débiles", lo que significa que la incertidumbre se triplica. Estas especies se seleccionaron en función de la relación señal-ruido ($0.5 > S/N > 1.5$) y anomalías visuales en los *factor profiles*. Las especies fuertes incluyeron acetona, isopreno, benceno, tolueno y monoterpenos. Las especies débiles incluyeron metanol, acetonitrilo, acetaldehído, MVK+MACR, metil etil cetona (MEK) y aromáticos C₈.

En este estudio, se utilizó una solución multisitio (*multisite solution*) al agregar los datos de BCN y MSY en un solo conjunto de datos. Los principales beneficios de ejecutar un PMF multisitio fueron la inclusión de un conjunto de datos más grande en comparación con los modelos PMF de un solo sitio por separado. Este enfoque produce resultados más sólidos y puede obtener perfiles de fuentes comunes a ambos sitios, lo que permite una comparación directa entre las dos estaciones. Esto no se había hecho previamente para las mediciones de COVs en el área de estudio, pero se ha aplicado con éxito a la especiación química de material particulado (in 't Veld et al., 2023, 2021; Pandolfi et al., 2016). Sin embargo, este análisis implica limitaciones derivadas de la distancia física entre las dos estaciones, posibles diferencias en los tipos de fuentes locales y su magnitud, y perfiles químicos diferentes para los mismos tipos de fuentes (Escrig et al., 2009). Los resultados se sometieron a 100 remuestreos (*bootstrap*) y se utilizó un modelo de desplazamiento (*displacement model*) para determinar las incertidumbres en los resultados del PMF.

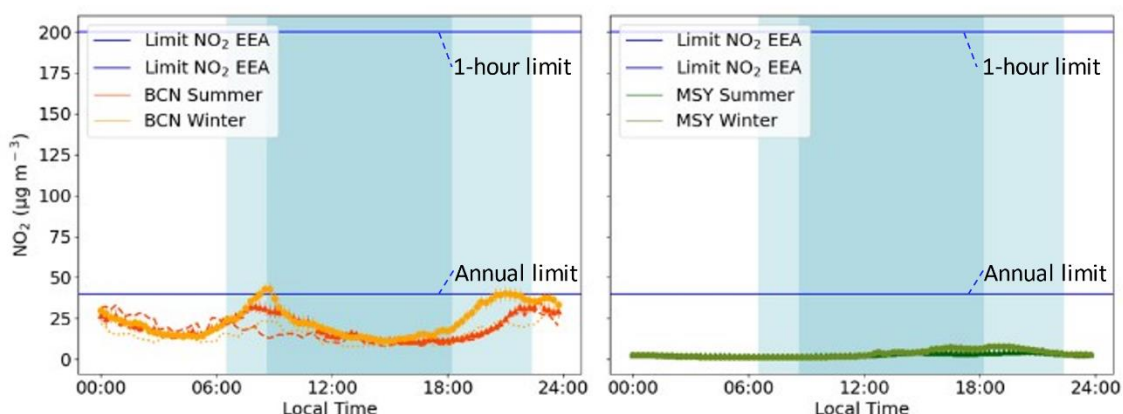
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Concentración de COVs

La Tabla 3 presenta los 11 compuestos, sus masas y sus concentraciones promedio (tomadas durante toda la campaña, Sección 3 del Material Suplementario) separadas por época del año (invierno o verano) y estación. Una descripción detallada de las especies de COVs medidas se encuentra en la Sección 4 del SI. En todos los casos (tanto en BCN como en MSY durante ambas estaciones), el metanol fue el COV más abundante, que en su mayoría se originó a partir de emisiones biogénicas y formación secundaria (Holzinger et al., 2005, 1999; Lewis et al., 2005; Seco et al., 2007; Sjostedt et al., 2012). La acetona fue el segundo COV más abundante y mostro los mismos orígenes que el metanol (Arnold et al., 2004; Holzinger et al., 2005, 1999; Lewis et al., 2005; Seco et al., 2007; Singh et al., 1994; Sjostedt et al., 2012). Los altos niveles de estos COVs oxigenados de cadena corta se deben a su baja reactividad con oxidantes atmosféricos, especialmente en comparación con el otro conjunto de COVs (Tabla 5), que se discutirá en detalle en secciones posteriores.

Tabla 3: Concentraciones promedio para toda la campaña de los 11 COVs medidos en este estudio, en partes por mil millones (ppbv), con la desviación estándar. Los datos están separados por periodo y estación. m/z es el estándar para la masa dividida por la carga.

Compuesto	m/z	Barcelona		Montseny	
		Invierno	Verano	Invierno	Verano
Metanol	33	3,50 ± 4,87	3,73 ± 3,58	1,46 ± 0,80	3,89 ± 1,67
Acetonitrilo	41	0,41 ± 0,81	0,29 ± 0,59	0,10 ± 0,06	0,12 ± 0,05
Acetaldehído	43	0,92 ± 0,86	0,31 ± 0,27	0,48 ± 0,28	0,84 ± 0,44
Acetona + propanal	59	1,93 ± 1,89	2,50 ± 2,14	1,02 ± 0,49	2,76 ± 1,04
Isopreno	69	0,04 ± 0,16	0,18 ± 0,16	0,05 ± 0,09	0,30 ± 0,42
MVK+MACR	71	0,09 ± 0,07	0,17 ± 0,15	0,05 ± 0,06	0,55 ± 0,50
MEK	73	0,22 ± 0,18	0,24 ± 0,21	0,19 ± 0,16	0,30 ± 0,18
Benceno	79	0,14 ± 0,20	0,08 ± 0,11	0,13 ± 0,08	0,04 ± 0,06
Tolueno	93	0,47 ± 0,66	0,80 ± 1,00	0,22 ± 0,31	0,09 ± 0,10
C ₈ aromáticos	107	0,64 ± 1,02	0,87 ± 1,01	0,29 ± 0,38	0,15 ± 0,15
Monoterpenos	137	0,05 ± 0,07	0,19 ± 0,25	0,02 ± 0,02	0,45 ± 0,53



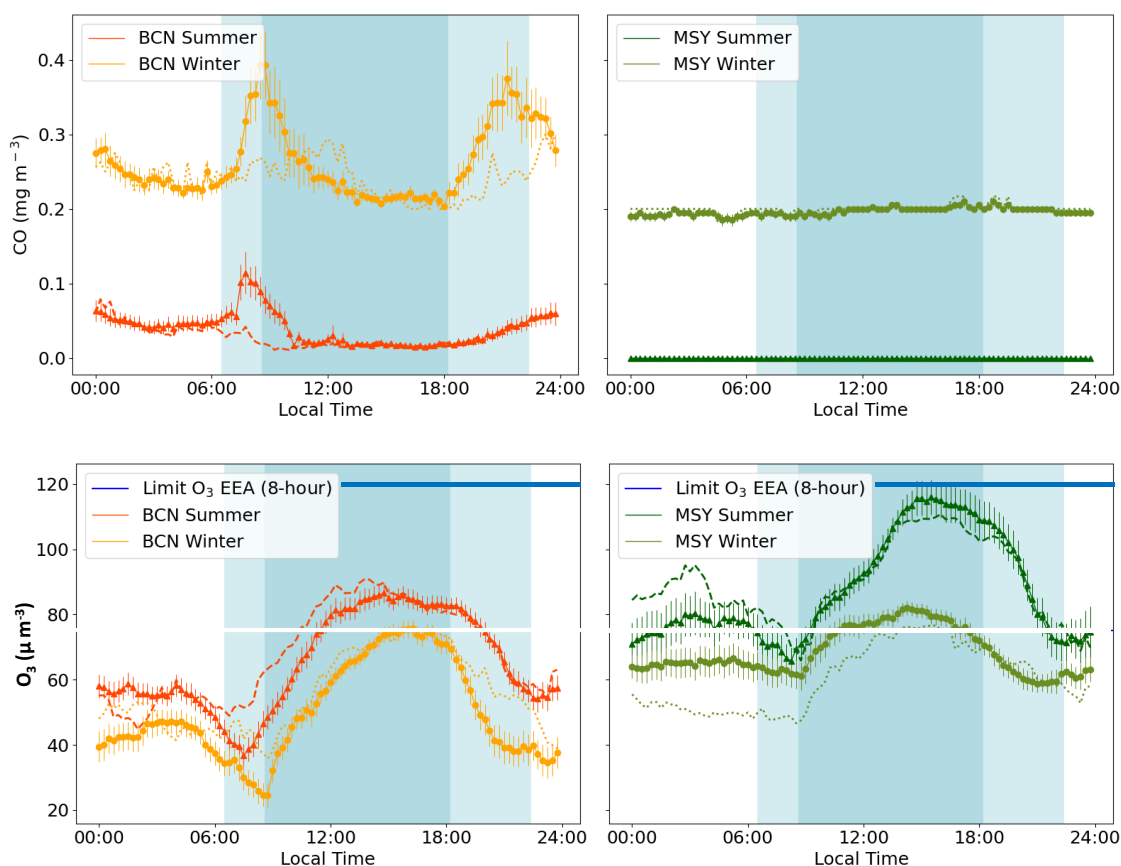


Figura 2: Variación diaria promedio de las concentraciones de NO_2 (arriba), CO (en el medio) y O_3 (abajo), promediadas en intervalos de 15 minutos, en los mismos días de las mediciones de COVs. Las líneas punteadas representan la variación diaria en fines de semana. Las líneas azules representan los estándares actuales de calidad del aire de la UE (EC, 2008) establecidos para promedios octohorarios (O_3), promedios de 1 hora (NO_2) o promedios anuales (NO_2). Los ciclos de CO en MSY no se muestran debido a su precisión. El límite promedio octohorario de CO es de 10 mg m^{-3} , muy por encima de la escala de este gráfico y, por lo tanto, no se muestra. El fondo azul oscuro representa las horas de luz durante el invierno (febrero-marzo), mientras que el fondo azul claro representa las horas de luz durante el verano (mayo-junio).

Las concentraciones promedio obtenidas se compararon con trabajos anteriores realizados en la zona de estudio entre 2009 y 2019 (Sección 5 del SI). La comparación muestra que las concentraciones en MSY se mantuvieron estables entre 2009 y 2019, lo que indica constancia en la calidad del aire regional con respecto a los COV. En BCN, se observaron diferencias, probablemente a causa de los diferentes períodos y protocolos de medición utilizados. Además, dado que BCN está ubicada más cerca de las fuentes de emisión en comparación con MSY, las mediciones podrían ser más propensas a las variaciones de las fuentes locales de una campaña a otra, especialmente en lo que respecta a los valores promedio de campañas de medición a corto plazo. En verano, todos los COVs en MSY muestran un ligero pico por la tarde (Figura 3). Se trata de una anomalía desconocida observada en la estación MSY, que también se observó en los datos de temperatura y radiación. Este fenómeno también fue observado por Yáñez-Serrano et al. (2021a), quienes muestrearon COVs a pocos kilómetros de la estación de medición, lo que indica que no se trata de una anomalía de la propia estación de medición.

Cabe señalar que las concentraciones observadas no representan las concentraciones iniciales de los COVs debido a las pérdidas fotoquímicas, especialmente en condiciones de alta

temperatura y durante episodios de O₃ (Liu et al., 2023). Tres estudios en China compararon la atribución de fuentes de COVs utilizando tanto las concentraciones observadas como las concentraciones iniciales de COVs, utilizando un modelo de cajas. Aunque varios factores se subestimaron considerablemente, los tres estudios encontraron la misma cantidad de factor (Liu et al., 2023; Wu et al., 2023; Yang et al., 2022). Sin embargo, Gu et al. (2023) indicaron que el uso de la concentración inicial permitió identificar una fuente separada proveniente de industria petroquímica.

La subestimación debida a la pérdida fotoquímica afecta a los COVs con reactividades relativamente altas. En el caso de este estudio, esto involucraría principalmente a los compuestos aromáticos, isopreno y monoterpenos. Los estudios mencionados muestran que los alquenos son el grupo con la mayor pérdida fotoquímica. Liu et al. (2023) mostró una subestimación del 73% de las fuentes biogénicas, que en su mayoría se atribuyó al isopreno, mientras que Gu et al. (2023) encontró que el isopreno tuvo una pérdida fotoquímica del 98,6% durante su período de estudio. Sin embargo, Wu et al. (2023) afirmó que al utilizar la relación xileno/etileno para calcular las concentraciones iniciales de COVs, que es la forma común de cálculo, implicaría una sobreestimación significativa de la concentración inicial de isopreno. Usando un modelo de reacción secuencial y los productos fotoquímicos MVK y MACR, se determinó que el isopreno se subestimó en más del 50% (Stroud et al., 2001).

En cuanto a los compuestos aromáticos, Wu et al. (2023) estimaron una pérdida del 13,1% de las concentraciones iniciales de aromáticos debido a la pérdida fotoquímica. Esto se debió principalmente al tolueno y los xilenos, con una contribución menor del benceno y el etilbenceno. Gu et al. (2023) observó una pérdida del 66,2% de hidrocarburos aromáticos, principalmente impulsada por el trimetilbenceno y el estireno, pero también por el tolueno, el xileno y el etilbenceno en menor medida. Yang et al. (2022) calculó una pérdida del 72,6% de aromáticos debido a la pérdida fotoquímica, con especial énfasis en el xileno y el tolueno disminuyendo considerablemente. Liu et al. (2023) observó una disminución mucho menor en los aromáticos, con una disminución del 31,7% debido a la pérdida fotoquímica. Esto se debió principalmente a los xilenos, el tolueno y el estireno, seguido del benceno y el etilbenceno. Otros COVs se vieron menos afectados por la pérdida fotoquímica, por lo que se espera una subestimación de los compuestos biogénicos y aromáticos debido a la pérdida fotoquímica.

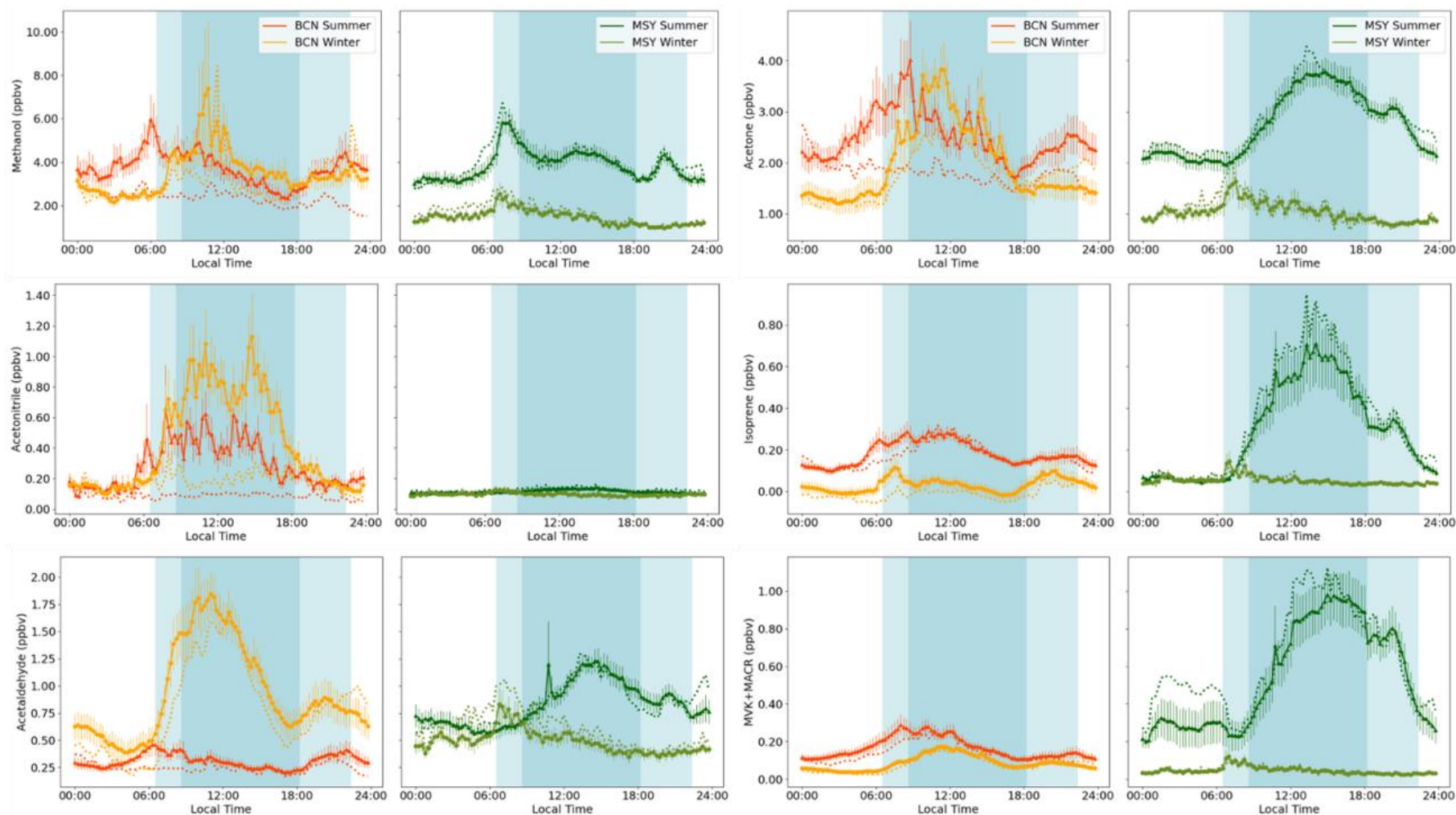


Figura 3. Variación diaria promedio de las concentraciones promediadas en intervalos de 15 minutos de todos los COV, con sus respectivas desviaciones estándar. Las líneas punteadas representan la variación diaria durante los fines de semana. Naranja: BCN Verano (mayo - junio); Amarillo: BCN Invierno (febrero - marzo); Verde oscuro: MSY Verano (mayo - junio); Verde claro: MSY Invierno (febrero - marzo). El fondo azul oscuro representa las horas de luz durante el invierno, mientras que el fondo azul claro representa las horas de luz durante el verano.

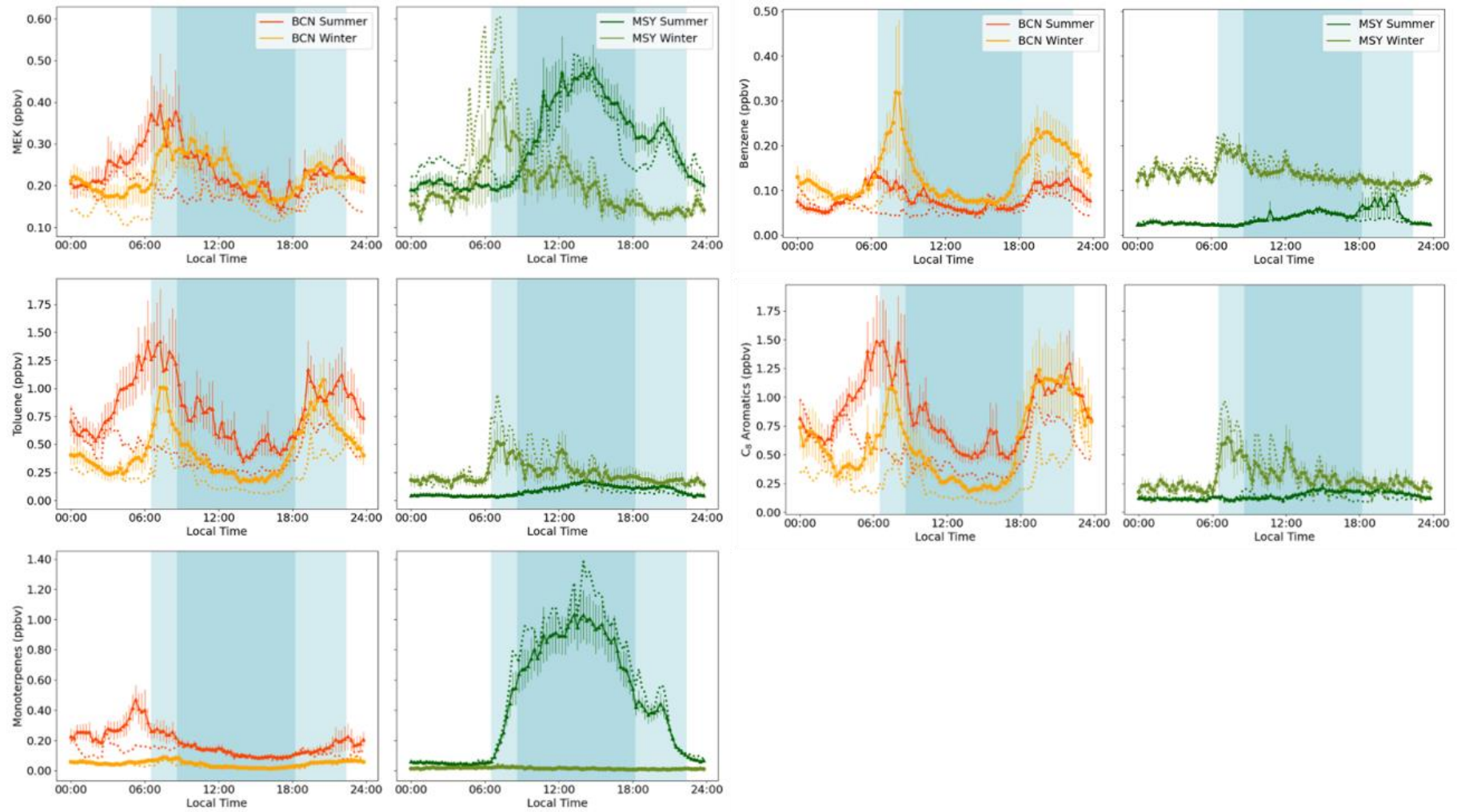


Figura 3. Continuación

4.2 Atribución de fuentes

Para determinar las fuentes de los COVs analizados, se realizó una atribución de fuentes mediante PMF multisitio. El modelo se aplicó a un conjunto de datos agregado de ambos periodos de verano e invierno en las estaciones. Esto permitió comparar los perfiles de origen entre las diferentes épocas del año y localizaciones. El análisis identificó cinco factores (Tabla 4), cuyos perfiles se presentan en la Figura 4. Para facilitar la interpretación, todos los nombres de factores están escritos en cursiva en este informe. El número óptimo de fuentes se seleccionó examinando los valores de Q, los residuos, los gráficos de espacio G y el significado físico de los factores. Para confirmar los perfiles óptimos de factores del modelo PMF, los datos también se sometieron a un proceso de remuestreo. Cada conjunto de datos se remuestreó 100 veces con un valor mínimo de correlación R de 0.6. Finalmente, se estimó el error del modelo utilizando el método de *base model displacement*.

- **Factor 1: Antropogénicas I: tráfico e industria**
 - Fuente originada a partir de emisiones de tráfico e industria en BCN y principalmente de transporte a larga distancia en MSY.
- **Factor 2: Antropogénicas II: tráfico y quema de biomasa**
 - Fuente antropogénica adicional que representa una segunda fuente de tráfico y quema de biomasa.
- **Factor 3: Fuente de oxidación de isopreno**
 - Contiene isopreno y sus productos de oxidación, que son tanto antropogénicos como biogénicos en BCN, y principalmente biogénicos en MSY.
- **Factor 4: Factor de monoterpenos**
 - Fuente biogénica en ambas estaciones conteniendo solo monoterpenos.
- **Factor 5: Factor de COVs long-lifetime**
 - Fuente que combina los COVs de larga vida atmosférica. Se trata de COVs principalmente antropogénicos en BCN, y biogénicos formados mediante fotooxidación en MSY. Esta fuente también contenía COVs que no pudieron atribuirse a los otros cuatro factores.

Tabla 4: Concentraciones promedio (ppbv) de toda la campaña de las cinco fuentes PMF multisitio, con las desviaciones estándar.

