

# BASES CIENTÍFICAS PARA UN PLAN NACIONAL DE OZONO (2022)

TRANSFERENCIA MITECO A CSIC-BSC-CEAM-UPV/EHU-ITC-UJI, 2021-2022:

“TRANSFERENCIA A CSIC PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y POR COPS”

Realizado por:



Para:



Marzo de 2023



**Autores:**

**Xavier Querol, Jordi Massagué, Anna Canals, Andrés Alastuey, Marten in 't Veld**

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA)  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

**Marc Guevara, Hervé Petetin, Roger Garatachea, Franco López, Kevin Oliveira, Santiago Enciso, Oriol Jorba, Carlos Pérez García-Pando**

Barcelona Supercomputing Center (BSC)

**Enrique Mantilla, Amalia Muñoz, Esther Borrás, Teresa Vera, Millán Millán**

Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

**Gotzon Gangoiti, Eduardo de la Torre**

Escuela de Ingeniería de Bilbao  
Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

**Eliseo Monfort, Irina Celades, Ana López Lilao, Vicenta Sanfelix**

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC/UJI)  
Universitat Jaume I (UJI)

**Miguel Escudero**

Departamento de Física Aplicada  
Universidad de Zaragoza (UNIZAR)

**Jesús de la Rosa, Ana Sánchez de la Campa**

Departamento de Ciencias de la Tierra  
Universidad de Huelva (UHU)

**Célia A. Alves**

Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM)  
Universidade de Aveiro

**Silvia Monge, Irene Mirón, María José Alonso, Marta Muñoz**

Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico (MITECO) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico



## ÍNDICE

GLOSARIO.....	i-ii
I-II	
RESUMEN EJECUTIVO.....	iii-xix
III-XIX	
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1. Ozono troposférico: un contaminante secundario muy complejo .....	1
1.2. Ozono troposférico y calidad del aire en Europa y España .....	5
2. OBJETIVOS .....	11
3. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS NORMATIVOS, VARIACIONES ESPACIALES Y TEMPORALES. 13	
3.1. Diagnóstico de la contaminación actual de O <sub>3</sub> en España y tendencias en la última década .....	13
3.1.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O <sub>3</sub> y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O <sub>3</sub> .....	14
3.1.2. Tendencias de O <sub>3</sub> 2008-2019 .....	15
3.1.3. Consideraciones relevantes en cuanto a mediciones en superficie de O <sub>3</sub> troposférico... 18	
3.2. Respuesta de las concentraciones de O <sub>3</sub> a las reducciones de emisiones de precursores en primavera-verano 2020.....	18
3.3. Tendencias de O <sub>3</sub> 2020-2021 comparadas con 2008-2019.....	21
4. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) OBJETIVO .....	24
4.1. Potencial máximo de formación (PMFO) de O <sub>3</sub> en base a las mediciones de COVs en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021.....	25
4.1.1. Potencial máximo de formación de O <sub>3</sub> (PMFO) de los COVs analizados en las campañas de julio 2019-2021 .....	28
4.1.1.1. Potencial máximo de formación de O <sub>3</sub> (PMFO) total .....	28
4.1.1.2. Potencial máximo de formación de O <sub>3</sub> (PMFO) por grupos de COVs .....	39
4.1.2. Conclusiones: COVs con alta contribución al potencial máximo de formación de O <sub>3</sub> .....	45
4.1.2.1. Guadalquivir julio de 2019 y 2021.....	47
4.1.2.2. Castellón-interior julio de 2020 y 2021 .....	48
4.1.2.3. Madrid julio de 2021 .....	49
4.1.2.4. Barcelona-Vic julio de 2019 y 2022 .....	49
4.1.2.5. Castilla y León julio de 2020 .....	50
4.1.2.6. Tarragona y Lleida julio de 2022 .....	50
4.1.2.7. Zaragoza, Huesca, Teruel y Valencia interior julio de 2022 .....	50
4.1.2.8. Vizcaya y Álava julio de 2022 .....	51
4.1.2.9. La Rioja y Navarra julio de 2022.....	51
4.2. Potencial máximo de formación (PMFO) de O <sub>3</sub> en base a inventarios de emisión de COVs55	
4.2.1. Resumen de los resultados y conclusiones .....	56
4.2.2. Recomendaciones .....	60
4.2.3. Limitaciones .....	61
4.3. Listas priorizadas de COVs en base a su máximo potencial de formación de O <sub>3</sub> (PMFO) ...	62
4.3.1. Cuenca de Madrid .....	63
4.3.2. Cataluña/ Barcelona-Vic.....	63
4.3.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior .....	68
4.3.4. Andalucía / Guadalquivir .....	68
4.3.5. Castilla y León.....	68
4.3.6. COVs comúnmente con altos PMFO en las cinco zonas estudiadas en 2019-2021.....	76
5. FENOMENOLOGÍA DE EPISODIOS DE CONTAMINACIÓN DE O <sub>3</sub> EN CUENCAS ATMOSFÉRICAS ESPAÑOLAS.....	79
5.1. Cuenca de Madrid .....	79