Fuente	Barcelona		Montseny	
	Verano	Invierno	Verano	Invierno
Tráfico & industria	2,47 ± 2,84	1,18 ± 1,96	0,00 ± 0,20	0,47 ± 0,93
Tráfico & quema de biomasa	0,68 ± 0,87	1,97 ± 1,86	0,79 ± 0,68	2,20 ± 0,71
Oxidación Isopreno	0,53 ± 0,46	0,20 ± 0,35	1,36 ± 1,72	0,17 ± 0,16
Monoterpenos	0,57 ± 0,85	0,12 ± 0,18	1,53 ± 1,72	0,02 ± 0,04
COVs de larga vida atmosférica	4,60 ± 3,39	4,44 ± 3,91	5,68 ± 1,61	2,46 ± 0,93

Para confirmar los hallazgos de la atribución de origen PMF multisitio, se realizaron análisis de PMF separados para las estaciones BCN y MSY, combinando ambas épocas del año. Todas las fuentes se identificaron en análisis de PMF separados con las siguientes observaciones:

En MSY, las fuentes biogénicas se identificaron como una sola fuente combinando isopreno, MVK+MACR y monoterpenos. En BCN, las fuentes biogénicas se separaron en dos fuentes diferentes, como se observó en la solución multisitio. Como se describirá más adelante en esta sección, esta

diferencia se debe a los siguientes factores. En el área de BCN, el isopreno puede ser emitido tanto por fuentes biogénicas como antropogénicas; sin embargo, en MSY una fuente antropogénica de este tipo se puede considerar negligible. Además, el factor de *COVs de larga vida atmosférica* se separó en dos grupos distintos en MSY, uno de los cuales estaba caracterizado por COVs fotooxidados, lo que faltaba en el PMF de BCN y, por lo tanto, en el PMF multisitio. Todas las demás fuentes se identificaron en ambas estaciones con los mismos trazadores.

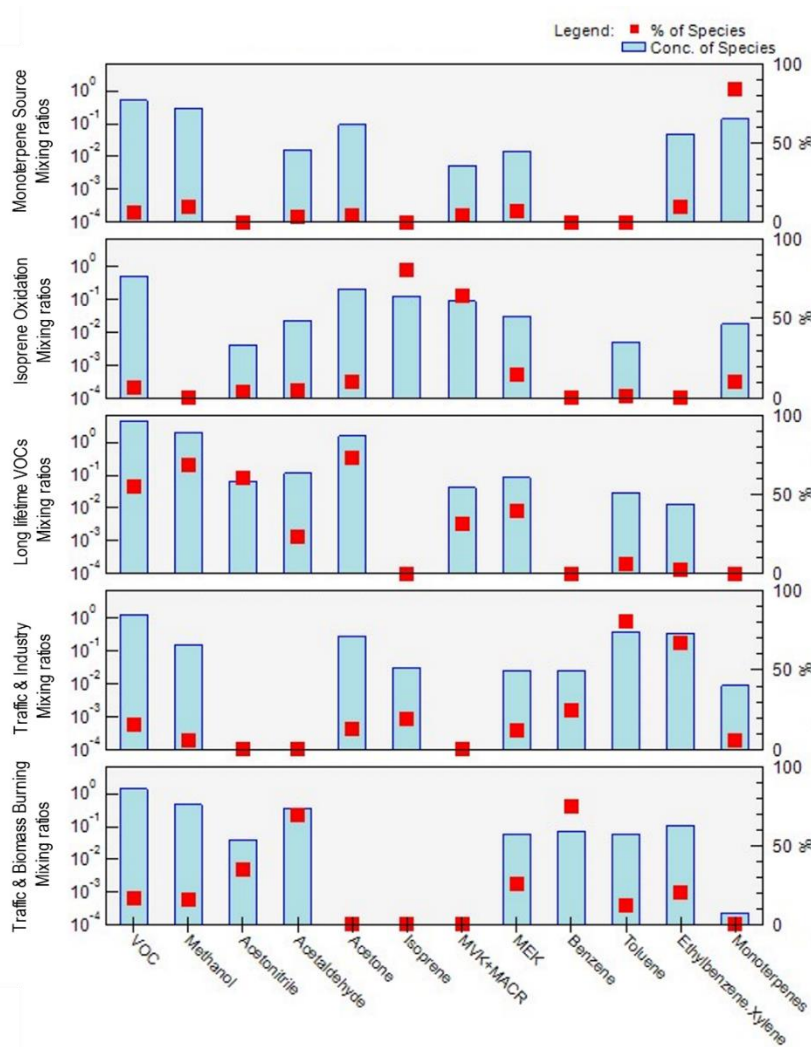


Figura 4: Factor profiles del análisis PMF utilizando el conjunto de datos multisitio completo de ambas épocas del año en BCN y MSY. Los COVs se presentan en el eje inferior; las concentraciones (ppbv) de los COVs en el factor se muestran en las barras azules en el eje vertical izquierdo, y las contribuciones porcentuales relativas de cada especie química a dicho factor se muestran como cuadrados rojos en el eje vertical derecho.

La Tabla 4 muestra la contribución promedio de masa de cada factor de origen. Los COVs de larga vida atmosférica representan el 46-61% de la masa relativa de COV total (TCOV), lo que muestra su alta contribución a las concentraciones de COVs atmosféricos debido a sus tiempos largos de residencia en la troposfera en ambas estaciones. Debido a la variedad de fuentes, este factor fue similar entre verano e invierno en BCN, pero en MSY se encontraron niveles más altos en verano debido a emisiones biogénicas adicionales. La fuente *tráfico e industria* fue la segunda fuente más importante en BCN (15-28%), mientras que fue minoritaria (0-9%) en MSY debido a la distancia con respecto a las fuentes de tráfico e industria. La fuente *tráfico y quema de biomasa* muestra una contribución relativamente mayor a la TCOV relativa en ambas estaciones, con un 8% durante el verano y un 25-41% durante el

invierno debido a las emisiones de calefacción residencial. Los factores biogénicos (*oxidación de isopreno y monoterpenos*) fueron mucho más altos en MSY en comparación con BCN debido a su proximidad a las fuentes. Sin embargo, es importante señalar que las masas de los otros factores se subestiman considerablemente debido a la pérdida fotoquímica de compuestos aromáticos, isopreno y monoterpenos. Estudios han demostrado una subestimación considerable de al menos el 50% para el isopreno y una subestimación de entre el 13,1 y el 72,6% para los aromáticos (Gu et al., 2023; Liu et al., 2023; Stroud et al., 2001; Wu et al., 2023; Yang et al., 2022). Por lo tanto, la concentración en masa de los 5 factores (Tabla 4), sobrestima la contribución relativa del factor de *COVs de larga vida atmosférica*, que es el único factor que no contiene aromáticos o alquenos. La incertidumbre exacta no se puede determinar, ya que es muy específica de la ubicación y el compuesto y depende en gran medida de las condiciones meteorológicas y de oxidación. Sin embargo, los *COVs de larga vida atmosférica* seguirían siendo el factor con la mayor concentración en masa, ya que incluso si todas las fuentes se incrementaran en un 70%, que fue la estimación aproximada de la pérdida fotoquímica reportada en varios estudios (Gu et al., 2023; Liu et al., 2023; Stroud et al., 2001; Wu et al., 2023; Yang et al., 2022), ésta seguiría siendo la fuente con mayor contribución (excepto en MSY en invierno).

4.2.1 Factor 1: Antropogénicas I: Tráfico e Industria

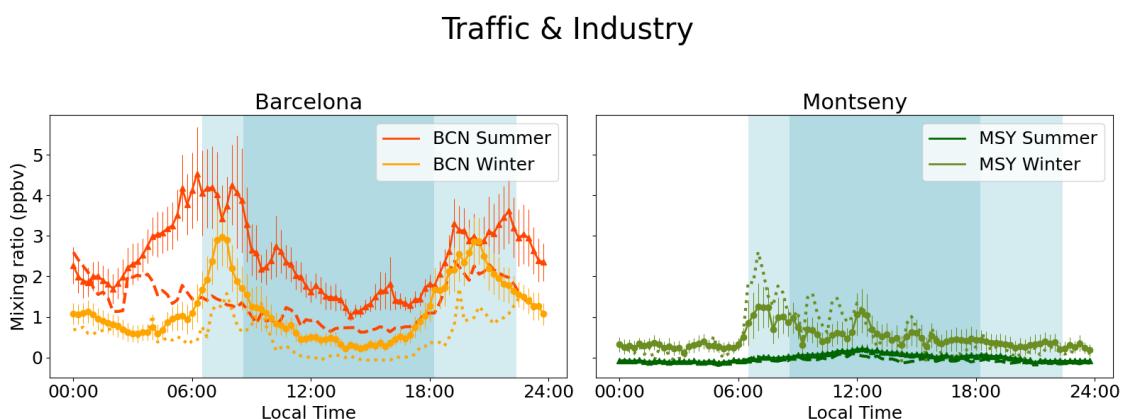


Figura 5: Variación diurna de las concentraciones (promedios de 15 minutos) del Factor 1 (Antropogénico I: Tráfico e Industria) en BCN (izquierda) y MSY (derecha) durante toda la semana, con las respectivas desviaciones estándar. Las líneas punteadas representan los fines de semana. El fondo azul oscuro representa las horas diurnas durante el invierno, mientras que el fondo azul representa las horas diurnas durante el verano.

El Factor 1 fue principalmente trazado por el tolueno (81% del tolueno total) y los aromáticos C₈ (67%), con trazadores de benceno (25%) e isopreno (19%, discutido en más detalle en el Factor 3). Estos COVs son principalmente emitidos por fuentes antropogénicas. El alto contenido de hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados sin COVs biogénicos refuerza más el origen antropogénico de este factor.

La variación diurna en BCN (Figura 5) mostró dos picos claros provenientes del tráfico durante ambas épocas del año (8:00 y 20:00), coincidiendo con los de CO y NO₂ (Figura 2). Estudios anteriores en BCN determinaron que las emisiones de COVs antropogénicos son causadas principalmente por el tráfico en carretera (Filella y Peñuelas, 2006; in 't Veld et al., 2021; Jiménez et al., 2005). Las concentraciones más bajas durante los fines de semana confirman aún más esto, ya que las emisiones antropogénicas del tráfico e industria son significativamente menores durante los fines de semana en comparación con los días laborables. Esto también se observó para CO y NO₂ (Filella y Peñuelas, 2006; in 't Veld et

al., 2021), además de para los principales componentes de este factor, tolueno y aromáticos C_8 (Figura 3), lo que indica que ambos gobiernan este factor.

Estas observaciones apuntan al origen antropogénico de este factor. La relación tolueno/benceno (T/B) confirma el origen antropogénico del tolueno y el benceno. Generalmente, se observan relaciones $T/B > 8$ o 10 en áreas industriales (Cui et al., 2022; Pinthong et al., 2022; Tan et al., 2021), mientras que relaciones en el rango 1,0 a 4,3 indicarían emisiones de tráfico como fuente principal (Cui et al., 2022; Heeb et al., 2000; Khoder, 2007; Langford et al., 2009; Pinthong et al., 2022). Si la relación T/B cayera por debajo de 1, la principal fuente de emisiones vendría de la quema de biomasa (Liu et al., 2008; Tan et al., 2021). En ambas estaciones, la relación T/B fue más baja en invierno en comparación con el verano (Figura 6). En BCN, la relación T/B fue de $9,73 \pm 5,16$ durante el verano, lo que indica que en BCN dominan las emisiones industriales mezcladas con emisiones de tráfico, ya que las emisiones industriales se caracterizan por bajos niveles de benceno y altos niveles de tolueno (Filella y Peñuelas, 2006; Seco et al., 2013). Durante el invierno, la relación T/B fue más baja, con $2,92 \pm 2,28$, en línea con estudios anteriores realizados en el área de estudio (Filella y Peñuelas, 2006; Seco et al., 2013). Los valores más bajos durante el invierno se debieron también a un aumento en las emisiones de benceno provenientes de calefacción residencial, lo que se discutirá más adelante en el apartado del *Factor 2*. Durante ambas épocas del año, se observó una disminución en la relación T/B debido a la disminución sustancial de las emisiones de tráfico durante el fin de semana (Jiménez et al., 2005). La disminución entre el verano y el invierno también se observó en MSY, donde la relación T/B fue de $3,58 \pm 3,50$ durante el verano en comparación con $2,44 \pm 2,91$ en invierno debido al mismo fenómeno. Los valores más bajos en MSY en comparación con BCN fueron el resultado del envejecimiento fotoquímico, ya que el tolueno es consumido más rápidamente que el benceno (Tabla 5) (Gelencsér et al., 1997; Seco et al., 2013). La estación de MSY se encuentra alejada de las fuentes de tráfico e industria, lo que probablemente involucra masas de aire transportadas resultando en una relación T/B más baja.

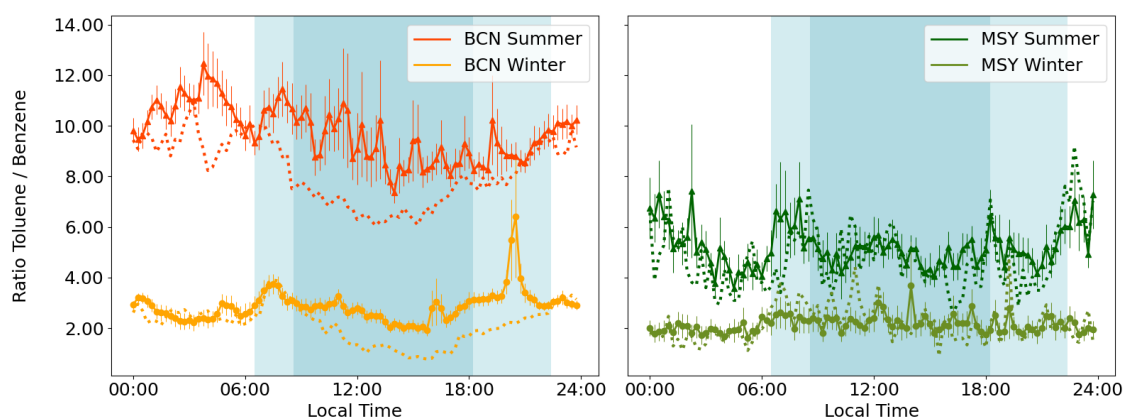


Figura 6: Variación diurna de la relación tolueno/benceno (T/B) (promedios de 15 minutos) en Barcelona (izquierda) y Montseny (derecha), por temporada. Las líneas punteadas representan los fines de semana.

Es importante destacar que las emisiones antropogénicas suelen ser más altas en invierno que en verano en BCN, como se observó en los niveles de NO_2 y CO (Figura 2) (in 't Veld et al., 2021; Pandolfi et al., 2016; Pérez et al., 2016; Querol et al., 2014, 2001; Viana et al., 2013) y estudios anteriores de benceno y tolueno en BCN (Filella y Peñuelas, 2006). Sin embargo, en este estudio, las concentraciones de tolueno y aromáticos C_8 en la atmósfera fueron más altas durante el verano en BCN, mientras que

los niveles de invierno fueron más altos en MSY (Tabla 3). De momento se desconocen las causas de los mayores niveles en verano.

El *Factor 1* mostró una alta correlación con otros contaminantes antropogénicos en el área de estudio, como las concentraciones de CO en BCN (verano: $r = 0,73$; invierno: $r = 0,83$), las concentraciones de NO₂ (verano: $r = 0,46$; invierno: $r = 0,66$) y otros factores antropogénicos, a saber, el *factor de tráfico y quema de biomasa (Factor 2)* (verano: $r = 0,55$; invierno: $r = 0,89$) y el *factor de oxidación de isopreno (Factor 3)* (verano: $r = 0,42$; invierno: $r = 0,72$), que se discutirán en sus respectivas secciones. En general, el *Factor 1* representa emisiones de tráfico e industria en BCN.

En MSY, las concentraciones del *Factor 1* fueron considerablemente más bajas en comparación con BCN debido a su ubicación, alejada de fuentes antropogénicas. Durante el verano, los niveles fueron despreciables y aumentaron en invierno debido a mayores emisiones antropogénicas. Durante el verano en MSY, el *factor de tráfico e industria* mostró cierta correlación con la radiación solar ($r = 0,42$), con concentraciones crecientes durante las horas de luz en comparación con la tarde (Figura 6), mientras que no se observaron los dos picos típicos asociados a las horas punta en BCN. Todas las demás correlaciones con contaminantes antropogénicos no fueron estadísticamente significativas. Esto indica que, en lugar de un origen antropogénico, dicho factor podría tener cierta contribución biogénica en MSY. Por ejemplo, el tolueno podría ser emitido por encinas y pinos mediterráneos (Heiden et al., 2009; Holzinger et al., 2000; Misztal et al., 2015). La Figura S5 presenta la variación diurna del tolueno y la temperatura para cada día, donde se observa un pico durante el mediodía en la mayoría de los días medidos, pero ausente en BCN. Esta correlación se observa para el tolueno, pero no para los aromáticos C₈. Aunque la variación diurna muestra un patrón similar tanto para el tolueno como para los aromáticos C₈, la correlación entre estos dos compuestos en MSY no es tan alta ($r = 0,52$, en comparación con $r = 0,94$ en BCN para la misma temporada). Ambos COVs muestran una correlación significativa con otros trazadores antropogénicos (Figura S3-4), lo que indicaría un origen antropogénico para este factor con una contribución biogénica menor a partir del tolueno. Yáñez-Serrano et al. (2021) identificaron un factor similar en una ubicación cercana a la estación MSY y lo atribuyeron a emisiones de tráfico, que fue el factor de contribución menor durante el verano, como se observa en este estudio. Tan et al. (2021) también encontraron una fuente antropogénica en Hong Kong con los mismos trazadores, atribuyéndola a emisiones industriales y de tráfico.

4.2.2 Factor 2: Antropogénicas II: Tráfico y quema de biomasa

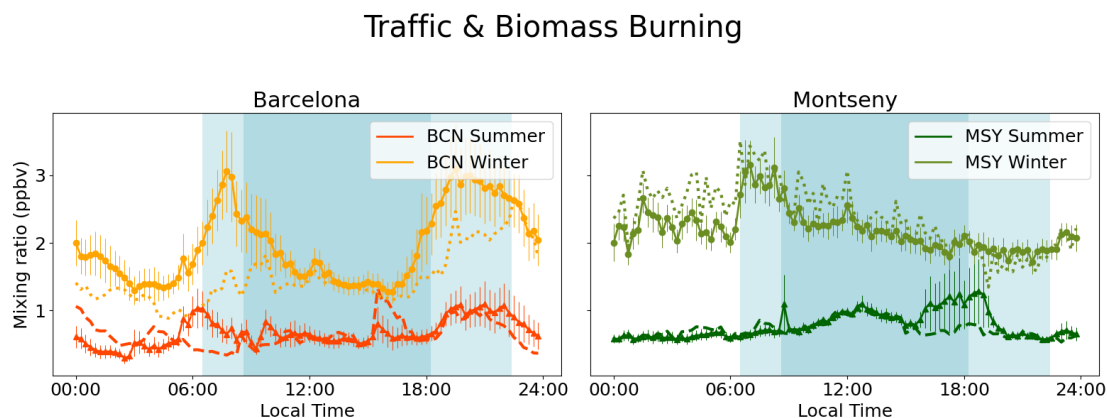


Figura 7: Variación diurna de las concentraciones (promedios de 15 minutos) del Factor 2 (Antropogénico II: Tráfico y quema de Biomasa) en BCN (izquierda) y MSY (derecha), con las respectivas desviaciones estándar. Las líneas punteadas representan

los fines de semana. El fondo azul oscuro representa las horas diurnas durante el invierno, mientras que el fondo azul representa las horas diurnas durante el verano.

El *Factor 2* fue trazado principalmente por benceno (69%), acetaldehído (67%) y acetonitrilo (36%), así como varios COVs oxigenados (OCOVs), como el MEK (27%), el metanol (19%) y los aromáticos C_8 (19%). Tanto el benceno como acetonitrilo son marcadores típicos de la quema de biomasa. Otros estudios han indicado que acetaldehído, el MEK y el metanol pueden también originarse a partir de la quema de biomasa (Cerqueira et al., 2013; Holzinger et al., 1999; Li et al., 2014; Tan et al., 2021).

La concentración de este factor fue mucho más alta durante el invierno en comparación con el verano en ambas estaciones. Aunque la quema de biomasa puede tener diversas fuentes como incendios forestales y quema de residuos agrícolas, el aumento durante el invierno indicó su origen en calefacción residencial, lo que ya se había detectado previamente en el área de estudio (Reche et al., 2012; Viana et al., 2013). La relación tolueno/benceno (T/B) también confirmó esto, con ratios más bajos durante la temporada de invierno en comparación con el verano en ambas estaciones, indicando una mayor influencia de la quema de biomasa (Figura 8).

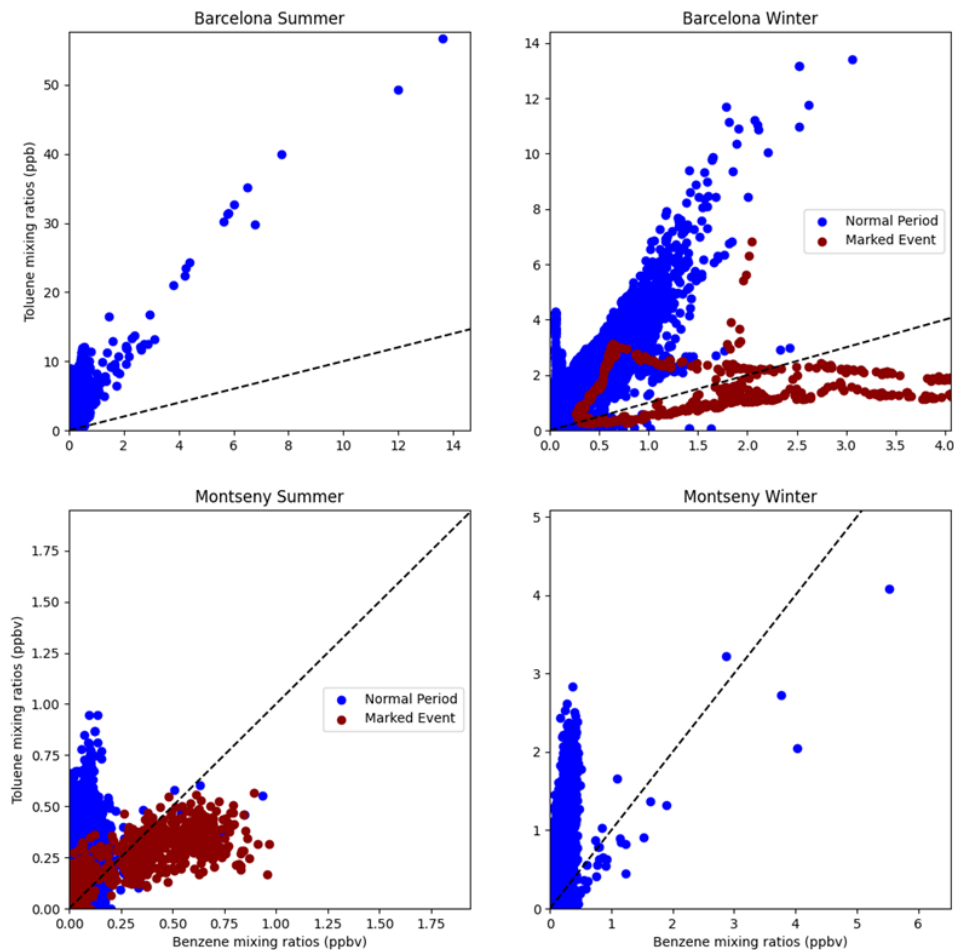


Figura 8: Gráfico de dispersión entre las concentraciones de benceno (eje x) y tolueno (eje y) para ambas estaciones y temporadas. Los puntos rojos indican un período que se diferencia de la norma. Las líneas punteadas en negro indican la relación 1:1 entre tolueno y benceno.

La Figura 8 presenta un gráfico de dispersión de las concentraciones de benceno y tolueno. Aunque en su mayoría los puntos muestran cierta agrupación con una alta relación T/B, dos períodos mostraron desviaciones (marcados en rojo). El primero fue en BCN el 14 de febrero de 2022 entre las 07:00 y las 10:00 y el segundo fue en MSY el 13 de junio de 2022 entre las 17:00 y las 21:30. Durante estos eventos, la relación T/B se diferenció del grupo a una relación por debajo de 1, lo que apunta la quema de biomasa como fuente dominante (Seco et al., 2013; Tan et al., 2021). Sin embargo, los picos coincidieron con aumentos en otros COVs y contaminantes; por lo que no se puede atribuir completamente el origen de este factor a eventos de quema de biomasa.

En BCN, el *Factor 2* mostró una alta correlación con el *factor de tráfico e industria (Factor 1)* (verano: $r = 0,80$; invierno: $r = 0,87$) y las concentraciones de BC (verano: $r = 0.82$; invierno: $r = 0.79$), lo que indica el origen antropogénico del *Factor 2*. Esto se confirma aún más con los dos picos en la mañana y la tarde, como se observa para el *factor de tráfico e industria (Factor 1)*, que es común para los contaminantes antropogénicos en BCN. Es importante destacar que los niveles del *Factor 2* fueron mucho más altos durante el invierno en comparación con el verano debido a la mayor contaminación antropogénica, lo que también se observa en las concentraciones más altas durante los días laborables en comparación con los fines de semana. Durante el verano, esta diferencia también fue mucho menor (Figura 7).