5.2. Barcelona-Plana de Vic.....	84
5.3. Valle del Guadalquivir .....	90
5.4. Puertollano.....	94
5.5. Cuencas de Levante.....	99
5.6. Castilla y León.....	102
5.7. País Vasco.....	106
5.8. Regionalización de la fenomenología de episodios de O <sub>3</sub> y del incumplimiento normativo .....	110
6. MODELIZACIÓN DEL EFECTO EN O <sub>3</sub> DE ESCENARIOS CON EL CONOCIMIENTO Y LOS INVENTARIOS ACTUALES.....	116
6.1. Metodología y escenarios .....	116
6.2. Principales resultados y conclusiones .....	118
6.2.1. Estudio de contribución de fuentes .....	118
6.2.1.1. <i>Contribuciones nacionales O<sub>3</sub> en episodios agudos de contaminación entre junio y agosto de 2015-2017</i> .....	118
6.2.1.2. <i>Contribución de fuentes promedio para toda España entre junio y agosto de 2015-2017</i> .....	118
6.2.2. Simulación de la implementación de medidas en el Escenario planificado (EP) .....	121
6.2.3. Simulación de la implementación de medidas en los Escenarios Específicos (EE) .....	123
6.3. Recomendaciones (2022).....	127
7. RECOMENDACIONES PRELIMINARES DE ACTUACIÓN .....	130
7.1. Diagnóstico y tendencias de la contaminación por O <sub>3</sub> en España .....	130
7.2. Fenomenología de episodios de contaminación.....	131
7.3. COVs de especial interés para su reducción por su alto PMFO .....	131
7.4. Recomendaciones sobre medidas y políticas a aplicar .....	134
7.5. Otras recomendaciones .....	135
8. BIBLIOGRAFÍA .....	136
9. LISTADO DE ANEXOS ADJUNTOS EN FORMATO ELECTRÓNICO .....	144

## GLOSARIO

- 4MD8h** 4º valor más elevado de las MD8hs
- ACOVs** compuestos orgánicos volátiles antropogénicos
- AOT40** *cumulated hourly ozone above 40 ppb de 8:00 a 20:00 CET* desde mayo a julio (vegetación), y abril a septiembre (bosques)
- AOT40for AOT40** bosques
- AOT40veg AOT40** vegetación
- BCON** *Boundary CONditions* (condiciones de contorno)
- BCOVs** compuestos orgánicos volátiles biogénicos
- BSC** Barcelona Supercomputing Center, Centro Nacional de Supercomputación
- CALIOPE** Calidad del Aire Operacional para España
- CCAA** comunidades autónomas
- CEAM** Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo
- CESAM** Centro de Estudios do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro
- CH<sub>4</sub>** metano
- CMAQ** *Community Multiscale Air Quality model*
- CO** monóxido de carbono
- COPERT** *Computer Programme to calculate Emissions from Road Transport*
- COVID** *Corona Virus Disease*
- COVNM** COVs no-metánicos
- COVs** compuestos orgánicos volátiles
- CSIC** Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- EB** escenario base
- EE\_A25\_M20** escenario específico con medidas planificadas más -25% de emisiones de aviación y -20% de emisiones marítimas
- EE\_A25\_M60** escenario específico con medidas planificadas más -25% de emisiones de aviación y -60% de emisiones marítimas
- EE\_I25** escenario específico con medidas planificadas más -25% de emisiones industriales
- EE\_T50** escenario específico con solo 50% de las reducciones de tráfico rodado previstas en el escenario planificado
- EEA** *European Environmental Agency*
- EMEP** *European Monitoring and Evaluation Programme*
- EP** escenario planificado
- EU120** valor de protección a la población (superaciones de 120 µg m<sup>-3</sup> como MD8h)
- EUC** *European Contribution*
- GHOST** *Global Harmonized Observational Surface Treatment*
- GLP** *gas licuado de petróleo*
- HCOVs** COVs hidrogenados
- HERMESv3** *High-Selective Resolution Modelling Emissions System, version 3*
- IDAEA** Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua
- ISAM** *Indexed Sequential Access Method*
- ITC** Instituto de Tecnología Cerámica
- JJA** junio, julio y agosto
- MD8h** concentración octohoraria máxima diaria