Aunque la quema de biomasa tuvo un gran impacto en este factor en BCN, es probable que no sea su única fuente. El tráfico emite benceno, lo que no se puede ignorar en un área urbana como BCN (Fernández-Iriarte et al., 2020; Gelencsér et al., 1997; Heeb et al., 2000). Además, las variaciones diurnas del acetaldehído y acetonitrilo mostraron patrones diferentes en comparación con este factor (Figura 3). El acetaldehído puede tener diversas fuentes, como la combustión de combustibles fósiles (Nogueira et al., 2015; Sinharoy et al., 2019; Xu et al., 2022), la quema de biomasa (Cerqueira et al., 2013; Holzinger et al., 2005, 1999), la oxidación de hidrocarburos (Luecken et al., 2012) e incluso las emisiones provenientes de la vegetación (Seco et al., 2007). En BCN durante el invierno, el acetaldehído mostró las concentraciones más altas durante el mediodía, con un aumento adicional por la tarde. Sin embargo, no se observaron patrones semanales con concentraciones similares ni en promedios semanales ni durante los fines de semana. Los niveles durante el verano fueron mucho más bajos, mostrando picos por la mañana y por la tarde. La menor concentración durante el día podría deberse al hecho de que el acetaldehído tiene un tiempo de vida en la atmósfera de unas pocas horas (Possanzini et al., 2002; Seco et al., 2013) debido a la destrucción fotoquímica (Atkinson y Arey, 2003), lo que resultó en menores concentraciones durante el día en la temporada de verano. Este efecto no se observó en el invierno debido a la una radiación solar menos y al menor número de horas de luz, lo que reduce la eliminación del acetaldehído de la atmósfera en comparación con el verano (Filella y Peñuelas, 2006; Viskari et al., 2000).

El acetonitrilo mostró niveles más altos durante el día en comparación con la tarde durante el verano y el invierno en BCN, con niveles más altos en invierno (Figura 3). En comparación con el acetaldehído, los niveles durante los fines de semana fueron mucho más bajos, lo que indica una fuente antropogénica. El acetonitrilo generalmente se considera un marcador de la quema de biomasa con una contribución menor de combustión de combustibles fósiles, que podría ser la fuente principal en BCN (Holzinger et al., 2005, 1999). Dada la marcada diferencia entre los días laborables y los fines de semana, este es probablemente el caso.

El análisis de los tres trazadores más importantes del *Factor 2* indica que, aunque este factor incluyó parcialmente la quema de biomasa en BCN, también fue probablemente una segunda fuente de tráfico además del *Factor 1*. Estudios anteriores que evaluaron las fuentes de quema de biomasa en BCN indicaron que, después de la transición a gas natural, la contribución de calefacción residencial en el material particulado disminuyó (Amato et al., 2016; Querol et al., 2016b; Viana et al., 2013). Sin embargo, es necesario destacar que su contribución sigue siendo significativa, puesto que un estudio realizado durante el invierno de 2011 en BCN atribuyó el 8% de la masa de PM_{2.5} a la quema de biomasa (Reche et al., 2012).

En MSY, los picos asociados a las emisiones de tráfico no aparecen debido a la distancia de su fuente, y las concentraciones de este factor son en su mayoría constantes durante el día. Durante el verano, la variación diurna del *Factor 2* muestra un pico aproximadamente a las 18:00 (Figura 7); sin embargo, esto se debe a un evento de quema de biomasa observado el 13 de junio. La correlación con el BC también indica que este pico fue causado por un evento de quema de biomasa, con una correlación de $r = 0.66$ para el conjunto de datos completo del *Factor 2* durante el verano, mientras que el factor de tráfico e industria (*Factor 1*) no se correlacionó ni con este factor ni con los niveles de BC. En invierno, este factor probablemente incorporó contaminantes de calefacción residencial y otras fuentes de emisiones transportadas desde BCN y áreas industriales circundantes. Esto también se confirmó con una correlación con el *factor de tráfico e industria* ($r = 0.65$), así como con la aparición de un pico a las 07:00 para todos los trazadores del *Factor 2*.

La variación diurna del benceno en MSY muestra patrones similares al *factor de tráfico y quema de biomasa* (*Factor 2*); sin embargo, al igual que en BCN, el acetaldehído y el acetonitrilo muestran variaciones diurnas distintas al *Factor 2*. Ambos compuestos muestran niveles más altos en verano que en invierno, aumentando durante el día y disminuyendo por la tarde. En el caso de la acetonitrilo, esto podría incluir el transporte a larga distancia de emisiones de incendios forestales en la región mediterránea (Seco et al., 2013). Es importante destacar que los niveles de acetonitrilo fueron significativamente más bajos que en BCN, lo que sugiere un origen local en BCN.

El acetaldehído también tiene un origen biogénico, más prominente en MSY (Lewis et al., 2005; Luecken et al., 2012; Possanzini et al., 2002). Además, también puede formarse en la atmósfera mediante la producción fotoquímica a partir de alquenos (incluidos alquenos biogénicos como terpenos) (Luecken et al., 2012; Seco et al., 2007). Los mayores niveles de este compuesto en verano con respecto a invierno pueden deberse a un aumento de la actividad fisiológica de la vegetación y un aumento de la formación secundaria debido a una mayor actividad fotoquímica, así como a emisiones locales más altas provenientes de incendios forestales (Seco et al., 2011).

Un estudio anterior realizado por Yáñez-Serrano et al. (2021) cerca de MSY no identificó una fuente de quema de biomasa durante el verano debido a sus bajas contribuciones de esta fuente y a la falta de incendios forestales confirmados durante el periodo de estudio. Tan et al. (2021) identificaron una fuente de quema de biomasa en Hong Kong utilizando los mismos trazadores que el presente estudio.

4.2.3 Factor 3: Fuentes de oxidación de isopreno

El *Factor 3* se caracterizó por la presencia de isopreno (81%) y MVK+MACR (65%), que son productos de oxidación del isopreno (Ling et al., 2019; Liu et al., 2013). Este factor también mostró niveles más bajos de COVs oxigenados (OCOVs), como MEK (15%), acetona (10%) y monoterpenos (10%). Las variaciones diurnas en MSY mostraron un aumento claro durante el día en verano, aunque fueron

menos pronunciadas en BCN (Figura 9). Ambas estaciones confirmaron esta tendencia con correlaciones significativas del *Factor 3* con la radiación solar (BCN: $r = 0,48$; MSY: $r = 0,52$) (Figuras S1 y S3).

En MSY, la variación diurna indicó un origen biogénico para el isopreno (Figura 3), normalmente emitido por la vegetación (Pacífico et al., 2011; Sanadze, 2004). Esto se confirmó con la alta correlación entre este factor y el *factor de monoterpenos* (*Factor 4*) ($r = 0.91$) durante el verano, compuesto también emitido por la actividad biogénica (ver descripción para el *Factor 4*). Esto confirma los hallazgos de Yáñez-Serrano et al. (2021a), que también midieron niveles altos de isopreno y sus productos de oxidación en el Parque Natural de Montseny (a pocos kilómetros de MSY) durante el verano y encontraron una variación diurna similar al ciclo de radiación solar, que también se observó en este estudio ($r = 0.52$).

Isoprene Oxidation

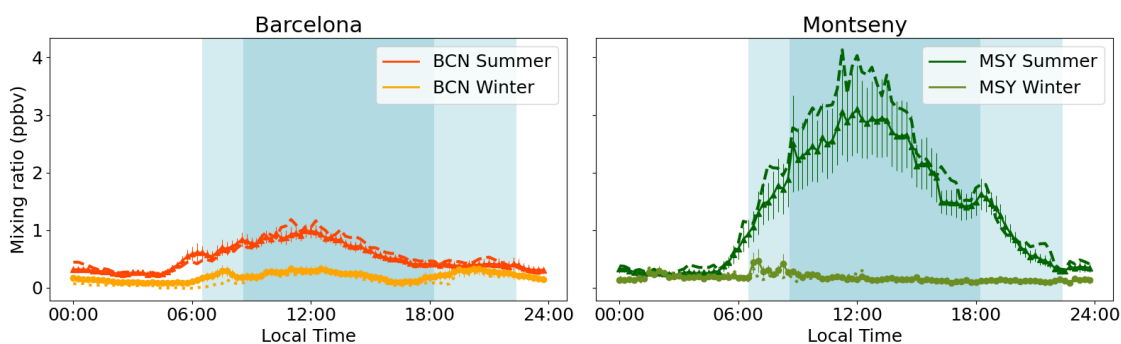


Figura 9: Variación diurna de las concentraciones promedio en intervalos de 15 minutos del *Factor 3* (fuente de oxidación del isopreno) en BCN (izquierda) y MSY (derecha) a lo largo de la semana, con las desviaciones estándar respectivas. Las líneas punteadas representan los fines de semana. El fondo azul oscuro indica las horas diurnas durante el invierno, mientras que el fondo azul claro señala las horas diurnas durante el verano.

Esto resulta notable en el caso de MSY, donde predomina el bosque de encina, especie vegetal que normalmente emite isopreno a tasas relativamente bajas (aproximadamente un 5% en comparación con los monoterpenos) (Peñuelas et al., 2009). Otras especies de *Quercus*, como *Quercus ilex*, dominantes en la región de MSY, también emiten isopreno (Fernández-Martínez et al., 2018). Sin embargo, un estudio previo realizado en el mismo lugar de MSY por Seco et al. (2011) encontró concentraciones de isopreno en verano que representan aproximadamente dos tercios de las de los monoterpenos, con patrones diarios muy similares. Esto concuerda con los hallazgos del presente estudio y sugiere que otras especies vegetales presentes en áreas circundantes podrían estar emitiendo isopreno. Aunque no es posible confirmar con precisión el origen del isopreno, se ha especulado que podría provenir de *Erica arborea*, un arbusto ubicado cerca de MSY y conocido por emitir una cantidad considerable de isopreno (Pagès et al., 2020; Yáñez-Serrano et al., 2021a). Yáñez-Serrano et al. (2021a) también plantearon la hipótesis de que el isopreno podría originarse a partir de emisiones locales de vehículos (Borbon et al., 2001), pero no se encontró correlación con ningún contaminante antropogénico (Figura S3). Por otro lado, las concentraciones durante el invierno fueron considerablemente más bajas debido a las menores emisiones biogénicas como resultado de la disminución de la radiación solar y la temperatura. Además, el patrón diurno de la relación de isopreno - MVK+MACR (Figura 10) mostró que durante el verano en MSY, las relaciones disminuyeron durante

las horas de luz hasta las 18:00, con un máximo aproximadamente a las 09:00. Esto sugiere que el isopreno biogénico se oxida en MVK y MACR secundarios.

En BCN, se dio una situación diferente, donde el *Factor 3* mostró un aumento durante las horas de luz y una disminución por la tarde, con un pico adicional por la mañana y por la tarde (Figura 9). Estos picos coinciden con los de otras emisiones antropogénicas, lo que implica la existencia de una fuente antropogénica para este factor (Figura 2). El posible origen antropogénico se apoya con correlaciones positiva con BC ($r = 0,50$), *factor de tráfico y quema de biomasa (Factor 2)* ($r = 0,56$) y *factor de tráfico e industrias (Factor 1)* ($r = 0,44$) (Figura S1) durante el verano. Las correlaciones fueron aún mayores durante el invierno, con BC ($r = 0,46$), *factor de tráfico y quema de biomasa (Factor 2)* ($r = 0,72$) y *factor de tráfico e industrias (Factor 1)* ($r = 0,60$). Es conocido que el isopreno es emitido por actividades antropogénicas, especialmente tráfico (Borbon et al., 2002, 2001; Filella y Peñuelas, 2006; Wagner y Kuttler, 2014; Yee et al., 2020). Sin embargo, otros COVs antropogénicos también pueden contribuir a la señal de m/z 69, ya que es una parte común de cicloalquenos (Gueneron et al., 2015). Sin embargo, las concentraciones máximas de isopreno en verano ocurrieron a las 13:00, coincidiendo con los máximos de temperatura y radiación solar. Esta observación sugiere la presencia de una fuente biogénica en BCN, lo cual es lógico dada la presencia de bosques en los alrededores.

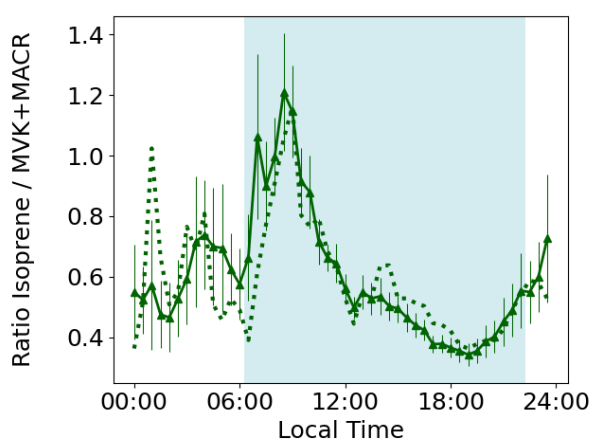


Figura 10: Variación diaria de la relación de isopreno a MVK+MACR en MSY durante el verano. Las líneas punteadas representan los fines de semana y el fondo azul representa las horas de luz.

El *Factor 4 de oxidación del isopreno* fue identificado previamente por Yáñez-Serrano et al. (2021) en Montseny como una fuente biogénica junto con los monoterpenos. A pesar de que los monoterpenos son en su mayoría de origen biogénico, el isopreno no necesariamente proviene de fuentes biogénicas. La combinación de los conjuntos de datos de las dos estaciones (BCN y MSY) separó esta fuente biogénica en el *Factor 4 (oxidación del isopreno)* y el *Factor 5 (monoterpenos)*. El *factor de oxidación del isopreno* es en su mayoría de origen biogénico en MSY, con altos niveles en verano y una clara correlación con la temperatura (Figura S3). Mientras tanto, en BCN, existe una fuente adicional de isopreno de origen antropogénico, especialmente en invierno, como se evidencia en la variación diaria de las concentraciones y la correlación con otros contaminantes antropogénicos (Figura 10; Figura S1).

4.2.4 Factor 4: Monoterpenos

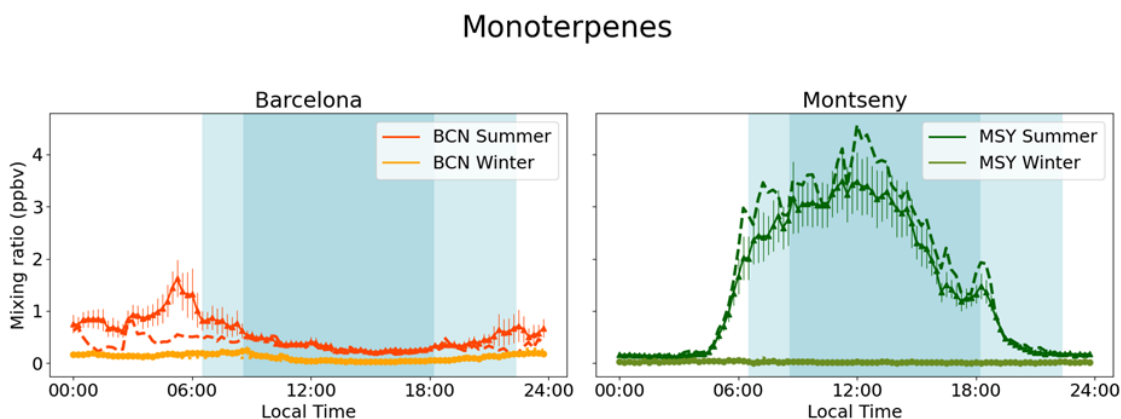


Figura 11: Variación diurna de las concentraciones (promedios de 15 minutos) del Factor 4 (Monoterpenos) en BCN (izquierda) y MSY (derecha) a lo largo de la semana completa, con las respectivas desviaciones estándar. Las líneas punteadas representan los fines de semana. El fondo azul oscuro representa las horas de luz durante el invierno, mientras que el fondo azul representa las horas de luz durante el verano.

El *factor de monoterpenos* (Factor 4) se atribuyó en su mayoría a los monoterpenos (84%), con contribuciones menores de metanol (10%) y aromáticos C_8 (10%). Este factor se emitió desde fuentes biogénicas en MSY, como se observa en el patrón diurno (Figura 11). Al igual que con el *factor de oxidación del isopreno*, los niveles fueron extremadamente altos durante el día y bajos por la noche y por la tarde. Además, es evidente una clara diferenciación entre las épocas del año consideradas, ya que este factor mostró sus concentraciones mínimas durante el invierno sin variación diurna y, en verano, se observa una variación diurna clara correlacionada con la luz solar y la temperatura (Figura S3-4). Los niveles elevados se deben a que la estación de MSY está rodeada de encinas que emiten estos compuestos en cantidades relevantes (Peñuelas et al., 2009; Seco et al., 2013, 2011). Este factor ya fue identificado previamente por Yáñez-Serrano et al. (2021) en Montseny, donde se combinó con el *factor de oxidación del isopreno* en una única fuente biogénica.

En BCN, el comportamiento es distinto, donde los niveles diurnos no parecen aumentar con la luz solar. Este factor se correlaciona con los factores antropogénicos (*tráfico y quema de biomasa y tráfico e industrias*) durante ambas épocas del año, con un factor de correlación entre 0,61 y 0,72 en verano y entre 0,71 y 0,78 en invierno (Figura S1-2). Sin embargo, los picos por la mañana y por la tarde no coincidieron con los picos de los contaminantes antropogénicos (Figuras 2 y 10). Hellén et al. (2012) propuso un origen relacionado con el tráfico de los monoterpenos, ya que la variación diurna de los monoterpenos se asemeja a la de los aromáticos antropogénicos; sin embargo, como se mencionó anteriormente, los picos en BCN no coincidieron con los aromáticos antropogénicos mencionados. Es más probable que el patrón de variación diurna se deba a la reacción rápida de los monoterpenos con los radicales $OH\cdot$ generados durante el día y a su dilución por mezcla atmosférica, como se indicó previamente en la zona de estudio (Filella y Peñuelas, 2006; Harrison et al., 2001). Aunque se observaron niveles más bajos durante los fines de semana, esos valores aún podrían indicar un origen antropogénico. Las tasas de reacción con $OH\cdot$, presentadas en la Tabla 5, indican que la reactividad de los monoterpenos es al menos de 10 a 100 veces más rápida en comparación con otros COVs.

4.2.5 Factor 5: COVs de larga vida atmosférica

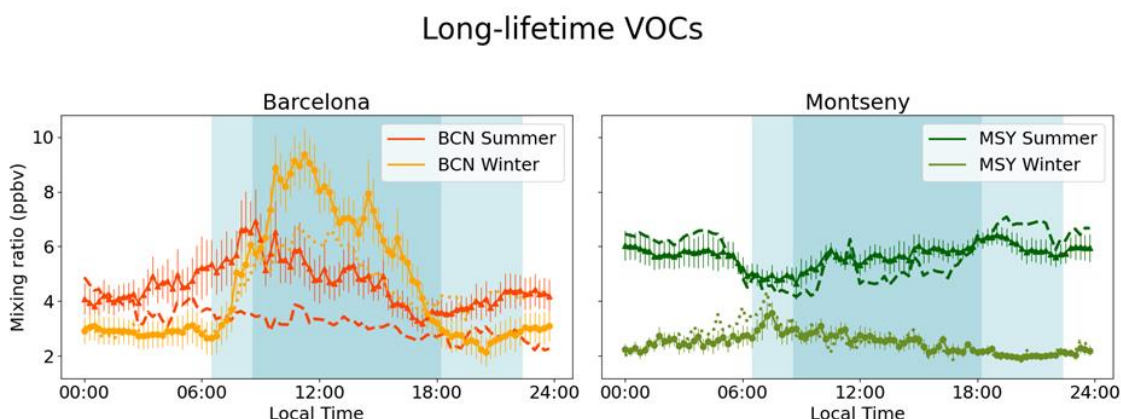


Figure 12: Variación diurna de las concentraciones (promedios de 15 minutos) del Factor 5 (COVs de larga vida atmosférica) en BCN (izquierda) y MSY (derecha), con las respectivas desviaciones estándar. Las líneas punteadas representan los fines de semana. El fondo azul oscuro representa las horas diurnas en invierno, mientras que el fondo azul representa las horas diurnas en verano.

El quinto y último factor está compuesto por una mezcla de los COVs restantes en el área de estudio. Estos COVs están formados por varios OCOVs, incluyendo acetona (71%), metanol (69%), acetonitrilo (61%), MEK (40%), MVK+MACR (31%) y acetaldehído (23%).

Tanto el metanol como la acetona presentaron las concentraciones más altas en ambas estaciones durante ambas épocas del año, lo que se puede atribuir a su larga vida en la atmósfera y al hecho de que se forman a partir de la oxidación de otros COVs (Seco et al., 2007) (Tabla 5). Esto resultó en niveles elevados de fondo, como se indicó en estudios anteriores (Filella and Peñuelas, 2006; Lewis et al., 2005; Seco et al., 2013; Yáñez-Serrano et al., 2021a). Aunque el acetonitrilo muestra concentraciones considerablemente más bajas, este compuesto tiene también una larga vida atmosférica que varía de meses a años (Sanhueza et al., 2004)., por lo que a este factor se le denomina *factor de COVs de larga vida atmosférica*.

En BCN, el *factor de COVs de larga vida atmosférica* muestra un patrón diurno similar al del metanol y la acetona, de forma parecida a otros contaminantes antropogénicos durante el verano (Figura 12). Esto resultó en correlaciones positivas con otros factores (tráfico e industrias: 0,49; tráfico y quema de biomasa: 0,52), así como la presencia de dos picos, uno temprano por la mañana y otro por la tarde, y concentraciones sensiblemente más bajas durante los fines de semana. En BCN, Filella y Peñuelas (2006, y referencias incluidas) encontraron que tanto el metanol como la acetona eran emitidos por el tráfico vehicular, lo que resultaba en aparición de picos durante las horas punta de tráfico. La disminución observada del *factor 5* durante el día se debe probablemente a la destrucción fotoquímica y a los efectos de dilución atmosférica. Las concentraciones más bajas durante los fines de semana con respecto a la semana laboral, confirman el origen antropogénico de estos COVs.

Durante el invierno en BCN, las concentraciones más altas del *Factor 5* ocurrieron al mediodía, con un ligero pico por la tarde (Figura 12). Durante el verano, se observa una mayor diferencia entre los promedios de concentración registrados en días laborables y fines de semana (Figura 12). Sin embargo, esta diferencia solo se observó a mediodía durante el invierno. Esto sugiere que en BCN, este factor tiene una combinación de fuentes, en su mayoría antropogénicas y provenientes de oxidación atmosférica, y que esta combinación puede cambiar con la época del año considerada. No

han podido determinarse las causas de las concentraciones más altas indicadas más arriba, pero se ha planteado como hipótesis que resultan de una combinación de emisiones antropogénicas incrementadas, una disminución de la destrucción fotoquímica del metanol y la acetona debido a una menor cantidad de luz solar, y a unas condiciones climáticas más estables.

Durante el verano en MSY, las concentraciones del *factor de COVs de larga vida atmosférica* no se asemeja a las tendencias generales de ningún COV. Esto se debe principalmente a las tendencias dispares que todos los COVs presentan en esta estación, lo que resulta en una tendencia general neutral. El metanol presentó tres picos (Figura 3), uno en la mañana (08:00), que posiblemente coincide con la apertura de los estomas de la vegetación (Fall y Benson, 1996; Hüve et al., 2007), y dos más alrededor del mediodía y por la tarde. Esto sugiere tanto los orígenes biogénicos como de fotooxidación del metanol en la estación MSY. Por otro lado, la acetona solo mostró un pico durante el día altamente correlacionado con la temperatura ($r = 0.75$) y las fuentes biogénicas (oxidación del isopreno: $r = 0.69$; monoterpenos $r = 0.56$). Esto indicaría que, al igual que el metanol, la acetona en MSY puede ser formada tanto por fotooxidación como por emisiones biogénicas en MSY. La única diferencia fue que la acetona no presentó una liberación de estomas por la mañana, de ahí la ausencia de un pico matutino.

Por otro lado, durante la temporada de invierno, los tres COVs de larga vida atmosférica no mostraron ninguna variación diurna debido a las menores emisiones biogénicas y a la luz solar. Esto indica que se trata principalmente de COVs transportados a larga distancia debido a sus largos tiempos de residencia en la atmósfera.

4.3 Potencial máximo de formación de ozono

Se estimó la contribución de los COVs a la formación de O₃ utilizando el método *Maximum Incremental Reactivity* (MIR) para calcular y evaluar la contribución de cada COV a la formación de O₃. La Tabla 6 presenta el MIR de cada COV. Todos los MIR se obtuvieron de Venecek et al. (2018), excepto el acetonitrilo, para el cual se desconoce el MIR. Es importante tener en cuenta que los valores utilizados en esta comparación se basan en un entorno urbano, lo que limita la precisión del PMFO estimado para MSY (Venecek et al., 2018), aunque el MIR se ha aplicado en entornos rurales para estimar el PMFO (Gómez et al., 2020; Kumar et al., 2018; Luo et al., 2020). Los resultados del PMFO se presentan en la Tabla 6 y la Figura 13. El PMFO presentado se basa en las concentraciones de COVs observadas. Los autores señalan que el PMFO real debería ser más alto debido a la pérdida fotoquímica de los COVs (Liu et al., 2023; Wu et al., 2023). El PMFO de la suma de los COVs fue similar durante el verano en ambas estaciones, con 18,51 ppbv en BCN y 19,07 ppbv en MSY. Durante el invierno, se observó una clara diferencia. El PMFO de invierno fue de 16,50 ppbv en BCN, ligeramente menor que durante el verano, mientras que en MSY fue considerablemente más baja durante el invierno, con 8,42 ppbv. Estas diferencias en el PMFO entre las estaciones y las distintas épocas del año se debieron a las bajas concentraciones de COVs con MIR alto durante el invierno en la zona rural. Existen dos grupos con valores MIR altos entre los COVs medidos. Estos fueron principalmente los aromáticos, que son en su mayoría de origen antropogénico y, por lo tanto, bastante bajos en MSY, y el segundo grupo más grande son los COVs biogénicos, como el isopreno, sus productos de oxidación y los monoterpenos, cuyas emisiones disminuyen considerablemente durante el invierno debido a una disminución de la luz solar. El PMFO no tiene en cuenta por completo las concentraciones de O₃ medidas simultáneamente. En BCN durante el invierno, el PMFO representó el 36% del O₃ total, mientras que

fue del 13% en MSY durante el invierno. Por otro lado, durante el verano, en BCN se observó el 28% del O₃ total, mientras que en MSY fue el 22%. Esta dispersión puede deberse al conjunto limitado de COVs medidos, así como a la existencia de otras fuentes de O₃.

Tabla 6: Tabla 6: Reactividad incremental máxima (MIR) y potencial máximo de formación de ozono (PMFO) promedio durante la campaña de los COVs medidos para las diferentes estaciones en ambas épocas del año. El MIR mostrado para MVK + MACR y los aromáticos C₈ son promedios del MIR de todos los compuestos incluidos en esas categorías. Se desconoce el MIR del Acetonitrilo, por lo que este compuesto se omite.

VOC	Type	MIR (g O ₃ /g VOC)	PMFO (ppbv)			
			BCN		MSY	
			Invierno	Verano	Invierno	Verano
Metanol	OVOC	0,67	2,34 ± 3,26	2,49 ± 2,39	0,98 ± 0,54	2,60 ± 1,12
Acetonitrilo	OVOC	-	-	-	-	-
Acetaldehído	OVOC	6,07	5,60 ± 5,25	1,89 ± 1,64	2,94 ± 1,73	5,07 ± 2,69
Acetona	OVOC	0,34	0,66 ± 0,65	0,86 ± 0,73	0,35 ± 0,17	0,95 ± 0,36
Isopreno	HVOC	9,71	0,35 ± 1,57	1,79 ± 1,52	0,52 ± 0,83	2,90 ± 4,03
MVK+MACR	OVOC	7,25	0,62 ± 0,53	1,21 ± 1,09	0,33 ± 0,46	3,98 ± 3,61
MEK	OVOC	1,53	0,34 ± 0,28	0,36 ± 0,32	0,29 ± 0,25	0,46 ± 0,28
Benceno	HVOC	0,79	0,11 ± 0,16	0,07 ± 0,09	0,11 ± 0,07	0,03 ± 0,04
Tolueno	HVOC	4,02	1,89 ± 2,66	3,22 ± 4,01	0,90 ± 1,26	0,36 ± 0,40
C ₈ aromáticos	HVOC	6,82	4,39 ± 6,96	5,91 ± 6,87	1,95 ± 2,62	1,01 ± 1,02
Monoterpenos	HVOC	3,81	0,19 ± 0,27	0,71 ± 0,94	0,06 ± 0,08	1,71 ± 2,02
Suma			16,50 ± 16,19	18,51 ± 16,46	8,42 ± 6,03	19,07 ± 12,62

Al comparar los COVs hidrocarbonados (HCOVs) y los OCOVs, se observa una situación similar durante el invierno en ambas estaciones, donde los OCOVs hace crecer ligeramente el PMFO, con 7,22 ppbv (51%) en BCN y 4,89 ppbv (58%) en MSY, en comparación con 6,93 ppbv (49%) y 3,54 (42%) para HCOVs en BCN y MSY, respectivamente. La situación fue bastante diferente durante los meses de verano en las dos estaciones. En BCN, el PMFO fue gobernado principalmente por los HCOVs, con 11,7 ppbv (63%) en comparación con 6,81 ppbv (37%) de los OCOVs. En MSY, la situación se invirtió, donde el PMFO fue gobernado principalmente por los OCOVs, con 13,06 ppbv (68%) en comparación con 6,01 ppbv (32%) de los HCOVs. Esta diferencia en la contribución es un fenómeno comúnmente observado, donde los OCOVs contribuyen significativamente más a las áreas rurales en comparación con las áreas urbanas (Chen et al., 2022; Louie et al., 2013; Luo et al., 2011).

En BCN, el PMFO se origina principalmente a partir del *factor tráfico e industria (Factor 1)*, ya que tanto el benceno como los aromáticos C₈, que fueron los principales trazadores de este factor, juntos representaron el 50% del PMFO estimado durante el verano, con 9,13 ppbv. Por otro lado, debido a las concentraciones y tasas de MIR relativamente más bajas del benceno, éste contribuyó muy poco al PMFO. El PMFO total de los aromáticos (benceno, tolueno y aromáticos C₈) fue casi 1,5 veces más bajo durante el invierno (6,28 ppbv) debido a las concentraciones más bajas de tolueno y aromáticos C₈, representando solo el 39% del PMFO total. En MSY, la contribución del *factor tráfico e industria* fue significativamente más baja, con una contribución relativa de tolueno y aromáticos C₈ al PMFO del 35% (2,85 ppbv) durante el invierno, aproximadamente 2,2 veces más bajo en comparación con BCN durante la misma temporada. Durante el verano, la contribución de estos aromáticos al PMFO fue sólo del 7% con 1,37 ppbv, lo que representa una de las fuentes de contribución más bajas y 6,6 veces más bajo en comparación con el verano en BCN. Es necesario tener esto en cuenta, ya que MSY es una

zona rural, por lo que la mayor parte del tolueno y los aromáticos C₈ son transportados desde fuentes industriales y urbanas y, por lo tanto, ya fotooxidados a O₃ y SOAs cuando las masas de aire llegan a la estación (Seco et al., 2013).

Las fuentes biogénicas, representadas por el *Factor 4 (monoterpenos)* y el *Factor 3 (productos de oxidación del isopreno)*, mostraron concentraciones considerablemente más altas durante el verano debido a las emisiones biogénicas aumentadas en ambas estaciones. La combinación de isopreno, MVK + MACR y monoterpenos contribuyó al 20% del PMFO durante el verano en BCN. Esto disminuyó significativamente durante el invierno, llegando al 7% combinado, con un PMFO de 1,16 ppbv en comparación con los 3,71 ppbv durante el verano. Es importante destacar que la mayor parte del PMFO durante el invierno se originó del isopreno y sus productos de oxidación, ya que la contribución de monoterpenos en BCN fue baja. Como se mencionó anteriormente, esto también incluye el isopreno de origen antropogénico. En MSY, estas fuentes fueron principalmente biogénicas y contribuyeron mucho más al PMFO total. Durante el verano, las fuentes biogénicas representaron el 45% del PMFO total con 8,59 ppbv, lo cual fue mucho menor durante el invierno cuando solo comprendieron el 11% del PMFO total con 0,91 ppbv. Esto convirtió a los COVs biogénicos en el principal contribuyente del PMFO en MSY durante el verano.

Otra contribución significativa al PMFO provino del acetaldehído, que, debido a su alto MIR y concentraciones, tuvo un impacto importante en el PMFO en ambas estaciones. Durante el invierno, contribuyó con el 34% del PMFO total en BCN (5,60 ppbv), lo cual fue considerablemente más alto que su contribución durante el verano, donde representó solo el 10% del PMFO total (1,89 ppbv). Por otro lado, en MSY durante el invierno, el acetaldehído también contribuyó con el 35% del PMFO total (2,94 ppbv), mientras que durante el verano solo aportó el 27% del PMFO total, pero contribuyó más en términos absolutos, con 5,07 ppbv. En última instancia, el acetaldehído contribuyó de manera relativamente mayor durante la temporada de invierno en ambas estaciones, a pesar de que el PMFO real fue más alto durante la temporada de verano en MSY. El metanol le siguió de cerca, contribuyendo con el 12 al 14% del PMFO total en todas las estaciones.

Es importante destacar que los valores de PMFO para el isopreno, los monoterpenos y los COVs aromáticos están subestimados en este estudio. Investigaciones previas han indicado que estos COVs pueden estar subestimados en un rango del 50% al 90% de las concentraciones observadas debido a la pérdida fotoquímica. Dado que estos compuestos tienen valores de MIR relativamente altos, la subestimación de su PMFO tiene un impacto aún mayor. Esto es especialmente relevante para los *productos de oxidación del isopreno*, ya que el isopreno y el MVK + MACR tienen los valores de MIR más altos entre los COVs medidos, seguidos por el tolueno y los aromáticos C₈ de origen relacionado con el *tráfico e industria*.

4.4 Potencial de formación de SOA

La mayor parte de la literatura existente ha estimado el potencial de formación de SOA (SOAP) utilizando la relación relativa de SOAP - tolueno obtenida de Derwent et al. (2010). El SOAP se obtiene de multiplicar la concentración de un COV específico por su rendimiento específico de formación de SOA (los gramos de SOA que puede producir por gramo de COV, ver sección 1 del material suplementario). Si bien es útil, la lista presentada allí excluye algunos COVs esenciales que se han medido en el presente estudio, en el que se utilizaron valores SOAP reportados en Gu et al. (2021), quienes informaron del rendimiento de SOA de varios COVs incluidos aquí. Es importante señalar que

este método, al igual que el PMFO, tiene la limitación de que el rendimiento de SOA se calculó en base a un entorno urbano con una atmósfera rica en NO_x, lo que influye en la formación de SOA (Camredon et al., 2007). Si bien este es el caso en BCN, considerar esta situación en MSY (entorno rural) es menos preciso. Además, es necesario mencionar que los rendimientos de SOA utilizan OH· como oxidante principal para formar SOA (Gu et al., 2021). El O₃ es un oxidante secundario que también puede formar SOA, y dado que los niveles de O₃ suelen ser más altos en la zona rural de MSY, su capacidad de oxidación aumentará en consecuencia. Sin embargo, las tasas de reacción de los COVs con O₃ son de 10⁵ a 10¹¹ veces más bajas (Atkinson y Arey, 2003; Atkinson y Carter, 1984) que las tasas con OH·, lo que disminuye el impacto de esta diferencia. Los resultados del SOAP se presentan en la Tabla 7 y la Figura 13. Por último, el SOAP presentado se basa en las concentraciones observadas de los COVs. Los autores señalan que el SOAP real debería ser más alto debido a la pérdida fotoquímica de los COVs (Liu et al., 2023; Wu et al., 2023).

Tabla 7: Rendimiento de SOA y Potencial de Formación de SOA (SOAP) promedio de toda la campaña en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de los COVs medidos para las diferentes estaciones en ambas épocas del año (Gu et al., 2021). El rendimiento de SOA que se muestra para MVK+MACR y los aromáticos C₈ es un promedio del rendimiento de SOA de todos los compuestos incluidos en esas categorías. El rendimiento de SOA del acetonitrilo no está reportado y, por lo tanto, está ausente.

COV	Rendimiento de SOA	SOAP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		BCN		MSY	
		Invierno	Verano	Invierno	Verano
Metanol	0	0	0	0	0
Acetonitrilo	-	-	-	-	-
Acetaldehído	0	0	0	0	0
Acetona	0,01	0,051 ± 0,050	0,066 ± 0,056	0,027 ± 0,013	0,073 ± 0,027
Isopreno	0,01	0,001 ± 0,005	0,006 ± 0,005	0,002 ± 0,003	0,009 ± 0,013
MVK+MACR	0,01	0,001 ± 0,001	0,003 ± 0,002	0,001 ± 0,001	0,009 ± 0,008
MEK	0,01	0,007 ± 0,006	0,008 ± 0,007	0,006 ± 0,005	0,049 ± 0,030
Benceno	0,24	0,119 ± 0,171	0,071 ± 0,094	0,114 ± 0,071	0,033 ± 0,047
Tolueno	0,36	0,700 ± 0,988	1,192 ± 1,487	0,334 ± 0,468	0,135 ± 0,147
C ₈ aromáticos	0,08	0,238 ± 0,377	0,320 ± 0,372	0,105 ± 0,142	0,054 ± 0,055
Monoterpenos	0,15	0,046 ± 0,063	0,168 ± 0,225	0,014 ± 0,019	0,404 ± 0,478
Suma		1,163 ± 1,535	1,833 ± 2,063	0,603 ± 0,633	0,766 ± 0,627

En general, los compuestos aromáticos contribuyeron en mayor medida debido a sus altos rendimientos de SOA en ambas estaciones tanto en invierno como en verano (Tabla 7, Figura 13). Dado que las concentraciones de estos compuestos aromáticos fueron mucho más altas en BCN, se observó un SOAP considerablemente mayor en este estudio. Debido a los altos rendimientos de SOA de los COVs aromáticos, éstos contribuyeron en mayor medida al SOAP en las dos estaciones durante ambas épocas del año (Tabla 7). Dado que las concentraciones de estos compuestos aromáticos fueron sensiblemente más altas en BCN, el SOAP fue considerablemente mayor en comparación con MSY. En MSY, el SOAP fue similar entre invierno y verano, pero estuvo dominado por compuestos aromáticos de origen antropogénico (benceno, tolueno, aromáticos C₈) durante el invierno, mientras que los monoterpenos fueron una fuente considerable de SOAP en verano.

Esto indicaría que el *tráfico e industria (Factor 1)* fue el principal contribuyente a la formación de SOA a partir de los COVs medidos en BCN, ya que ninguno de los demás COVs o productos de oxidación de

isopreno tienen un rendimiento significativo de SOA. Aunque los monoterpenos tienen un rendimiento de SOA significativo, los niveles de BCN fueron mucho menores, resultando en una mínima influencia. Sin embargo, la variación diurna del *factor de monoterpenos* (*Factor 4*) sugiere que durante el verano en BCN, los monoterpenos reaccionaron rápidamente con los radicales OH· generados durante el día, lo que resultaría en la formación tanto de O₃ como de SOA; por lo tanto, la contribución real de los monoterpenos sería mucho mayor que los valores proporcionados en la Tabla 7.

En MSY durante el invierno, el *factor de tráfico e industria* (*Factor 1*) parece ser la mayor fuente de SOA en la zona. Sin embargo, como sucedió con el PMFO, el SOAP real podría ser mayor a medida que el tolueno y los aromáticos C₈ transportados se consumen durante el transporte. Durante el verano, los monoterpenos fueron los principales contribuyentes al SOAP, mientras que otros compuestos biogénicos, como el isopreno, no contribuyeron tanto debido a sus bajos rendimientos de SOA.

Es importante destacar que el SOAP de isopreno, monoterpenos y los COVs aromáticos está subestimado en este estudio. Estudios anteriores han informado que estos COVs pueden tener una subestimación entre el 50% y el 90% de las concentraciones observadas debido a la pérdida fotoquímica (Gu et al., 2023; Liu et al., 2023; Stroud et al., 2001; Wu et al., 2023; Yang et al., 2022). Dado que estos compuestos tienen un rendimiento relativamente alto de SOA, el impacto de la subestimación del SOAP es aún mayor y debe ser considerado. Esto es especialmente cierto para el tolueno y los aromáticos C₈ provenientes de *tráfico e industria*, que tienen los rendimientos de SOA más altos de los COVs reportados, seguidos de cerca por los monoterpenos. En cuanto al rendimiento de SOA, la subestimación del isopreno es menos problemática debido a su bajo rendimiento de SOA.

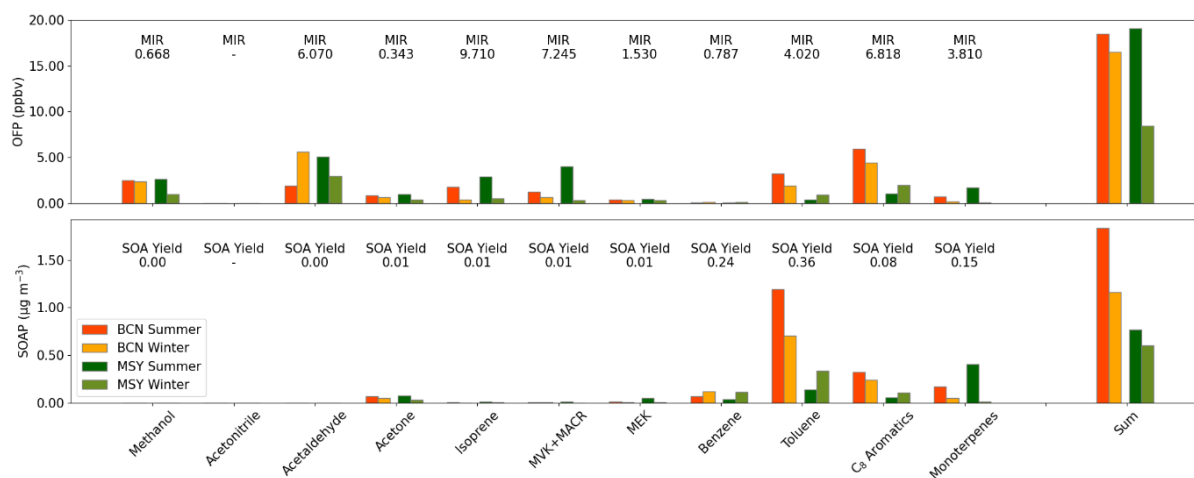


Figura 13: Resumen del Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO, arriba) y del Potencial de Formación de SOA (SOAP, abajo) en BCN y MSY. Los PMFO se expresan en ppbv y el SOAP en µg m⁻³.

5. CONCLUSIONES

Este estudio presenta el primer análisis de contribución de fuentes de COVs urbano en España y también muestra la posibilidad de utilizar un análisis de *positive matrix factorization* (PMF) de COVs multisitio para su comparación entre una estación de fondo urbano y una estación de fondo rural para determinar los COVs que más contribuyen a la formación de O₃ y SOA. En este estudio, se cuantifican las concentraciones de 11 COVs durante el verano y el invierno en la estación de fondo urbano de BCN y la estación de fondo rural de MSY (Tabla 3). La aplicación de PMF al conjunto de datos combinado

reveló cinco factores (Tabla 4). El primer factor, *tráfico e industrias (Factor 1)*, originado a partir de fuentes antropogénicas como el tráfico y la industria en y alrededor de Barcelona, consistió principalmente en masas de aire envejecidas en MSY. El segundo factor, *tráfico y quema de biomasa (Factor 2)*, representó una fuente secundaria combinando emisiones de tráfico y quema de biomasa. El tercer factor, *oxidación de isopreno (Factor 3)*, se asoció al isopreno y sus productos de oxidación, con orígenes tanto antropogénicos como biogénicos en BCN y principalmente biogénicos en MSY. El cuarto factor, *monoterpenos (Factor 4)*, fue predominantemente biogénico en ambas estaciones, con niveles más bajos en BCN debido a la rápida oxidación por OH· y a las menores emisiones biogénicas en la zona. El quinto factor (*Factor 5*) representó una mezcla de COVs con vidas atmosféricas más largas incluyendo metanol, acetona y acetonitrilo, con vidas más largas en comparación con otros COVs.

En BCN, los resultados demostraron que tanto la formación de O₃ como la formación de SOA fueron gobernadas principalmente por emisiones antropogénicas, en particular las que provenían del *factor de tráfico e industrias* (38 y 49% del PMFO durante el invierno y el verano, respectivamente). Los compuestos aromáticos tuvieron un impacto significativo en el PMFO y el SOAP debido a sus altas tasas de MIR y rendimientos de SOA (Tabla 6 y 7). Tanto el PMFO como el SOAP mostraron estacionalidad con niveles más altos durante el verano, principalmente debido a las mayores concentraciones de tolueno y compuestos aromáticos C₈ durante el verano. La estación de fondo rural de MSY mostró un patrón diferente, donde tanto el PMFO como el SOAP son gobernados por emisiones antropogénicas envejecidas, principalmente del *factor de tráfico e industrias*, durante el invierno. En contraste, durante el verano, las fuentes biogénicas, específicamente los *productos de oxidación del isopreno* y el *factor de monoterpenos*, desempeñaron un papel más destacado. Los productos de oxidación del isopreno contribuyeron con un 36% al PMFO total, en comparación con el 9% de los monoterpenos. En el caso del SOAP, el factor de monoterpenos contribuyó con un 53% del SOAP total durante el verano, mientras que los compuestos aromáticos con un 29%.

La comparación del PMFO total entre las dos estaciones, BCN y MSY, indicó valores similares durante la temporada de verano, con 18,51 ppbv en BCN y 19,07 ppbv en MSY. Sin embargo, durante el invierno, el PMFO fue considerablemente más bajo en MSY, con 8,42 ppbv en comparación con 16,50 ppbv en BCN. Por otro lado, el SOAP mostró concentraciones más altas en BCN en comparación con MSY, con 1,163 µg/m³ y 0,603 µg/m³ durante el invierno en BCN y MSY, respectivamente, y 1,833 µg/m³ y 0,766 µg/m³ durante el verano en BCN y MSY, respectivamente.