**MEGAN** *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*  
**MIR** *maximum incremental reactivity*  
**MITECO** Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico  
**MONARCH** *Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry*  
**NCEP** *National Center for Environmental Prediction*  
**NECA** *Nitrogen Emission Control Area (marítima)*  
**NO** óxido de nitrógeno  
**NO<sub>2</sub>** dióxido de nitrógeno  
**NOEU35** contribuciones no europeas  
**NO<sub>x</sub>** óxidos de nitrógeno  
**O<sub>3</sub>** ozono  
**OCOVs** COVs oxigenados  
**OMI-NASA** *Ozone Monitoring Instrument- National Aeronautics and Space Administration*  
**OMS** Organización Mundial de la Salud  
**PMFO** potencial máximo de formación de ozono  
**PNCCA** Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica  
**PNIEC** Plan Nacional Integrado de Energía y Clima  
**PRTR** Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes  
**SEA** contribución de las emisiones marítimas  
**SEI** Sistema Español de Inventario de Emisiones  
**SNAP** *Selected Nomenclature for Air Pollution*  
**SOA** *secondary organic aerosol*  
**SOMO35** *SUM of Ozone daily maxima above 35 ppb*  
**TROPOMI-ESA** *Monitoring Instrument- European Space Agency Tropospheric*  
**UHU** Universidad de Huelva  
**UI180** umbral horario de información de 180  $\mu\text{g m}^{-3}$   
**UJI** Universitat Jaume I  
**UNECE** *United Nations Economic Commission for Europe*  
**UNIZAR** Universidad de Zaragoza  
**UPV/EHU** Universidad del País Vasco  
**WRF** *Weather Research and Forecasting*

## RESUMEN EJECUTIVO

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La formación de ozono ( $O_3$ ) troposférico es muy compleja, y en ella intervienen reacciones fotoquímicas (gobernadas por la radiación solar) con la participación de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Va acompañada de la producción de una gran variedad de compuestos secundarios intermedios y finales, importantes para la calidad del aire. Esta alta complejidad de formación de  $O_3$  implica que las estrategias necesarias para reducir su concentración en aire ambiente sean también muy complejas, dado que además la relación entre COVs y  $NO_x$  y el  $O_3$  generado no son lineales. Así, en un ambiente con formación limitada por los COVs, una reducción de  $NO_x$ , manteniendo COVs constantes no tiene por qué causar reducciones de  $O_3$  proporcionales, sino que incluso puede causar un incremento en  $O_3$ , y viceversa.

En Europa, las emisiones de los principales precursores de  $O_3$  ( $NO_x$ , COVs, CO y  $CH_4$ ) disminuyeron entre 2000 y 2020 de forma significativa. Sin embargo, no se observaron tendencias similares en la mayoría de los indicadores de  $O_3$  (EEA, 2022). Ello refleja la gran complejidad de la dinámica del  $O_3$  troposférico, y por lo tanto, como se ha dicho, del diseño de medidas efectivas para reducirlo, ya que entran en juego múltiples factores como son: (I) la gran variedad de fuentes y tipos de precursores (algunos de origen biogénico); (II) el relativamente largo tiempo de residencia en la atmósfera del  $O_3$  y de algunos de sus precursores, lo cual facilita su transporte a diferentes escalas espaciales (local/regional/hemisférica); (III) la capacidad de acumulación bajo determinadas condiciones atmosféricas durante varios días; (IV) la no linealidad de las reacciones de COVs y  $NO_x$  (por ejemplo, la reducción de uno de ellos puede suponer un aumento del  $O_3$  generado según bajo qué condiciones); (V) las intrusiones de  $O_3$  estratosférico; entre los más relevantes.

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2022), un 12% de la población urbana europea estuvo expuesta a niveles superiores al valor objetivo de  $O_3$  para protección a la salud en 2020. Considerando los valores guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2021) el porcentaje asciende al 95%.