Aunque este estudio proporciona información valiosa sobre las fuentes de COVs y sus impactos en el PMFO y el SOAP, es necesario indicar algunas limitaciones. En primer lugar, tanto las estimaciones de PMFO como de SOAP se basan en entornos con altas concentraciones de óxidos de nitrógeno (NO_x), lo que puede no representar con precisión las condiciones de bajos NO_x en la estación de fondo rural de MSY. En segundo lugar, es probable que la contribución biogénica de los monoterpenos esté subestimada en BCN durante el verano debido a su rápida oxidación por OH· en entornos urbanos. En tercer lugar, este estudio se centró en una selección de 11 COVs, y aunque éstos contribuyen sustancialmente a las concentraciones atmosféricas, la inclusión de COVs adicionales, en particular alcanos (~5–10% de contribución al PMFO y al SOAP) y alquenos (>30% de contribución al PMFO), proporcionaría una comprensión más completa (Jookjantra et al., 2022; Wang et al., 2023; Wu et al., 2017; Yuan et al., 2009; Zhan et al., 2021). Finalmente, el estudio examinó las concentraciones observadas de COVs y no las concentraciones iniciales antes de la pérdida fotoquímica. Esto resultó

en una subestimación del isopreno, monoterpenos y los compuestos aromáticos. En relación con la estimación del PMFO y el SOAP, esto resultaría en una mayor contribución de estos COVs, por lo que debería considerarse en investigaciones futuras.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmos Environ* 43, 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>
- 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>
- Arnold, S.R., Chipperfield, M.P., Blitz, M.A., Heard, D.E., Pilling, M.J., 2004. Photodissociation of acetone: Atmospheric implications of temperature-dependent quantum yields. *Geophys Res Lett* 31, 4–7. <https://doi.org/10.1029/2003GL019099>
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem Rev* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., 1984. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem Rev* 84, 437–470. <https://doi.org/10.1021/cr00063a002>
- Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J., Horowitz, L.W., 2011. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution. *Atmos Environ* 45, 2297–2309. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.002>
- Borbon, A., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmos Environ* 35, 3749–3760. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4)
- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2002. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *Sci Total Environ* 292, 177–191. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01106-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01106-8)
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., Madronich, S., 2007. The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation. *Atmos Chem Phys* 7, 5599–5610. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5599-2007>
- Cerqueira, M., Gomes, L., Tarelho, L., Pio, C., 2013. Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal. *Atmos Environ* 72, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.045>
- Chen, G., Liu, T., Ji, X., Xu, K., Hong, Y., Xu, L., Li, M., Fan, X., Chen, Y., Yang, C., Lin, Z., Huang, W., Chen, J., 2022. Source Apportionment of VOCs and O₃ Production Sensitivity at Coastal and Inland Sites of Southeast China. *Aerosol Air Qual Res* 22, 220289. <https://doi.org/10.4209/aaqr.220289>

- Cui, L., Wu, D., Wang, S., Xu, Q., Hu, R., Hao, J., 2022. Measurement report: Ambient volatile organic compound (VOC) pollution in urban Beijing: characteristics, sources, and implications for pollution control. *Atmos Chem Phys* 22, 11931–11944. <https://doi.org/10.5194/acp-22-11931-2022>
- Cusack, M., Alastuey, A., Pérez, N., Pey, J., Querol, X., 2012. Trends of particulate matter (PM 2.5) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002-2010). *Atmos Chem Phys* 12, 8341–8357. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8341-2012>
- de Gouw, J.A., Goldan, P.D., Warneke, C., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Marchewka, M., Bertman, S.B., Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., 2003. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002 108, 4682. <https://doi.org/10.1029/2003JD003863>
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P., Passant, N.R., 2010. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Sci Total Environ* 408, 3374–3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>
- Doerffel, K., 1984. Statistik in der analytischen Chemie, in: *Verslag Chemie*. Weinheim, pp. 51–72. <https://doi.org/10.1007/BF00469646>
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: An improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos Meas Tech* 8, 1965–1979. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>
- Dunne, E., Galbally, I.E., Cheng, M., Selleck, P., Molloy, S.B., Lawson, S.J., 2018. Comparison of VOC measurements made by PTR-MS, adsorbent tubes-GC-FID-MS and DNPH derivatization-HPLC during the Sydney Particle Study, 2012: A contribution to the assessment of uncertainty in routine atmospheric VOC measurements. *Atmos Meas Tech* 11, 141–159. <https://doi.org/10.5194/amt-11-141-2018>
- Ealo, M., Alastuey, A., Pérez, N., Ripoll, A., Querol, X., Pandolfi, M., 2018. Impact of aerosol particle sources on optical properties in urban, regional and remote areas in the north-western Mediterranean. *Atmos Chem Phys* 18, 1149–1169. <https://doi.org/10.5194/acp-18-1149-2018>
- 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. *Official Journal of the European Union* 152, pp. 44. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0050>
- EEA, 2015. Sulphur dioxide (SO₂) emissions. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-sulphur-dioxide-so2-emissions-1/assessment-3>
- EEA, 2018a. Air quality in Europe — 2018 report. European Environment Agency Report No 12/2018, pp. 88. <https://doi.org/10.2800/777411>
- EEA, 2018b. Nitrogen oxides (NO_x) emissions. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>
- EEA, 2019. Air quality in Europe — 2019 report. European Environment Agency Report No 10/2019, pp. 104. <https://doi.org/10.2800/822355>
- EEA, 2021. Air quality in Europe — 2021. European Environment Agency Report No 15/2021. <https://doi.org/10.2800/549289>

- EMEP/CCC, 2016. Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP): CCC-Report 1/2016, pp. 105. <http://publications.ias-potsdam.de/pubman/item/escidoc:1622889:8/component/escidoc:1622890/1622889.pdf>
- Escrig, A., Monfort, E., Celades, I., Querol, X., Amato, F., Minguillón, M.C., Hopke, P.K., 2009. Application of optimally scaled target factor analysis for assessing source contribution of ambient PM₁₀. *J Air Waste Manage Assoc* 59, 1296–1307. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.11.1296>
- Fall, R., Benson, A.A., 1996. Leaf methanol — the simplest natural product from plants. *Trends Plant Sci* 1, 296–301. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)88175-0](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)88175-0)
- Felzer, B.S., Cronin, T., Reilly, J.M., Melillo, J.M., Wang, X., 2007. Impacts of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus - Geoscience* 339, 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.008>
- Fernández-Iriarte, A., Amato, F., Moreno, N., Pacitto, A., Reche, C., Marco, E., Grimalt, J.O., Querol, X., Moreno, T., 2020. Chemistry and sources of PM_{2.5} and volatile organic compounds breathed inside urban commuting and tourist buses. *Atmos Environ* 223, 117233–117234. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117234>
- Fernández-Martínez, M., Llusà, J., Filella, I., Niinemets, Ü., Arneth, A., Wright, I.J., Loreto, F., Peñuelas, J., 2018. Nutrient-rich plants emit a less intense blend of volatile isoprenoids. *New Phytologist* 220, 773–784. <https://doi.org/10.1111/nph.14889>
- Filella, I., Peñuelas, J., 2006. Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmos Environ* 40, 7752–7769. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002>
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., Antonio García, J., Millán, M.M., 2001. Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: Analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmos Environ* 36, 1349–1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2)
- Gelencsér, A., Siszler, K., Hlavay, J., 1997. Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources. *Environ Sci Technol* 31, 2869–2872. <https://doi.org/10.1021/es970004c>
- Gómez, M.C., Durana, N., García, J.A., de Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoiti, G., Torre-Pascual, E., Iza, J., 2020. Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation. *Atmos Environ* 224, 117315. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117315>
- Graus, M., Müller, M., Hansel, A., 2010. High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time. *American Society for Mass Spectrometry* 21, 1037–1044. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2010.02.006>
- Gu, S., Guenther, A., Faiola, C., 2021. Effects of Anthropogenic and Biogenic Volatile Organic Compounds on Los Angeles Air Quality. *Environ Sci Technol* 55, 12191–12201. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01481>
- Gu, Y., Liu, B., Meng, H., Song, S., Dai, Q., Shi, L., Feng, Y., Hopke, P.K., 2023. Source apportionment of consumed volatile organic compounds in the atmosphere. *J Hazard Mater* 459, 132138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132138>
- Gueneron, M., Erickson, M.H., Vanderschelden, G.S., Jobson, B.T., 2015. PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons. *Int J Mass Spectrom* 379, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.01.001>

- Harrison, D., Hunter, M.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Alves, C., Nunes, T., Pio, C., 2001. Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations. *Atmos Environ* 35, 4699–4711. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00091-7)
- Heeb, N. v, Forss, A.-M., Bach, C., Reimann, S., Herzog, A., Jäckle, H.W., 2000. A comparison of benzene, toluene and C2-benzenes mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban atmosphere during the introduction of catalytic converter technology to the Swiss Car Fleet. *Atmos Environ* 34, 3103–3116. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00446-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00446-X)
- Heiden, M.G.V., Cantley, L.C., Thompson, C.B., 2009. Understanding the warburg effect: The metabolic requirements of cell proliferation. *Science* (1979). *Science* 324, 1029–1033. <https://doi.org/10.1126/science.1160809>
- Hellén, H., Hakola, H., Reissell, A., Ruuskanen, T.M., 2004. Atmospheric Chemistry and Physics Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland. *Atmos Chem Phys* 4, 1771–1780. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1771-2004>
- Hellén, H., Tykkä, T., Hakola, H., 2012. Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmos Environ* 59, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.049>
- Holzinger, R., Wameke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D.H., Schade, G., Crutzen, P.J., 1999. Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophys Res Lett* 26, 1161–1164. <https://doi.org/10.1029/1999GL900156>
- Holzinger, R., Sandoval-Soto, L., Rottenberger, S., Crutzen, P.J., Kesselmeier, J., 2000. Emissions of volatile organic compounds from *Quercus ilex* L. measured by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry under different environmental conditions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 105, 20573–20579. <https://doi.org/10.1029/2000JD900296>
- Holzinger, R., Williams, J., Salisbury, G., Ki Upfel, T., De Reus, M., Traub, M., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., 2005. Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: evidence for strong secondary production of methanol and acetone. *Atmos Chem Phys* 5, 39–46. <https://doi.org/10.5194/acp-5-39-2005>
- Hüve, K., Christ, M., Kleist, E., Uerlings, R., Niinemets, Ü., Walter, A., Wildt, J., 2007. Simultaneous growth and emission measurements demonstrate an interactive control of methanol release by leaf expansion and stomata. *J Exp Bot* 58, 1783–1793. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm038>
- in 't Veld, M., Alastuey, A., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., Via, M., Minguillón, M.C., Escudero, M., Querol, X., 2021. Compositional changes of PM_{2.5} in NE Spain during 2009–2018: A trend analysis of the chemical composition and source apportionment. *Sci Total Environ* 795, 148728. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148728>
- in 't Veld, M., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., Dominutti, P., Jaffrezo, J., Alastuey, A., Querol, X., Uzu, G., 2023. Discovering oxidative potential (OP) drivers of atmospheric PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ simultaneously in North-Eastern Spain. *Sci Total Environ* 857, 159386. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159386>
- Ionicon Analytik GmbH, 2014. Fundamentals of PTR-MS.

- Jacob, D.J., 1999a. Chapter 11: Oxidising Power of the Troposphere, in: Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, pp. 199–219. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jacob, D.J., 1999b. Chapter 12: Ozone Air Pollution, in: Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, pp. 232–243. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jacob, D.J., 1999c. Chapter 8: Aerosols, in: Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, pp. 144–152. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jiménez, P., Parra, R., Gassó, S., Baldasano, J.M., 2005. Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: A case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmos Environ* 39, 429–444. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.065>
- Jookjantra, P., Thepanondh, S., Keawboonchu, J., Kultun, V., Laowagul, W., 2022. Formation potential and source contribution of secondary organic aerosol from volatile organic compounds. *J Environ Qual* 51, 1016–1034. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20381>
- Juráň, S., Pallozzi, E., Guidolotti, G., Fares, S., Šigut, L., Calfapietra, C., Alivernini, A., Savi, F., Večeřová, K., Křůmal, K., Večeřa, Z., Urban, O., 2017. Fluxes of biogenic volatile organic compounds above temperate Norway spruce forest of the Czech Republic. *Agric For Meteorol* 232, 500–513. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.10.005>
- Karl, T., Hansel, A., Cappellin, L., Kaser, L., Herdinger-Blatt, I., Jud, W., 2012. Selective measurements of isoprene and 2-methyl-3-buten-2-ol based on NO⁺ ionization mass spectrometry. *Atmos Chem Phys* 12, 11877–11884. <https://doi.org/10.5194/acp-12-11877-2012>
- Kaser, L., Karl, T., Guenther, A., Graus, M., Schnitzhofer, R., Turnipseed, A., Fischer, L., Harley, P., Madronich, M., Gochis, D., Keutsch, F.N., Hansel, A., 2013. Undisturbed and disturbed above canopy ponderosa pine emissions: PTR-TOF-MS measurements and MEGAN 2.1 model results. *Atmos Chem Phys* 13, 11935–11947. <https://doi.org/10.5194/acp-13-11935-2013>
- Khoder, M.I., 2007. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmos Environ* 41, 554–566. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.051>
- Krupa, S. V, Manning, W.J., 1988. Atmospheric Ozone: Formation and Effects on Vegetation. *Environ Pollut* 50, 101–137. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90187-X)
- Kumar, A., Singh, D., Kumar, K., Singh, B.B., Jain, V.K., 2018. Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: Temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment. *Sci Total Environ* 613–614, 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.096>
- Langford, B., Davison, B., Nemitz, E., Hewitt, C.N., 2009. Mixing ratios and eddy covariance flux measurements of volatile organic compounds from an urban canopy (Manchester, UK), *Atmos Chem Phys* 9, 1971–1987. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1971-2009>
- Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Carpenter, L.J., Stanton, J., Read, K.A., Pilling, M.J., 2005. Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air, *Atmos Chem Phys* 5, 1963–1974. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1963-2005>
- Li, L., Chen, Y., Zeng, L., Shao, M., Xie, S., Chen, W., Lu, S., Wu, Y., Cao, W., 2014. Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the chengdu-chongqing region (CCR), China. *Atmos Environ* 99, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.067>

- Li, M., Li, Q., Nantz, M.H., Fu, X.A., 2018. Analysis of Carbonyl Compounds in Ambient Air by a Microreactor Approach. *ACS Omega* 3, 6764–6769. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00503>
- Ling, Z., He, Z., Wang, Z., Shao, M., Wang, X., 2019. Sources of methacrolein and methyl vinyl ketone and their contributions to methylglyoxal and formaldehyde at a receptor site in Pearl River Delta. *Journal of Environmental Sciences* 79, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.001>
- Liu, B., Yang, Y., Yang, T., Dai, Q., Zhang, Y., Feng, Y., Hopke, P.K., 2023. Effect of photochemical losses of ambient volatile organic compounds on their source apportionment. *Environ Int* 172, 107766. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107766>
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D., 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmos Environ* 42, 6247–6260. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.070>
- Liu, Y.J., Herdinger-Blatt, I., McKinney, K.A., Martin, S.T., 2013. Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. *Atmos Chem Phys* 13, 5715–5730. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5715-2013>
- Louie, P.K.K., Ho, J.W.K., Tsang, R.C.W., Blake, D.R., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., Yuan, Z., Wang, X., Shao, M., Zhong, L., 2013. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China. *Atmos Environ* 76, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.058>
- Luecken, D.J., Hutzell, W.T., Strum, M.L., Pouliot, G.A., 2012. Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. *Atmos Environ* 47, 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.005>
- Luo, H., Li, G., Chen, J., Lin, Q., Ma, S., Wang, Y., An, T., 2020. Spatial and temporal distribution characteristics and ozone formation potentials of volatile organic compounds from three typical functional areas in China. *Environ Res* 183, 109141. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109141>
- Luo, W., Wang, B., Liu, S., 2011. VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou. *Environ Sci Technol* 34, 80–86.
- Millán, M.M., 2014. Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe. *J Hydrol (Amst)* 518, 206–224. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.041>
- Millán, M.M., José Sanz, M., Salvador, R., Mantilla, E., 2002. Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environ Pollut* 118, 167–186. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00311-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00311-6)
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *J Geophys Res* 102, 8811–8823. <https://doi.org/10.1029/96jd03610>
- Misztal, P.K., Hewitt, C.N., Wildt, J., Blande, J.D., Eller, A.S.D., Fares, S., Gentner, D.R., Gilman, J.B., Graus, M., Greenberg, J., Guenther, A.B., Hansel, A., Harley, P., Huang, M., Jardine, K., Karl, T., Kaser, L., Keutsch, F.N., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Lerner, B.M., Li, T., Mak, J., Nölscher, A.C., Schnitzhofer, R., Sinha, V., Thornton, B., Warneke, C., Wegener, F., Werner, C., Williams, J., Worton, D.R., Yassaa, N., Goldstein, A.H., 2015. Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels. *Sci Rep* 5, 12064. <https://doi.org/10.1038/srep12064>
- Möller, D., 2004. The tropospheric ozone problem. *Arh Hig Rada Toksikol* 55, 11–23. <https://doi.org/https://www.researchgate.net/profile/Detlev-Moeller->

2/publication/27186751_Troposferski_ozon/links/5d35db6a92851cd0467df530/Troposferski-ozon.pdf

- Nogueira, T., de Souza, K.F., Fornaro, A., Andrade, M. de F., de Carvalho, L.R.F., 2015. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. *Atmos Environ* 108, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.064>
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S., 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Environmental Protection Agency, pp. 124. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf.
- Pacifico, F., Harrison, S.P., Jones, C.D., Arneth, A., Sitch, S., Weedon, G.P., Barkley, M.P., Palmer, P.I., Serça, D., Potosnak, M., Fu, T.-M., Goldstein, A., Bai, J., Schurgers, G., 2011. Evaluation of a photosynthesis-based biogenic isoprene emission scheme in JULES and simulation of isoprene emissions under present-day climate conditions. *Atmos Chem Phys* 11, 4371–4389. <https://doi.org/10.5194/acp-11-4371-2011>
- Pagès, A.B., Peñuelas, J., Clarà, J., Llusà, J., López, F.C.I., Maneja, R., 2020. How should forests be characterized in regard to human health? Evidence from existing literature. *Int J Environ Res Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph17031027>
- Pandolfi, M., Alastuey, A., Pérez, N., Reche, C., Castro, I., Shatalov, V., Querol, X., 2016. Trends analysis of PM source contributions and chemical tracers in NE Spain during 2004–2014: A multi-exponential approach. *Atmos Chem Phys* 16, 11787–11805. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11787-2016>
- Pandolfi, M., Martucci, G., Querol, X., Alastuey, A., Wilsenack, F., Frey, S., O'Dowd, C.D., Dall'Osto, M., 2013. Continuous atmospheric boundary layer observations in the coastal urban area of Barcelona during SAPUSS. *Atmos Chem Phys* 13, 4983–4996. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4983-2013>
- Pandolfi, M., Querol, X., Alastuey, A., Jimenez, J.L., Jorba, O., Day, D., Ortega, A., Cubison, M.J., Comerón, A., Sicard, M., Mohr, C., Prevot, A.S.H., Minguillón, M.C., Pey, J., Baldasano, J.M., Burkhardt, J.F., Seco, R., Peñuelas, J., van Drooge, B.L., Artiñano, B., Di Marco, C., Nemitz, E., Schallhart, S., Metzger, A., Hansel, A., Lorente, J., Ng, S., Jayne, J., Szidat, S., 2014. Effects of sources and meteorology on particulate matter in the Western Mediterranean Basin: An overview of the DAURE campaign. *J Geophys Res* 119, 4978–5010. <https://doi.org/10.1002/2013JD021079>
- Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Manning, W.J., 2014. Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing. *Environ Pollut* 192, 295–299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.040>
- Peñuelas, J., Filella, I., Seco, R., Llusà, J., 2009. Increase in isoprene and monoterpene emissions after re-watering of droughted *Quercus ilex* seedlings. *Biol Plant* 53, 351–354. <https://doi.org/10.1007/s10535-009-0065-4>
- Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., Baldasano, J.M., 2004. Summertime re-circulations of air pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona. *Atmos Environ* 38, 3983–4000. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.04.010>
- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Sci Total Environ* 407, 527–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.006>

- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X., 2016. Impact of harbour emissions on ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci Total Environ* 571, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.025>
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2009. Variations of levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} at an insular site in the Western Mediterranean. *Atmos Res* 94, 285–299. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.06.006>
- Pinthong, N., Thepanondh, S., Kondo, A., 2022. Source Identification of VOCs and their Environmental Health Risk in a Petrochemical Industrial Area. *Aerosol Air Qual Res* 22, 210064. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210064>
- Possanzini, M., Palo, V. Di, Cecinato, A., 2002. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atmos Environ* 36, 3195–3201. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00192-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00192-9)
- 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., Dos Santos, S.G., Anguas, M., Notario, A., Saiz-Lopez, A., Harrison, R.M., Millán, M., Ahn, K.H., 2018. Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain. *Atmos Chem Phys* 18, 6511–6533. <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orio, A., Pallarés, M., Reina, F., 2014. 2001–2012 trends on air quality in Spain. *Sci Total Environ* 490, 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.074>
- Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orio, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J.J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., Millán, M., 2016a. On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Sci Total Environ* 572, 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.193>
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, 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., Ruiz, C.R., Artíñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004a. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmos Environ* 38, 6547–6555. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037>
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodriguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Garcia Do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., De La Rosa, J., Sanchez De La Campa, A., Menendez, M., Gil, J.I., 2004b. 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., Gangoiti, G., Mantilla, E., Alastuey, A., Minguillón, M.C., Amato, F., Reche, C., Viana, M., Moreno, T., Karanasiou, A., Rivas, I., Pérez, N., Ripoll, A., Brines, M., Ealo, M., Pandolfi, M., Lee, H.K., Eun, H.R., Park, Y.H., Escudero, M., Beddows, D., Harrison, R.M., Bertrand, A., Marchand, N., Lyasota, A., Codina, B., Olid, M., Udina, M., Jiménez-Esteve, B., Jiménez-Esteve, B.B., Alonso, L., Millán, M., Ahn, K.H., 2017. Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain. *Atmos Chem Phys* 17, 2817–2838. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2817-2017>
- Querol, Xavier, Karanasiou, A., Vasconcelos, C., Alastuey, A., Viana, M., Morena, T., Plana, F., Perez, N., Cabañas, M., Bartoli, R., Martinez, S., Sosa, M., Montfort, E., Celades, I., Escrig, A., Sanfelix, V., Gomar,

- S., Harrison, R., Holman, C., Beddows, D., Harding, M., Eleftheriadis, K., Diapouli, L., Vratolis, S., Gini, M., Bairaktari, E., Dalaina, S., Galifianakis, V., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Udisti, R., Becagli, S., Traversi, R., Severi, M., Borselli, S., Giannoni, M., Alves, C., Pio, C., Nunes, T., Tarelho, L., Duarte, M., Cerqueira, M., Vicente, E., Custódio, D., Pinto, H., Gianelle, V.L., Colombi, C., 2016. Action B4.2 Biomass Burning in Southern Europe. Life11/ENV/ES/584, pp. 27. http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R08_AIRUSE-Biomass-Burning-SE-ATH-TR.pdf
- 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. *Sci Total Environ* 427–428, 175–190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.012>
- Ripoll, A., Minguillón, M.C., Pey, J., Pérez, N., Querol, X., Alastuey, A., 2015. Joint analysis of continental and regional background environments in the western Mediterranean: PM1 and PM10 concentrations and composition. *Atmos Chem Phys* 15, 1129–1145. <https://doi.org/10.5194/acp-15-1129-2015>
- Saiz-Lopez, A., Borge, R., Notario, A., Adame, J.A., Paz, D.D. La, Querol, X., Artíñano, B., Gómez-Moreno, F.J., Cuevas, C.A., 2017. Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. *Sci Rep* 7, 45956. <https://doi.org/10.1038/srep45956>
- Sanadze, G.A., 2004. Biogenic Isoprene (A Review). *Russian Journal of Plant Physiology* 51, 729–741. <https://doi.org/10.1023/B:RUPP.0000047821.63354.a4>
- Sanhueza, E., Holzinger, R., Kleiss, B., Donoso, L., Crutzen, P.J., 2004. New insights in the global cycle of acetonitrile: release from the ocean and dry deposition in the tropical savanna of Venezuela. *Atmos Chem Phys* 4, 275–280. <https://doi.org/10.5194/acp-4-275-2004>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., 2007. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmos Environ* 41, 2477–2499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.029>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A., 2011. Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: The effect of local biogenic emissions. *Atmos Chem Phys* 11, 13161–13179. <https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A., 2013. Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: Urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. *Atmos Chem Phys* 13, 4291–4306. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4291-2013>
- Seinfeld, J.I., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Editio. ed, Wiley, pp. 1152. <https://doi.org/10.1080/00139157.1999.10544295>
- Singh, H.B., O'Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D.R., Bradshaw, J.D., Kanakidou, M., Crutzen, P.J., 1994. Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *J Geophys Res* 99, 1805. <https://doi.org/10.1029/93jd00764>
- Sinharoy, P., McAllister, S.L., Vasu, M., Gross, E.R., 2019. Environmental Aldehyde Sources and the Health Implications of Exposure, in: *Advances in Experimental Medicine and Biology*. Springer New York LLC, pp. 35–52. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6260-6_2

- Sjostedt, S.J., Leaitch, W.R., Levasseur, M., Scarratt, M., Michaud, S., Motard-Cté, J., Burkhardt, J.H., Abbatt, J.P.D., 2012. Evidence for the uptake of atmospheric acetone and methanol by the Arctic Ocean during late summer DMS-Emission plumes. *J Geophys Res* 117, D12303. <https://doi.org/10.1029/2011JD017086>
- Stevenson, D.S., Dentener, F.J., Schultz, M.G., Ellingsen, K., van Noije, T.P.C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C.S., Bell, N., Bergmann, D.J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W.J., Derwent, R.G., Doherty, R.M., Drevet, J., Eskes, H.J., Fiore, A.M., Gauss, M., Hauglustaine, D.A., Horowitz, L.W., Isaksen, I.S.A., Krol, M.C., Lamarque, J.F., Lawrence, M.G., Montanaro, V., Müller, J.F., Pitari, G., Prather, M.J., Pyle, J.A., Rast, S., Rodriguez, J.M., Sanderson, M.G., Savage, N.H., Shindell, D.T., Strahan, S.E., Sudo, K., Szopa, S., 2006. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *J Geophys Res* 111, D08301. <https://doi.org/10.1029/2005JD006338>
- Stroud, C.A., Roberts, J.M., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Murphy, P.C., Williams, E.J., Hereid, D., Parrish, D., Sueper, D., Trainer, M., Fehsenfeld, F.C., Apel, E.C., Riemer, D., Wert, B., Henry, B., Fried, A., Martinez-Harder, M., Harder, H., Brune, W.H., Li, G., Xie, H., Young, V.L., 2001. Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999: Southern Oxidants Study. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 106, 8035–8046. <https://doi.org/10.1029/2000JD900628>
- Tan, Y., Han, S., Chen, Y., Zhang, Z., Li, H., Li, W., Yuan, Q., Li, X., Wang, T., Lee, S. cheng, 2021. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) at a coastal site in Hong Kong. *Science of the Total Environment* 777, 146241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146241>
- Venecek, M.A., Carter, W.P.L., Kleeman, M.J., 2018. Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010. *J Air Waste Manage Assoc* 68, 1301–1316. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1498410>
- Via, M., Minguillón, M.C., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., 2021. Increase of secondary organic aerosol over four years in an urban environment. *Atmos Chem Phys* 21, 8323–8339. <https://doi.org/10.5194/acp-21-8323-2021>
- Viana, M., Reche, C., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Rico, M., 2013. Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during winter time. *Atmos Environ* 72, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.031>
- Viskari, E.-L., Vartiainen, M., Pasanen, P., 2000. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmos Environ* 34, 917–923. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00307-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00307-6)
- Wagner, P., Kuttler, W., 2014. Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere - A case study in Essen, Germany. *Sci Total Environ* 475, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.026>
- Wang, B., Li, Z., Liu, Z., Sun, Y., Wang, C., Xiao, Y., Lu, X., Yan, G., Xu, C., 2023. Characteristics, Secondary Transformation Potential and Health Risks of Atmospheric Volatile Organic Compounds in an Industrial Area in Zibo, East China. *Atmosphere (Basel)* 14, 158. <https://doi.org/10.3390/atmos14010158>
- Warneke, C., Veres, P., Holloway, J.S., Stutz, J., Tsai, C., Alvarez, S., Rappenglueck, B., Fehsenfeld, F.C., Graus, M., Gilman, J.B., De Gouw, J.A., 2011. Airborne formaldehyde measurements using PTR-MS: Calibration, humidity dependence, inter-comparison and initial results. *Atmos Meas Tech* 4, 2345–2358. <https://doi.org/10.5194/amt-4-2345-2011>

- Wu, W., Zhao, B., Wang, S., Hao, J., 2017. Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China. *J Environ Sci (China)* 53, 224–237. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.025>
- Wu, Y., Fan, X., Liu, Y., Zhang, J., Wang, H., Sun, L., Fang, T., Mao, H., Hu, J., Wu, L., Peng, J., Wang, S., 2023. Source apportionment of VOCs based on photochemical loss in summer at a suburban site in Beijing. *Atmos Environ* 293, 119459. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119459>
- Xu, J., Niehoff, N.M., White, A.J., Werder, E.J., Sandler, D.P., 2022. Fossil-fuel and combustion-related air pollution and hypertension in the Sister Study. *Environ Pollut* 315, 120401. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120401>
- Yáñez-Serrano, A.M., Bach, A., Bartolomé-Català, D., Matthaios, V., Seco, R., Llusà, J., Filella, I., Peñuelas, J., 2021a. Dynamics of volatile organic compounds in a western Mediterranean oak forest. *Atmos Environ* 257, 118447. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118447>
- Yáñez-Serrano, A.M., Filella, I., Llusà, J., Gargallo-Garriga, A., Granda, V., Bourtsoukidis, E., Williams, J., Seco, R., Cappellin, L., Werner, C., de Gouw, J., Peñuelas, J., 2021b. GLOVOCS - Master compound assignment guide for proton transfer reaction mass spectrometry users. *Atmos Environ* 244, 117929. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117929>
- Yang, T., Liu, B., Yang, Y., Dai, Q., Zhang, Y., Feng, Y., Hopke, P.K., 2022. Improved positive matrix factorization for source apportionment of volatile organic compounds in vehicular emissions during the Spring Festival in Tianjin, China. *Environmental Pollution* 303, 119122. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119122>
- Yee, L.D., Isaacman-Vanwertz, G., Wernis, R.A., Kreisberg, N.M., Glasius, M., Riva, M., Surratt, J.D., De Sá, S.S., Martin, S.T., Alexander, M.L., Palm, B.B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Jimenez, J.L., Liu, Y., Misztal, P.K., Artaxo, P., Viegas, J., Manzi, A., De Souza, R.A.F., Edgerton, E.S., Baumann, K., Goldstein, A.H., 2020. Natural and Anthropogenically Influenced Isoprene Oxidation in Southeastern United States and Central Amazon. *Environ Sci Technol* 54, 5980–5991. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00805>
- Young, P.J., Archibald, A.T., Bowman, K.W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D.S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsøren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L.W., Josse, B., Lee, Y.H., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., Plummer, D.A., Righi, M., Rumbold, S.T., Skeie, R.B., Shindell, D.T., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2013. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmos Chem Phys* 13, 2063–2090. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>
- Yuan, Z., Lau, A.K.H., Shao, M., Louie, P.K.K., Liu, S.C., Zhu, T., 2009. Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing. *J Geophys Res* 114, D00G15. <https://doi.org/10.1029/2008JD011190>
- Zhan, J., Feng, Z., Liu, P., He, X., He, Z., Chen, T., Wang, Y., He, H., Mu, Y., Liu, Y., 2021. Ozone and SOA formation potential based on photochemical loss of VOCs during the Beijing summer. *Environ Pollut* 285, 117444. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117444>

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Sección 1: Métodos de PMFO y SOAP

Potencial máximo de formación de Ozono (PMFO)

El PMFO se utiliza con frecuencia para evaluar la contribución máxima posible a la formación fotoquímica de ozono a partir de ciertos COVs en circunstancias de reacción ideales (Carter, 1994, 2009, 2010; Venecek et al., 2018). Este concepto se conoce como reactividad incremental máxima (MIR). Los valores de MIR en este estudio se obtuvieron de Venecek et al. (2018), que se basó en el *modelo de cajas* del Centro Estatal de Investigación de Contaminación del Aire de California (SAPRC). Este modelo utiliza una atmósfera urbana representativa (Carter, 1994; Venecek et al., 2018).

$$PMFO = C_i * MIR_i$$

Donde, el PMFO del COV 'i' se calcula multiplicando la concentración ambiente 'C_i' por el MIR del COV 'i'.

Potencial de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOAP)

El SOAP se calculó de forma similar, donde el SOAP del COV 'i' se obtiene de la multiplicación de la concentración ambiente 'C_i' por el rendimiento de SOA 'Y_{SOA,i}'

$$SOAP_i = C_i * Y_{SOA,i}$$

Los rendimientos de SOA se obtuvieron de Gu et al. (2021), quienes determinaron experimentalmente los valores a partir de experimentos en cámaras de smog para un amplio inventario de COVs basado en el modelo de dos productos, *two-product model* (Gu et al., 2021; Odum et al., 1996; Wu & Xie, 2018). En caso de no disponer de datos de COVs, obtuvieron los rendimientos de SOA de Wu et al. (2017) o utilizaron el rendimiento de SOA de un COV con una estructura similar. El SOAP se convirtió a µg m⁻³ para obtener las unidades del sistema internacional (SI) que se utilizan a menudo para las concentraciones de partículas:

$$SOAP_{\mu g m^{-3}} = \frac{P * MW * SOAP_{ppb}}{62.4 * (273.2 + T)}$$

Aquí, 'P' es la presión atmosférica en mmHg, que se estableció en 706 mmHg (equivalente a 1 atmósfera). 'MW' es el peso molecular del COV, mientras que SOAP_{ppb} es el SOAP calculado en ppb. Este se divide por la constante del gas ideal de 62.4 torr/mol, multiplicada por la temperatura 'T' ambiente expresada en K.

Correlaciones

El análisis estadístico se realizó utilizando el paquete *SciPy* para Python (Virtanen et al., 2020). Con este paquete, se calculó el coeficiente de correlación de Pearson (r) entre los COVs, los gases, el BC, las fuentes PMF y los datos meteorológicos (Figura S1-4). La significación estadística de cada correlación también se calculó y se indicó en consecuencia, si p < 0.05.

Sección 2: Observaciones de contaminantes gaseosos

Los datos obtenidos en las dos estaciones mostraron concentraciones de NO₂ y CO mucho más altas en BCN en comparación con MSY (Figura 2 en el texto principal). En BCN, los niveles de NO₂ mostraron dos máximos relativos diferenciados, con un pico por la mañana y otro durante la hora punta de la tarde, que también mostraron los niveles de CO. Además, las concentraciones durante los fines de semana fueron mucho más bajas en comparación con el promedio semanal debido al menor tráfico (in 't Veld et al., 2021; Massagué et al., 2019). En MSY, los picos observados en días laborables no aparecieron. No obstante, el NO₂ mostró un aumento por la tarde considerablemente menor durante el fin de semana, lo que sugiere la llegada de contaminantes desde áreas cercanas (in 't Veld et al., 2021, 2023; Pandolfi et al., 2016; Querol et al., 2013; Seco et al., 2011; Yáñez-Serrano et al., 2021). Las concentraciones de CO no mostraron una variación diaria debido a la baja precisión de las mediciones en combinación con la baja variabilidad en las concentraciones de CO; sin embargo, mostraron niveles más altos durante el invierno en comparación con el verano. Este patrón estacional también se observó en BCN debido al aumento de las emisiones antropogénicas durante el invierno, como por ejemplo las debidas a un mayor uso de calefacción residencial (Reche et al., 2012; Viana et al., 2013) y una menor altura de la capa límite (Pérez et al., 2008).

La variación diaria de O₃ mostró un claro patrón fotoquímico en ambas estaciones con niveles más altos durante el día, que alcanzaron su punto máximo alrededor del mediodía, seguido de una disminución (Figura S5). El O₃ troposférico se forma en la atmósfera debido a la fotólisis del NO₂ a NO y O·. A su vez, el O· puede reaccionar con O₂ para formar O₃ (Jacob, 1999c, 1999b; Möller, 2004; Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013). Dado que este proceso requiere luz solar, solo ocurre durante el día, mostrando un aumento durante el día y una disminución después del pico del mediodía (Figura S5). Además, las concentraciones de NO₂ también aumentaron durante el día en BCN debido a la oxidación de NO por O₃, así como por las mayores emisiones antropogénicas (Gligorovski et al., 2015; Jacob, 1999a, 1999c; Kim et al., 2013; Levy, 1971; Li et al., 2018; McElroy, 2002). Como es esperable, las concentraciones de O₃ fueron más altas durante el verano debido a las mayores temperaturas y a una radiación solar más intensa (Monks et al., 2015), pero también debido a la dinámica atmosférica específica del Mediterráneo occidental durante esta época del año, que resulta en la recirculación vertical de las masas de aire a lo largo de la costa y en las cuencas aéreas (Millán et al., 1997, 2002). Los niveles de O₃ también fueron generalmente más altos en MSY ($76,7 \pm 23,5$ ppbv) en comparación con BCN ($58,4 \pm 25,7$ µg/m³). MSY suele registrar niveles más altos de O₃ que la estación urbana de BCN debido al transporte frecuente de la pluma de contaminación urbana de BCN hacia el norte, donde se halla la estación de MSY, y a la menos efectiva titración de O₃ por NO en MSY en comparación con BCN (Massagué et al., 2019; Querol et al., 2016).

Sección 3: Resumen de puntos de muestreo

La Tabla S1 presenta el número de puntos tomados para cada hora en cada período de medición. El número de puntos muestra cierta uniformidad, excepto en el invierno de BCN, donde hubo considerablemente más puntos de medición entre las 00:00 y las 06:00 que en otras horas del día. La causa principal de esto se debió a la falta de mediciones el 8 de febrero de 2022 entre las 09:00 y las 18:00. Sin embargo, este hecho no tuvo un impacto significativo en las concentraciones promedio.

Tabla S1: Cantidad total de puntos de medida en bloques de una hora por estación y por temporada.

Hora	BCN Invierno	BCN Verano	MSY Invierno	MSY Verano
00	10395	8091	1210	1759
01	10219	8089	1232	1897
02	10364	8056	1200	1641
03	10417	8328	1289	1794
04	9978	7877	1306	2003
05	9988	7825	1346	1751
06	10037	7746	1340	2033
07	9860	7369	1302	1831
08	9810	7744	1298	1759
09	8498	7800	1459	2043
10	8212	8212	1445	1823
11	7805	8202	1429	1834
12	7806	8119	1389	2053
13	7562	8190	1266	1937
14	7553	8358	1339	2175
15	8112	8339	1337	1914
16	8229	8764	1167	1936
17	8340	8546	1304	2190
18	8600	8278	1441	1817
19	8640	8402	1450	1826
20	8502	8363	1439	1983
21	8646	8347	1406	1826
22	8547	8235	1356	2027
23	8560	8184	1272	1771

Sección 4: Discusión detallada del ciclo diario de COVs y diferencias entre estaciones

COVs oxigenados

Metanol

En BCN, los niveles promedio de metanol no variaron según la época del año. Sin embargo, su patrón diario mostró variación, donde durante el invierno, los máximos se alcanzaron al mediodía y durante el verano, justo antes del amanecer, mostrando una posterior disminución. Durante el verano, las concentraciones fueron similares en ambas estaciones, pero en invierno las concentraciones de metanol en MSY fueron significativamente más bajas. Las concentraciones similares entre las estaciones podrían atribuirse a la relativamente larga vida atmosférica del metanol, de más de 10 días en la atmósfera, y al hecho de que el metanol se forma a partir de la oxidación de otros COV (Jacob et al., 2005; Seco et al., 2007) (Tabla 6). Esto resultó en niveles de fondo elevados, como se observó en estudios anteriores en la misma área (Filella & Peñuelas, 2006; Lewis et al., 2005; Seco et al., 2013; Yáñez-Serrano et al., 2021).

Las fuentes de BCN fueron uniformes durante todo el año, aunque la mayor exposición al sol y, por lo tanto, la oxidación, causaron menores concentraciones durante el día en verano, lo que no ocurrió en invierno. En MSY, las fuentes cambiaron según el año. El metanol se forma a partir de la fotooxidación de otros COVs, pero también puede liberarse de forma biogénica a través de la apertura de los estomas de los vegetales, como se puede observar con los picos en los perfiles diarios durante el amanecer (Fall & Benson, 1996; Hüve et al., 2007). Seco et al. (2011) señaló que el metanol se libera

de *Quercus ilex* en la zona de estudio. Durante el invierno, el metanol parecía formarse solo a partir de la fotooxidación.

Acetona

En BCN, los niveles de acetona no mostraron grandes diferencias entre las distintas épocas del año. Sin embargo, en verano las concentraciones fueron menores debido a una mayor oxidación, como se observa en el descenso a partir de las 9 de la mañana. El perfil diario de concentraciones de este compuesto muestra un pico durante el día altamente correlacionado con la temperatura ($r = 0.75$) y fuentes biogénicas (*productos de oxidación del isopreno*: $r = 0.69$; *monoterpenos*: $r = 0.56$). Esto indica que, al igual que el metanol, en MSY, la acetona parece formarse tanto a partir de la fotooxidación como de emisiones biogénicas. La diferencia con el metanol radica en que la acetona no se emite a través de la liberación de estomas por la mañana, de ahí la falta del pico de concentraciones matutino. La larga vida atmosférica de la acetona en la atmósfera y el hecho de que se formen a partir de la oxidación de otros COVs resultó en niveles de fondo elevados, como se observó en estudios anteriores (Filella & Peñuelas, 2006; Lewis et al., 2005; Seco et al., 2007, 2013; Yáñez-Serrano et al., 2021).

Acetonitrilo

Las concentraciones de acetonitrilo fueron significativamente más bajas en MSY en comparación con BCN. En BCN, las concentraciones fueron más altas en invierno, y los niveles durante los fines de semana fueron mucho más bajos, indicando una fuente antropogénica acentuada durante los días laborables. El acetonitrilo generalmente se considera un marcador de la quema de biomasa y en segunda instancia una fuente menor de combustión de combustibles fósiles, que podría haber sido la principal fuente en BCN (Holzinger et al., 1999, 2005). Dada la marcada diferencia entre los días laborables y los fines de semana, este parece ser el caso más probable. En MSY, las concentraciones fueron comparables entre las diferentes épocas del año, lo que indica que MSY no se vio afectada por la quema de biomasa para calefacción residencial, que es lógicamente mucho mayor durante el invierno (AIRUSE, 2016; Reche et al., 2012).

Acetaldehído

De las dos localizaciones, las concentraciones de acetaldehído fueron más altas en BCN durante el invierno, alcanzando su punto máximo al mediodía con un aumento adicional por la tarde sin diferencia entre los días laborables y los fines de semana. Durante el verano, los niveles fueron mucho más bajos con dos pequeños picos, uno antes de la salida del sol y otro al atardecer. La concentración más baja durante el día podría deberse al hecho de que el acetaldehído tiene una vida atmosférica de solo unas pocas horas (Possanzini et al., 2002; Seco et al., 2013) debido a la destrucción fotoquímica (Atkinson & Arey, 2003), lo que resultó en menores concentraciones durante el día en la temporada de verano. Este efecto no se observó en el invierno debido a la menor luz solar y al menor número de horas de luz del día, lo que reduce la capacidad del acetaldehído de ser eliminado de la atmósfera (Filella & Peñuelas, 2006; Viskari et al., 2000) y, por lo tanto, se acumuló durante el día. Por el contrario, en MSY, se observaron mayores concentraciones durante el verano. El acetaldehído alcanzó su punto máximo justo después del mediodía en MSY durante el verano, y mostró un pequeño pico al amanecer en invierno, con posteriores concentraciones decrecientes. La tendencia inversa observada podría ser el resultado del hecho de que el acetaldehído puede formarse en la atmósfera por

producción fotoquímica a partir de alquenos, incluidos alquenos biogénicos como terpenos (Luecken et al., 2012; Seco et al., 2007). Las mayores concentraciones en verano podrían atribuirse a una mayor actividad fisiológica de la vegetación, una mayor producción secundaria debido a una mayor actividad fotoquímica y a mayores emisiones locales de acetaldehído por incendios forestales (Seco et al., 2011). Sin embargo, es difícil determinar con precisión el origen del acetaldehído, ya que puede tener diversas fuentes, como la combustión de combustibles fósiles (Nogueira et al., 2015; Sinharoy et al., 2019; Xu et al., 2022), la quema de biomasa (Cerqueira et al., 2013; Holzinger et al., 1999, 2005), la oxidación de hidrocarburos (Luecken et al., 2012) o emisiones biogénicas (Lewis et al., 2005; Luecken et al., 2012; Possanzini et al., 2002; Seco et al., 2007). Tanto BCN como MSY en verano también mostraron un aumento de acetaldehído durante la noche. Esto se debió probablemente a la formación debida a la ozonólisis de monoterpenos, ya que esta región está frecuentemente afectada por niveles elevados de O₃, especialmente en verano (Paulson & Orlando, 1996). Por lo tanto, las mayores concentraciones durante la noche de verano en comparación con las noches de invierno podrían ser el resultado de este proceso.

COVs aromáticos

Las emisiones antropogénicas suelen ser más altas durante el invierno que durante el verano, como se observa en el caso del NO₂ y el CO (Figura 2) (in 't Veld et al., 2021; Pandolfi et al., 2016; Pérez et al., 2016; Querol et al., 2001, 2014; Viana et al., 2013), y como también indican estudios previos sobre benceno y tolueno en BCN (Filella & Peñuelas, 2006). Contrariamente a esto, en este estudio, las concentraciones de tolueno y aromáticos C₈ en la atmósfera fueron más altas durante el verano en BCN, mientras que en invierno fueron más altas en MSY (Tabla 3). Actualmente, se desconocen las causas de esta diferencia de comportamiento durante verano en BCN.

Tolueno y aromáticos C₈

Las concentraciones de tolueno en BCN mostraron dos picos en las horas punta, con mayores concentraciones en verano, mientras que en MSY, durante el invierno exhibieron también dos picos durante las horas punta, aunque de menor magnitud y con un retraso en comparación con BCN. Esto sugiere que las masas de aire pueden transportar emisiones de tolueno de BCN a la estación de MSY. Los niveles más altos en BCN se deben a su origen antropogénico, ya que este compuesto puede ser emitido por el tráfico y las industrias (Gelencsér et al., 1997; Heiden et al., 2009; Holzinger et al., 2000; Misztal et al., 2015; Pallavi Saxena, 2012; Rasmussen & Khalil, 1983; Seco et al., 2013; Yáñez-Serrano et al., 2021). La Figura S5 muestra la variación diaria de tolueno y temperatura en MSY. En la mayoría de los días observados, se observó un pico al mediodía correlacionado con un pico de temperatura. Este fenómeno no se observó en BCN. Se conoce que el tolueno es emitido por encinas y pinos mediterráneos, por lo que esta fuente puede ser importante en MSY debido a la presencia de estas especies vegetales en los alrededores de la estación. Independientemente de la época del año, los niveles de tolueno mostraron una correlación significativa con otros trazadores antropogénicos (Figura S3-4), lo que podría indicar un origen antropogénico para este factor con una contribución biogénica menor de tolueno en MSY.

Los aromáticos C₈, que agrupan al etilbenceno con los xilenos, mostraron un patrón diurno similar al del tolueno, ya que tiene fuentes muy similares al tolueno, aparte de la fuente biogénica menor en

MSY ausente para estos compuestos (Filella & Peñuelas, 2006; Miri et al., 2016; Pallavi Saxena, 2012; Seco et al., 2013; Yu et al., 2022; Zalel et al., 2008).

Benceno

Los niveles de benceno en BCN mostraron dos picos coincidentes con las horas punta durante ambas épocas del año, siendo más altos durante el invierno. Estos picos no se observaron en MSY, donde los niveles fueron mucho más altos durante el invierno en comparación con el invierno de BCN. Se observa un pico durante el verano en MSY, debido a un evento de emisión el 13 de junio. En BCN, las concentraciones de benceno procedieron principalmente del tráfico y de calefacción residencial (AIRUSE, 2016; Bertrand et al., 2018; Gelencsér et al., 1997; Heeb et al., 2000; Pallavi Saxena, 2012; Rasmussen & Khalil, 1983; Reche et al., 2012). Los mayores niveles en invierno también se explican por la disminución de la oxidación fotoquímica debido a una menor insolación y a la influencia de las emisiones directas de calefacción residencial (Borrás & Tortajada-Genaro, 2012; Jia & Xu, 2014; Reche et al., 2012; Viana et al., 2013).

COVs biogénicos y cetonas

Isopreno & MVK+MACR

En MSY, las concentraciones de isopreno fueron mucho más altas en verano en comparación con la época invernal, ya que en invierno las emisiones biogénicas son menores debido a menor radiación solar y temperaturas más bajas. Además, el patrón diurno de la relación isopreno a MVK+MACR (Figura 10) mostró que durante el verano en MSY, dicha relación disminuye durante las horas de luz hasta las 18:00, con un máximo aproximadamente a las 09:00. Esto indica que el isopreno biogénico se oxida a MVK y MACR secundarios. En BCN, ocurrió una situación diferente. Los niveles de isopreno aumentaron durante las horas de luz y disminuyeron por la tarde, mostrando un ligero pico adicional por la mañana y por la noche (Figura 9). Los picos de la mañana y de la noche coincidieron con los de otras emisiones antropogénicas, lo que sugiere que también hubo una fuente antropogénica para este factor (Arashiro et al., 2018; Borbon et al., 2001; Hellén et al., 2012; Sanadze, 2004; Yee et al., 2020). Los niveles de MVK+MACR mostraron un patrón diurno similar, con un pequeño retraso debido a la formación de MVK y MACR a partir del isopreno (Ling et al., 2019; Liu et al., 2013).

MEK

El patrón diurno de MEK fue similar al de tolueno y aromáticos C₈ en BCN, mostrando picos en las horas punta y mayores concentraciones durante la semana, lo que indica sus fuentes antropogénicas (Hettiarachchi & Grassian, 2023; Yáñez-Serrano et al., 2016). Los niveles de MSY, por otro lado, mostraron un patrón distinto. En invierno los perfiles diarios del MSY fueron similares a los ciclos diurnos antropogénicos de tolueno y aromáticos C₈. En verano, por otro lado, los niveles aumentaron significativamente durante el día, probablemente a causa de fuentes biogénicas de MEK (Cappellin et al., 2019; Yáñez-Serrano et al., 2016).

Monoterpenos

Las concentraciones de monoterpenos en MSY exhibieron niveles altos durante el día, y más bajos durante la noche y en la tarde. Además, éstas mostraron una clara distinción entre las estaciones del

año, con niveles mínimos durante el invierno sin ninguna variación diurna, y con clara variación diurna correlacionada con la luz solar y la temperatura en verano (Figura S3-4). Esto muestra claramente el origen biogénico bien conocido de los monoterpenos en la estación de MSY (Friedman & Farmer, 2018; Hellén et al., 2012; Khan et al., 2022). Este no fue el caso en BCN, donde la variación diurna no es compatible con una que aumentara con la luz solar. En BCN, aunque se observan dos picos por la mañana y por la tarde, éstos no coincidieron con los picos de los contaminantes antropogénicos (Figura 3). Esta disminución fue muy probablemente el resultado de una rápida fotodegradación, como se reportó anteriormente en la zona de estudio (Filella & Peñuelas, 2006; Harrison et al., 2001).

Sección 5: Concentraciones de COVs comparadas con otros estudios

Las concentraciones observadas de COVs están en línea con las de estudios previos realizados en el área cercana a MSY (Tabla S2 y S3). La mayoría de los COVs seleccionados ya se midieron durante el verano en MSY, incluyendo dos conjuntos de datos previamente publicados: desde el 28 de junio hasta el 9 de agosto de 2019 (Yáñez-Serrano et al., 2021), y durante dos semanas en julio-agosto de 2009 (Seco et al., 2011), además de entre el 22 de junio hasta el 20 de julio de 2017. También se realizó una comparación con los datos obtenidos en invierno con los resultados de un estudio en febrero-marzo de 2009 (Seco et al., 2011). Las concentraciones de COVs no difirieron significativamente entre los diversos estudios, a pesar de los diferentes períodos de medición y las diversas condiciones meteorológicas encontradas durante los cuatro periodos de verano en MSY (Tabla S2), y también considerando un estudio previo en el invierno de MSY (Tabla S3). Esto indica que las concentraciones observadas se pueden considerar típicas de la zona en MSY y no debidas a una anomalía local durante este estudio.

Tabla S2: Comparación de las concentraciones promedio de toda la campaña de los 11 COVs seleccionados con estudios previos en MSY en verano, en ppbv.

COMPUESTO	Masa	2022 (este estudio)	2019 (Yáñez et al. 2021)	2017	2009 (Seco et al. 2011)
Metanol	33	3,89 ± 1,67	4,60	5,24 ± 2,54	4,92
Acetonitrilo	41	0,12 ± 0,05	0,12	0,03 ± 0,08	0,16 – 0,22*
Acetaldehído	43	0,84 ± 0,44	0,77	0,82 ± 0,62	0,78
Acetona	59	2,76 ± 1,04	2,08	2,82 ± 1,15	2,76
Isopreno	69	0,30 ± 0,42	0,42	0,33 ± 0,26	0,43
MVK+MACR	71	0,55 ± 0,50	0,30	0,35 ± 0,32	0,32
MEK	73	0,30 ± 0,18	0,29	0,23 ± 0,14	-
Benceno	79	0,04 ± 0,06	0,04	0,05 ± 0,03	0,05
Tolueno	93	0,09 ± 0,10	0,13	0,17 ± 0,13	0,23
C ₈ Aromáticos	107	0,15 ± 0,15	-	0,02 ± 0,02	0,17
Monoterpenos	137	0,45 ± 0,53	0,15	0,35 ± 0,38	0,64

*Valores promedio mínimos y máximos por hora, ya que las concentraciones promedio de toda la campaña no se informaron en el artículo.

Tabla S3: Comparación de las concentraciones promedio de toda la campaña de los 11 COVs seleccionados con un estudio previo en invierno en MSY, en ppbv.

COMPUESTO	Masa	2022 (este estudio)	2009 (Seco et al. 2011)
Metanol	33	1,46 ± 0,80	1,84
Acetonitrilo	41	0,10 ± 0,06	0,08 – 0,10*
Acetaldehído	43	0,48 ± 0,28	0,40
Acetona	59	1,02 ± 0,49	1,10
Isopreno	69	0,05 ± 0,09	0,04
MVK+MACR	71	0,05 ± 0,06	0,02
MEK	73	0,19 ± 0,16	-
Benceno	79	0,13 ± 0,08	0,13
Tolueno	93	0,22 ± 0,31	0,18
C ₈ Aromáticos	107	0,29 ± 0,38	0,10
Monoterpenos	137	0,02 ± 0,02	0,03

*Valores promedio mínimos y máximos por hora, ya que las concentraciones promedio de toda la campaña no se informaron en el artículo.

Los datos medidos en Barcelona en verano (23 de mayo de 2022 al 27 de junio de 2022) se compararon con los de un estudio previo realizado en verano (Tabla S4) y otro en invierno (Tabla S5). Los datos de verano se compararon con los datos no publicados de una campaña realizada en la misma estación con un PTR-MS diferente, entre el 19 de agosto de 2013 y el 6 de septiembre de 2013. Los datos de Filella & Peñuelas (2006) no se incluyeron aquí, ya que la ubicación de la medición fue en una estación semiurbana fuera de Barcelona. Los datos de invierno se obtuvieron de Seco et al. (2013), quienes midieron los COVs con un PTR-Quad-MS entre febrero y marzo de 2009. Contrariamente a MSY, se pudieron observar algunas diferencias significativas entre los estudios. Actualmente se desconoce si estas diferencias se deben a tendencias reales o a las diferencias considerables en el período de medición y la instrumentación. Determinar el origen de estas diferencias se encuentra fuera del alcance de este estudio.

Tabla S4: Comparación de las concentraciones promedio de toda la campaña de los 11 COVs seleccionados con estudios previos en verano en BCN, en ppbv.

COMPOUND	Mass	2022 (This study)	2013
Metanol	33	3,73 ± 3,58	3,21 ± 1,78
Acetonitrilo	41	0,29 ± 0,59	0,24 ± 0,34
Acetaldehído	43	0,31 ± 0,27	0,76 ± 0,41
Acetona	59	2,50 ± 2,14	1,55 ± 3,05
Isopreno	69	0,18 ± 0,16	0,14 ± 0,17
MVK+MACR	71	0,17 ± 0,15	0,04 ± 0,03
MEK	73	0,24 ± 0,21	0,08 ± 0,06
Benceno	79	0,08 ± 0,11	0,30 ± 1,32
Tolueno	93	0,80 ± 1,00	0,35 ± 0,92
C ₈ Aromáticos	107	0,87 ± 1,01	0,34 ± 1,47
Monoterpenos	137	0,19 ± 0,25	-

Tabla S5: Comparación de las concentraciones promedio de toda la campaña de los 11 COVs seleccionados con estudios previos en invierno en BCN, en ppbv.

COMPUESTO	Masa	2022 (este estudio)	2009 (Seco et al. 2013)
Metanol	33	3,73 ± 3,58	-
Acetonitrilo	41	0,29 ± 0,59	0,209 – 0,460
Acetaldehído	43	0,31 ± 0,27	0,804 – 1,688
Acetona	59	2,50 ± 2,14	1,131 – 1,645
Isopreno	69	0,18 ± 0,16	0,176 – 0,315
MVK+MACR	71	0,17 ± 0,15	0,068 – 0,115
MEK	73	0,24 ± 0,21	-
Benceno	79	0,08 ± 0,11	0,225 – 0,588
Tolueno	93	0,80 ± 1,00	0,805 – 2,711
C ₈ Aromáticos	107	0,87 ± 1,01	0,861 – 3,386
Monoterpenos	137	0,19 ± 0,25	0,284 – 0,583

Tabla S6: Lista de la instrumentación utilizada para obtener datos de CO, NO, NO₂ y NO_x en BCN y MSY

Compuesto	Instrumento	Fabricante y modelo
CO	Gas filter correlation analyzer	TeledyneT300 EU
NO _x	Chemiluminescence analyzer	Thermo Scientific 42i-TL
O ₃	Ultraviolet photometry analyzer	MCV 48AV

Referencias

- AIRUSE. (2016). *Biomass Burning in Southern Europe*. <http://airuse.eu/outcomes/reports/>
- Arashiro, M., Lin, Y. H., Zhang, Z., Sexton, K. G., Gold, A., Jaspers, I., Fry, R. C., & Surratt, J. D. (2018). Effect of secondary organic aerosol from isoprene-derived hydroxyhydroperoxides on the expression of oxidative stress response genes in human bronchial epithelial cells. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 20(2), 332–339. <https://doi.org/10.1039/c7em00439g>
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 103(12), 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Bertrand, A., Stefenelli, G., Jen, C. N., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Ni, H., Temime-Roussel, B., Slowik, J. G., Goldstein, A. H., Haddad, I. El, Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., Wortham, H., & Marchand, N. (2018). Evolution of the chemical fingerprint of biomass burning organic aerosol during aging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(10), 7607–7624. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7607-2018>
- Borbon, A., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., & Guillermo, R. (2001). An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. In *Atmospheric Environment* (Vol. 35).
- Borrás, E., & Tortajada-Genaro, L. A. (2012). Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. *Atmospheric Environment*, 47, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.020>
- Cappellin, L., Loreto, F., Biasioli, F., Pastore, P., & McKinney, K. (2019). A mechanism for biogenic production and emission of MEK from MVK decoupled from isoprene biosynthesis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 3125–3135. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3125-2019>
- Carter, W. P. L. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 44(7), 881–899. <https://doi.org/10.1080/1073161x.1994.10467290>

- Carter, W. P. L. (2009). *Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. Prepared for California Air Resources Board Contract 07-339.* <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.480.5788&rep=rep1&type=pdf>
- Carter, W. P. L. (2010). Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. In *Atmospheric Environment* (Vol. 44, Issue 40). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>
- Cerqueira, M., Gomes, L., Tarelho, L., & Pio, C. (2013). Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal. *Atmospheric Environment*, 72, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.045>
- Fall, R., & Benson, A. A. (1996). Leaf methanol — the simplest natural product from plants. *Trends in Plant Science*, 1(9), 296–301. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)88175-0](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)88175-0)
- Filella, I., & Peñuelas, J. (2006). Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmospheric Environment*, 40(40), 7752–7769. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002>
- Friedman, B., & Farmer, D. K. (2018). SOA and gas phase organic acid yields from the sequential photooxidation of seven monoterpenes. *Atmospheric Environment*, 187, 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.003>
- Gelencsér, A., Siszler, K., & Hlavay, J. (1997). *Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources.* <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Gu, S., Guenther, A., & Faiola, C. (2021). Effects of Anthropogenic and Biogenic Volatile Organic Compounds on Los Angeles Air Quality. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01481>
- Harrison, D., Hunter, M. C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Alves, C., Nunes, T., & Pio, C. (2001). Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations. *Atmospheric Environment*, 35(27), 4699–4711. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00091-7)
- Heeb, N. v, Forss, A.-M., Bach, C., Reimann, S., Herzog, A., & Jäckle, H. W. (2000). A comparison of benzene, toluene and C2-benzenes mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban atmosphere during the introduction of catalytic converter technology to the Swiss Car Fleet. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3103–3116. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00446-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00446-X)
- Heiden, M. G. V., Cantley, L. C., & Thompson, C. B. (2009). Understanding the warburg effect: The metabolic requirements of cell proliferation. In *Science* (Vol. 324, Issue 5930, pp. 1029–1033). <https://doi.org/10.1126/science.1160809>
- Hellén, H., Tykkä, T., & Hakola, H. (2012). Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmospheric Environment*, 59, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.049>
- Hettiarachchi, E., & Grassian, V. H. (2023). Heterogeneous chemistry of methyl ethyl ketone on mineral oxide surfaces: impacts of relative humidity and nitrogen dioxide on product formation. *Environmental Science: Atmospheres*. <https://doi.org/10.1039/d3ea00023k>

- Holzinger, R., Sandoval-Soto, L., Rottenberger, S., Crutzen, P. J., & Kesselmeier, J. (2000). Emissions of volatile organic compounds from *Quercus ilex* L. measured by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry under different environmental conditions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D16), 20573–20579. <https://doi.org/10.1029/2000JD900296>
- Holzinger, R., Wameke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D. H., Schade, G., & Crutzen, P. J. (1999). Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophysical Research Letters*, 26(8), 1161–1164. <https://doi.org/10.1029/1999GL900156>
- Holzinger, R., Williams, J., Salisbury, G., Ki Upfel, T., De Reus, M., Traub, M., Crutzen, P. J., & Lelieveld, J. (2005). Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: evidence for strong secondary production of methanol and acetone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 39–46. www.atmos-chem-phys.org/acp/5/39/SRef-ID:1680-7324/acp/2005-5-39EuropeanGeosciencesUnion
- Hüve, K., Christ, M., Kleist, E., Uerlings, R., Niinemets, Ü., Walter, A., & Wildt, J. (2007). Simultaneous growth and emission measurements demonstrate an interactive control of methanol release by leaf expansion and stomata. *Journal of Experimental Botany*, 58(7), 1783–1793. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm038>
- in 't Veld, M., Alastuey, A., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., Via, M., Minguillón, M. C., Escudero, M., & Querol, X. (2021). Compositional changes of PM_{2.5} in NE Spain during 2009–2018: A trend analysis of the chemical composition and source apportionment. *Sci Total Environ*, 795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148728>
- in 't Veld, M., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., Dominutti, P., Jaffrezzo, J., Alastuey, A., Querol, X., & Uzu, G. (2023). Discovering oxidative potential (OP) drivers of atmospheric PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ simultaneously in North-Eastern Spain. *Sci Total Environ*, 857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159386>
- Jacob, D. J. (1999a). Chapter 8: Aerosols. In *Introduction to Atmospheric Chemistry* (pp. 144–152). Princeton University Press. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jacob, D. J. (1999b). Chapter 11: Oxidising Power of the Troposphere. In *Introduction to Atmospheric Chemistry*. (Vol. 3, pp. 199–219). Princeton University Press. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jacob, D. J. (1999c). Chapter 12: Ozone Air Pollution. In *Introduction to Atmospheric Chemistry* (Issue chapter 11, pp. 232–243). Princeton University Press. <https://doi.org/10.1111/j.0954-6820.1949.tb11329.x>
- Jacob, D. J., Field, B. D., Li, Q., Blake, D. R., de Gouw, J., Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H. B., & Guenther, A. (2005). Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 110(8), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2004JD005172>
- Jia, L., & Xu, Y. (2014). Effects of relative humidity on ozone and secondary organic aerosol formation from the photooxidation of benzene and ethylbenzene. *Aerosol Sci Technol*, 48(1), 1–12. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.847269>
- Khan, M. A. H., Shallcross, D. E., Harrison, T. G., Booth, A. M., Bacak, A., Percival, C. J., Beukes, D. R., & Davies-Coleman, M. T. (2022). Acyclic halogenated monoterpenes from marine macroalgae:

- Estimated atmospheric lifetimes, potential degradation products, and their atmospheric impacts. *Trans R Soc S Afr.*, 77(1), 73–88. <https://doi.org/10.1080/0035919X.2022.2036264>
- Kim, S., Wolfe, G. M., Mauldin, L., Cantrell, C., Guenther, A., Karl, T., Turnipseed, A., Greenberg, J., Hall, S. R., Ullmann, K., Apel, E., Hornbrook, R., Kajii, Y., Nakashima, Y., Keutsch, F. N., Digangi, J. P., Henry, S. B., Kaser, L., Schnitzhofer, R., ... Flocke, F. F. (2013). Evaluation of HOx sources and cycling using measurement- constrained model calculations in a 2-methyl-3-butene-2-ol (MBO) and monoterpene (MT) dominated ecosystem. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 2031–2044. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2031-2013>
- Levy, H. (1971). Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted. *Science*, 173(3992), 141–143. <https://doi.org/10.1126/science.173.3992.141>
- Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Carpenter, L. J., Stanton, J., Read, K. A., & Pilling, M. J. (2005). Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air. In *Atmos. Chem. Phys* (Vol. 5). www.atmos-chem-phys.org/acp/5/1963/SRef-ID:1680-7324/acp/2005-5-1963EuropeanGeosciencesUnion
- Li, M., Karu, E., Brenninkmeijer, C., Fischer, H., Lelieveld, J., & Williams, J. (2018). Tropospheric OH and stratospheric OH and Cl concentrations determined from CH₄, CH₃Cl, and SF₆ measurements. *Climate and Atmospheric Science*, 1(1). <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0041-9>
- Ling, Z., He, Z., Wang, Z., Shao, M., & Wang, X. (2019). Sources of methacrolein and methyl vinyl ketone and their contributions to methylglyoxal and formaldehyde at a receptor site in Pearl River Delta. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.001>
- Liu, Y. J., Herdinger-Blatt, I., McKinney, K. A., & Martin, S. T. (2013). Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(11), 5715–5730. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5715-2013>
- Luecken, D. J., Hutzell, W. T., Strum, M. L., & Pouliot, G. A. (2012). Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. *Atmospheric Environment*, 47, 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.005>
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., and Querol, X.: 2005–2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7445–7465, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019
- McElroy, M. B. (2002). The Atmospheric Environment: Effects of Human Activity. *Princeton University Press*, 0–326.
- Millán, M. M., José Sanz, M., Salvador, R., & Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environ Pollut*, 118(2), 167–186. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00311-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00311-6)
- Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E., & Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102(7), 8811–8823. <https://doi.org/10.1029/96jd03610>
- Miri, M., Rostami Aghdam Shendi, M., Ghaffari, H. R., Ebrahimi Aval, H., Ahmadi, E., Taban, E., Gholizadeh, A., Yazdani Aval, M., Mohammadi, A., & Azari, A. (2016). Investigation of outdoor BTEX:

- Concentration, variations, sources, spatial distribution, and risk assessment. *Chemosphere*, 163, 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.088>
- Misztal, P. K., Hewitt, C. N., Wildt, J., Blande, J. D., Eller, A. S. D., Fares, S., Gentner, D. R., Gilman, J. B., Graus, M., Greenberg, J., Guenther, A. B., Hansel, A., Harley, P., Huang, M., Jardine, K., Karl, T., Kaser, L., Keutsch, F. N., Kiendler-Scharr, A., ... Goldstein, A. H. (2015). Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep12064>
- Möller, D. (2004). The tropospheric ozone problem. *Arh Hig Rada Toksikol*, 55(1), 11–23. <https://www.researchgate.net/publication/8569089>
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., & Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889–8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- Montzka, S. A., Trainer, M., Goldan, P. D., Kuster, W. C., & Fehsenfeld, F. C. (1993). *Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein in the rural troposphere*. 98, 1101–1111.
- Nogueira, T., de Souza, K. F., Fornaro, A., Andrade, M. de F., & de Carvalho, L. R. F. (2015). On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 108, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.064>
- Odum, J. R., Hoffman, T., Bowman, F., Collins, D., Flagen, R. C., & Seinfeld, J. H. (1996). Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environ Sci Technol*, 30(8), 2580–2585. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Pallavi Saxena. (2012). A review of assessment of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) concentration in urban atmosphere of Delhi. *International Journal of the Physical Sciences*, 7(6). <https://doi.org/10.5897/ijpsx11.010>
- Pandolfi, M., Alastuey, A., Pérez, N., Reche, C., Castro, I., Shatalov, V., & Querol, X. (2016). Trends analysis of PM source contributions and chemical tracers in NE Spain during 2004–2014: A multi-exponential approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11787–11805. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11787-2016>
- Paulson, S. E., & Orlando, J. J. (1996). The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer. *Geophysical Research Letters*, 23(25), 3727–3730. <https://doi.org/10.1029/96GL03477>
- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., & Querol, X. (2008). Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Sci Total Environ*, 407(1), 527–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.006>
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2016). Impact of harbour emissions on ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci Total Environ*, 571, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.025>
- Possanzini, M., Palo, V. Di, & Cecinato, A. (2002). Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. In *Atmospheric Environment* (Vol. 36).

- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M. C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orio, A., Pallarés, M., & Reina, F. (2014). 2001-2012 trends on air quality in Spain. *Sci Total Environ*, 490, 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.074>
- Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orio, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J. J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., & Millán, M. (2016). On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Sci Total Environ*, 572(X), 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.193>
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., & Puig, O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 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., 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., ... Fernández 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*, 13(13), 6185–6206. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6185-2013>
- Rasmussen, R. A., & Khalil, M. A. K. (1983). Atmospheric benzene and toluene. *Geophysical Research Letters*, 10(11), 1096–1099. <https://doi.org/10.1029/GL010i011p01096>
- 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. *Sci Total Environ*, 427–428, 175–190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.012>
- Sanadze, G. A. (2004). Biogenic Isoprene (A Review). *Russian Journal of Plant Physiology*, 51(6), 729–741. <https://doi.org/10.1023/B:RUPP.0000047821.63354.a4>
- Seco, R., Peñuelas, J., & Filella, I. (2007). Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. In *Atmospheric Environment* (Vol. 41, Issue 12, pp. 2477–2499). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.029>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., & Hansel, A. (2011). Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: The effect of local biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 13161–13179. <https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., & Hansel, A. (2013). Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: Urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(8), 4291–4306. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4291-2013>
- Sinharoy, P., McAllister, S. L., Vasu, M., & Gross, E. R. (2019). Environmental Aldehyde Sources and the Health Implications of Exposure. In *Advances in Experimental Medicine and Biology* (Vol. 1193, pp. 35–52). Springer New York LLC. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6260-6_2
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., ... Szopa, S. (2006). Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 111(8). <https://doi.org/10.1029/2005JD006338>

- Venecek, M. A., Carter, W. P. L., & Kleeman, M. J. (2018). Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 68(12), 1301–1316. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1498410>
- Viana, M., Reche, C., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., & Rico, M. (2013). Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during winter time. *Atmospheric Environment*, 72, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.031>
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., Haberland, M., Reddy, T., Cournapeau, D., Burovski, E., Peterson, P., Weckesser, W., Bright, J., van der Walt, S. J., Brett, M., Wilson, J., Millman, K. J., Mayorov, N., Nelson, A. R. J., Jones, E., Kern, R., Larson, E., ... Vázquez-Baeza, Y. (2020). SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature Methods*, 17(3), 261–272. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>
- Viskari, E.-L., Vartiainen, M., & Pasanen, P. (2000). Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmospheric Environment*, 34(6), 917–923. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00307-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00307-6)
- Wu, R., & Xie, S. (2018). Spatial Distribution of Secondary Organic Aerosol Formation Potential in China Derived from Speciated Anthropogenic Volatile Organic Compound Emissions. *Environmental Science and Technology*, 52(15), 8146–8156. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01269>
- Xu, J., Niehoff, N. M., White, A. J., Werder, E. J., & Sandler, D. P. (2022). Fossil-fuel and combustion-related air pollution and hypertension in the Sister Study. *Environ Pollut*, 315. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120401>
- Yáñez-Serrano, A. M., Bach, A., Bartolomé-Català, D., Matthaios, V., Seco, R., Llusà, J., Filella, I., & Peñuelas, J. (2021). Dynamics of volatile organic compounds in a western Mediterranean oak forest. *Atmospheric Environment*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118447>
- Yáñez-Serrano, A. M., Nölscher, A. C., Bourtsoukidis, E., Derstroff, B., Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Brito, J., Noe, S. M., House, E., Hewitt, C. N., Langford, B., Nemitz, E., Behrendt, T., Williams, J., Artaxo, P., Andreae, M. O., & Kesselmeier, J. (2016). Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(17), 10965–10984. <https://doi.org/10.5194/acp-16-10965-2016>
- Yee, L. D., Isaacman-Vanwertz, G., Wernis, R. A., Kreisberg, N. M., Glasius, M., Riva, M., Surratt, J. D., De Sá, S. S., Martin, S. T., Alexander, M. L., Palm, B. B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Jimenez, J. L., Liu, Y., Misztal, P. K., Artaxo, P., Viegas, J., ... Goldstein, A. H. (2020). Natural and Anthropogenically Influenced Isoprene Oxidation in Southeastern United States and Central Amazon. *Environmental Science and Technology*, 54(10), 5980–5991. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00805>
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., ... Zeng, G. (2013). Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 2063–2090. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>

- Yu, B., Yuan, Z., Yu, Z., & Xue-song, F. (2022). BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 435). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134825>
- Zalel, A., Yuval, & Broday, D. M. (2008). Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations. *Environmental Pollution*, 156(2), 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.016>

Correlation Heatmap BCN Summer

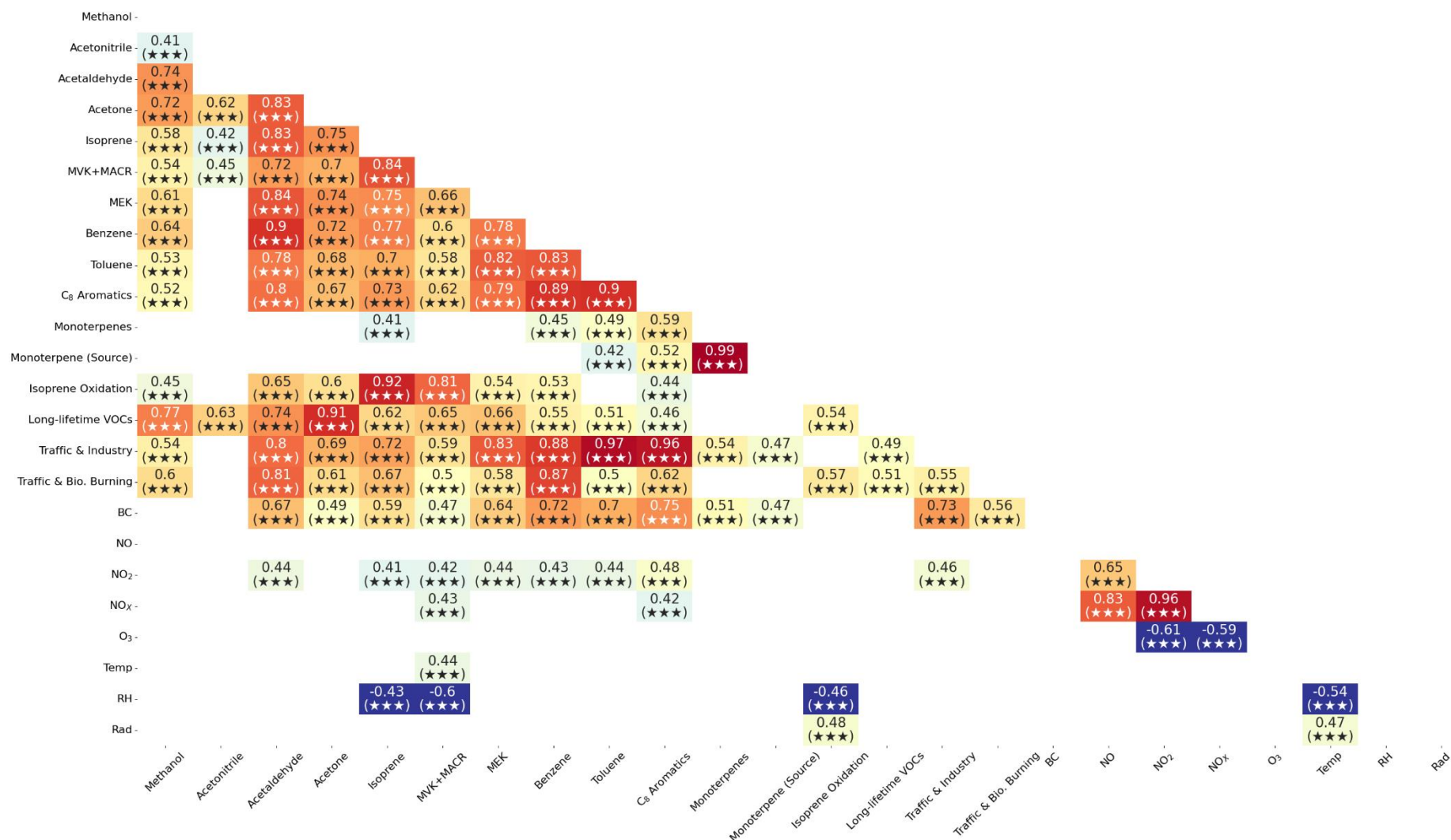


Figura S1: Coeficientes de correlación Pearson (r) entre COVs medidos, gases, datos meteorológicos, y fuentes PMF en BCN durante el verano. La significancia estadística se muestra con símbolos en forma de estrella con $p < 0.05 = *$, $p < 0.02 = **$, $p < 0.01 = ***$.

Correlation Heatmap BCN Winter

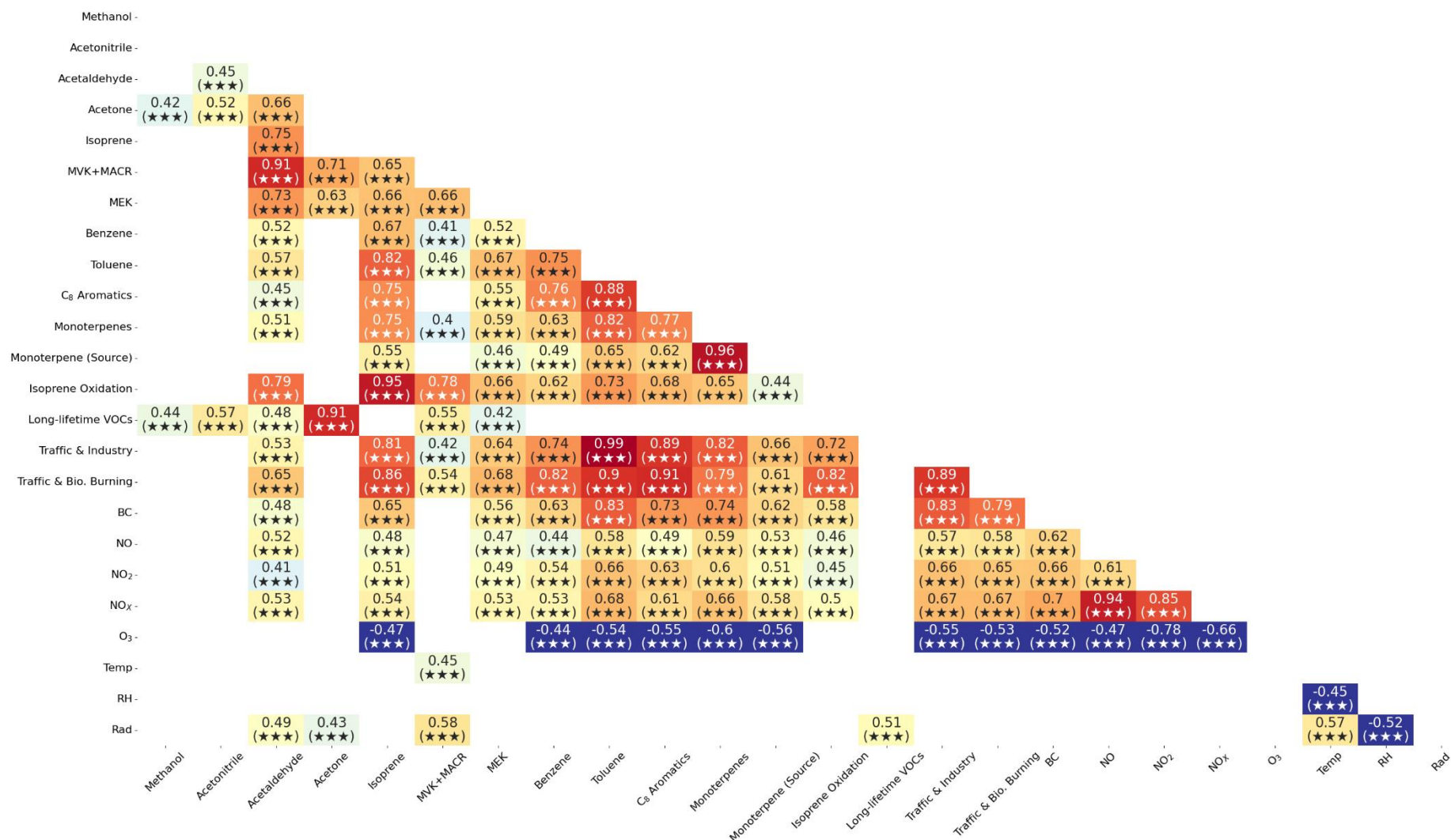


Figura S2: Coeficientes de correlación Pearson (r) entre COVs medidos, gases, datos meteorológicos, y fuentes PMF en BCN durante el invierno. La significancia estadística se muestra con símbolos en forma de estrella con $p < 0.05 = *$, $p < 0.02 = **$, $p < 0.01 = ***$.

Correlation Heatmap MSY Summer

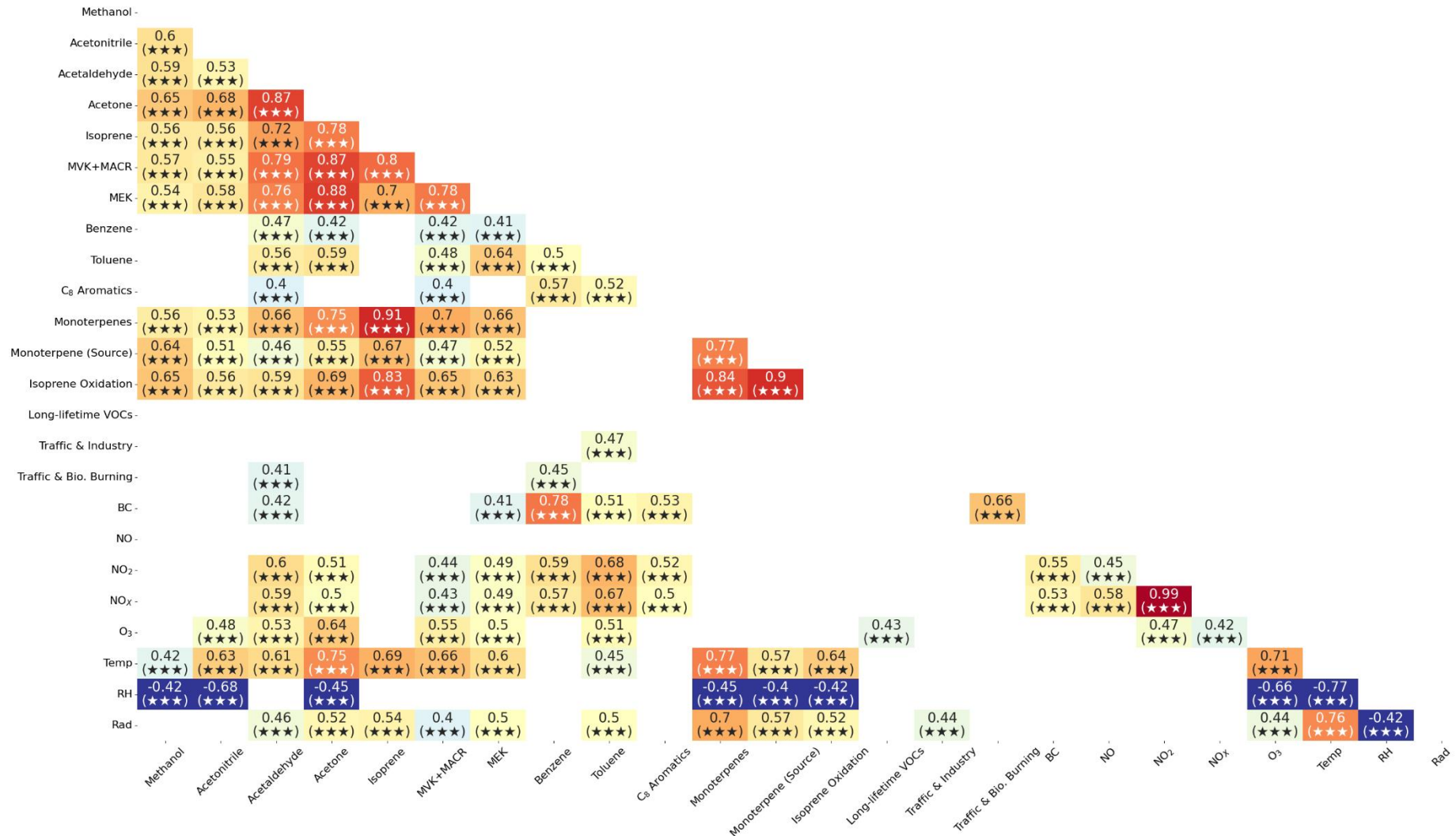


Figura S3: Coeficientes de correlación Pearson (r) entre COVs medidos, gases, datos meteorológicos, y fuentes PMF en MSY durante el verano. La significancia estadística se muestra con símbolos en forma de estrella con $p < 0.05 = *$, $p < 0.02 = **$, $p < 0.01 = ***$.

Correlation Heatmap MSY Winter

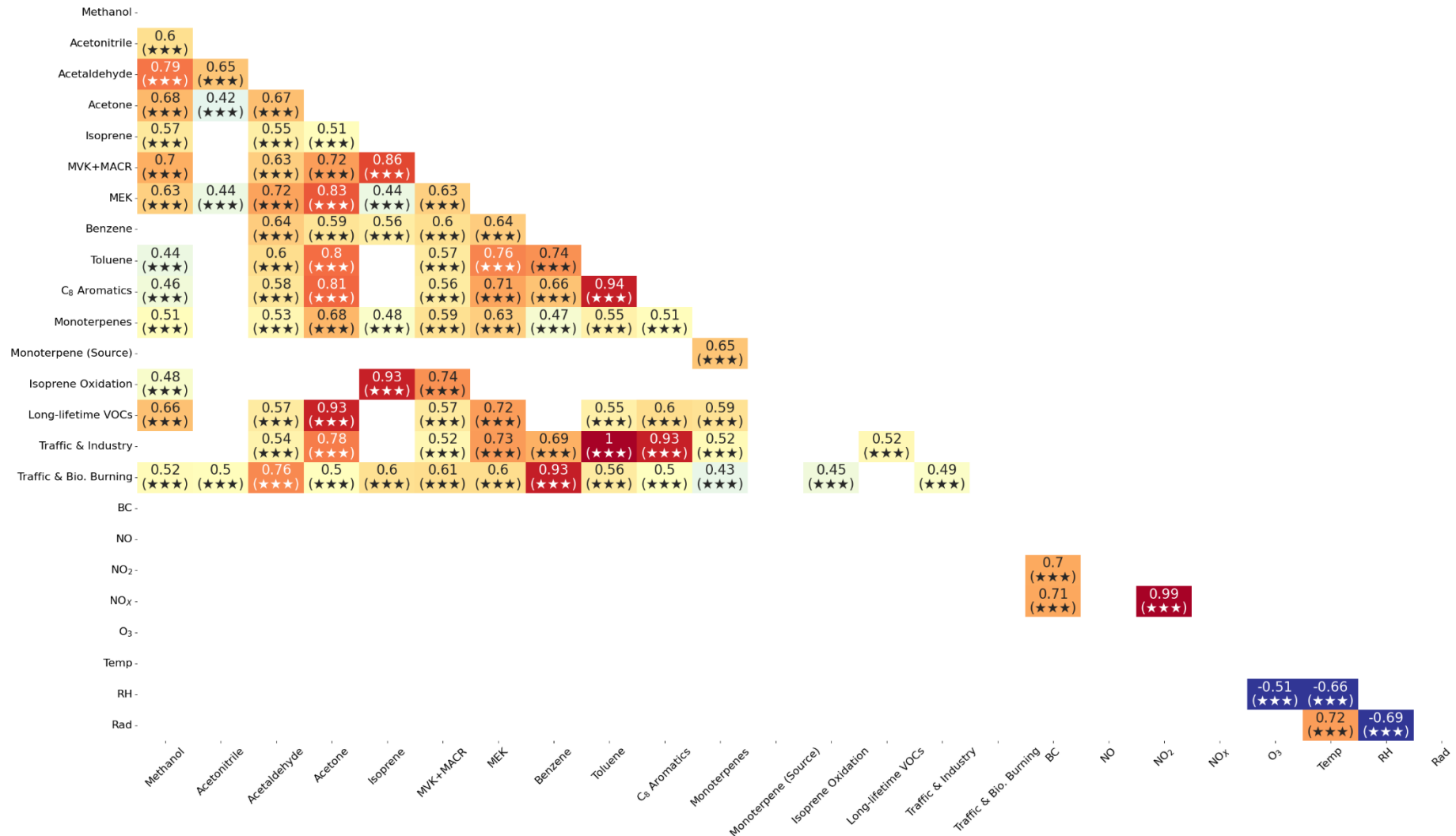


Figura S4: Coeficientes de correlación Pearson (r) entre COVs medidos, gases, datos meteorológicos, y fuentes PMF en MSY durante el invierno. La significancia estadística se muestra con símbolos en forma de estrella con $p < 0.05 = *$, $p < 0.02 = **$, $p < 0.01 = ***$.

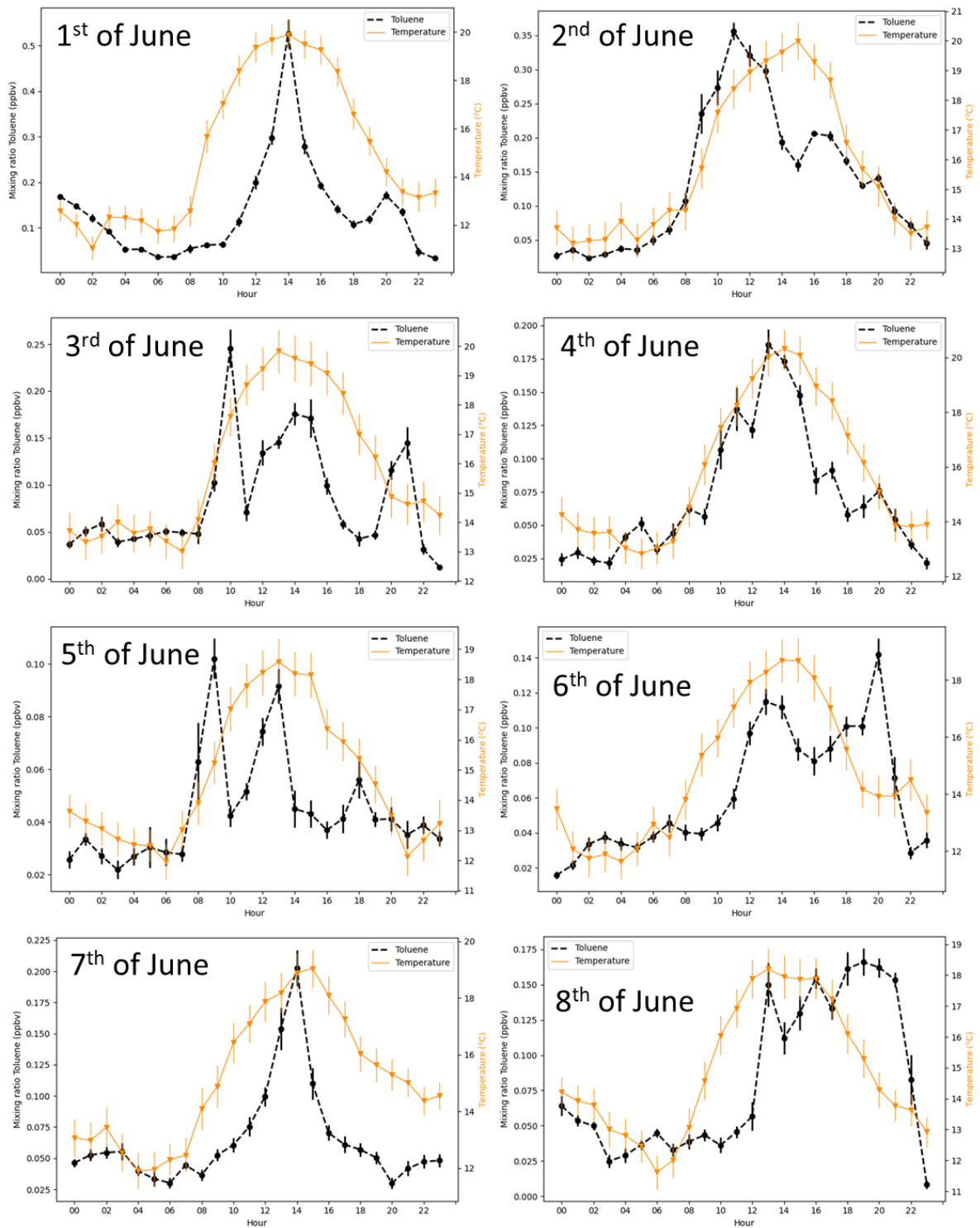


Figura S5: Series temporales de concentraciones horarias promedio de tolueno (líneas negras punteadas) y temperatura (líneas amarillas) para cada día entre el 1 y el 14 de junio de 2022 en MSY.

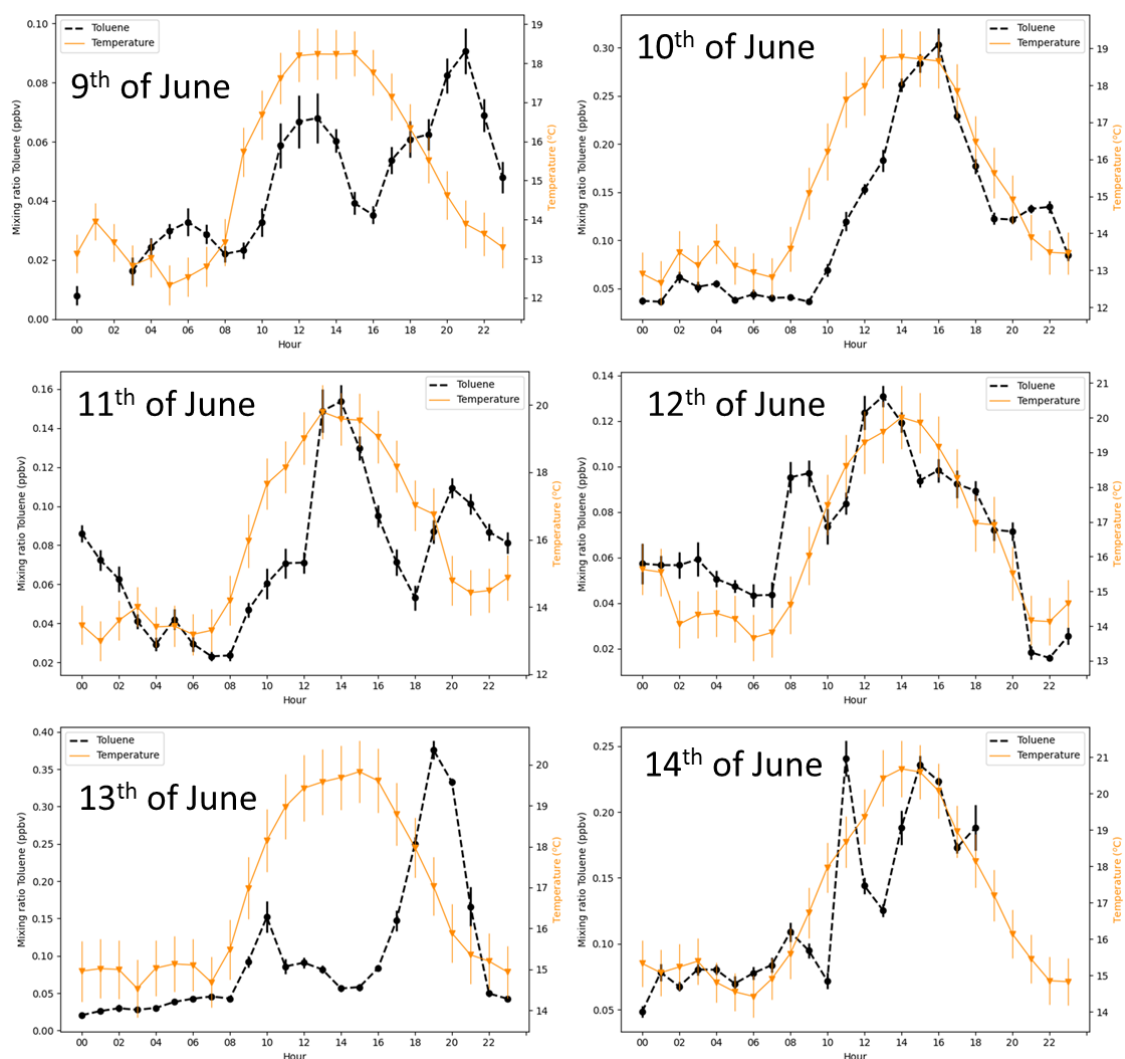


Figura S5. Continuación