El 26 de octubre de 2022 la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea publicó la propuesta para la revisión de las Directivas de Calidad del Aire de Europa, y en ella siguen figurando valores objetivo para el  $O_3$ . En esta propuesta no se plantean valores límite para el  $O_3$ , aunque se propone reducir la media trienal del número de superaciones anuales del valor objetivo de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  para la concentración media octohoraria máxima diaria (MD8h) de 25 (Directiva en vigor) a 18 (Directiva propuesta). Además, propone rebajar el valor objetivo a largo plazo de  $120$  a  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  MD8h, con un máximo de tres superaciones diarias anuales. Estos cambios podrán traducirse en un mayor grado de incumplimiento de los valores de  $O_3$  de protección a la salud en los años venideros.

Para la protección de la vegetación y bosques se utiliza el parámetro AOT40 (*cumulated hourly ozone above 40 ppb during daylight, 8:00 to 20:00 CET*) desde mayo a julio (vegetación) y desde abril a septiembre (bosques). Según EEA (2020), en 2018 la superficie agrícola total en Europa y EU-28 alcanzó  $2430470 \text{ km}^2$  y  $1997169 \text{ km}^2$ , respectivamente. De éstas, un 45 y 40%, respectivamente, estuvieron expuestas a niveles de  $O_3$  superiores al valor AOT40 de la

vegetación, y el 95 y 96% por encima del valor objetivo a largo plazo a cumplir desde 2020. En cuanto a los objetivos UNECE para los bosques, la situación es también muy adversa, con un 86-87% de la superficie de bosques habiendo excedido el AOT40 para bosques.

Las regiones del sur y especialmente la cuenca mediterránea, son las zonas más expuestas a la contaminación por O<sub>3</sub> en Europa, donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En España también observamos esta gradación, con las franjas septentrional, noroccidental y occidental presentando menos superaciones de los valores objetivo de protección a la salud de este contaminante que las zonas meridional, central y oriental, pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes.

En 2020, por primera vez, no se superaron los valores objetivo de O<sub>3</sub> en la franja mediterránea peninsular, debido a factores meteorológicos y a la caída en emisiones de precursores en junio-julio (cuando se producen principalmente las superaciones en esta región) asociada a la reducción de un 20% de los vehículos urbanos en casi todas las ciudades, a la ausencia de cruceros y a una circulación aeroportuaria muy reducida, todo ello en el contexto de las restricciones aplicadas por la pandemia COVID. Ello muestra que hay un margen de actuación para la mejora de la contaminación por O<sub>3</sub> en España, pero la persistencia de las superaciones en Madrid, Extremadura y Andalucía evidencia lo complejo que es el problema. En 2021, los informes del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO) muestran que la situación fue similar a la de 2020 (aún con reducción de vehículos de tan solo un 7%, pero manteniendo la reducción total de cruceros y un tráfico aeroportuario muy bajo).

Los episodios más agudos de contaminación, como ya apuntaban Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2023), claramente se registran en la cuenca de Madrid y el norte de Barcelona, seguidos a cierta distancia por la cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la Comunidad Valenciana y norte de Tarragona, y regiones colindantes con las dos primeras zonas y con el norte de Portugal.

Estos estudios muestran que las emisiones locales de precursores de O<sub>3</sub> en Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, contribuyen marcadamente en la generación de episodios de O<sub>3</sub> en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la Comunidad Valenciana y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el O<sub>3</sub> formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o desde otras CCAA; y esta contribución genera máximos de O<sub>3</sub> bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros).

Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de O<sub>3</sub>, zonas colindantes a ellas y al norte de Portugal como el oeste y sur de Castilla y León, norte de Castilla la Mancha, Extremadura, y cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto y registrar episodios de O<sub>3</sub>, pero de un grado muy inferior a las citadas anteriormente.

Dada la complejidad de la formación de O<sub>3</sub> y del desarrollo de episodios de contaminación, y por tanto de las estrategias a desarrollar para reducir los niveles de contaminación de este contaminante secundario, el MITECO encargó al CSIC, BSC, CEAM, UPV/EHU e ITC/UJI, con la

colaboración de UHU y UNIZAR, el desarrollo de las bases científicas para la elaboración del Plan Nacional de O<sub>3</sub>, con una fecha objetivo de finales de 2024, y un documento preliminar a presentar en diciembre de 2022. Este documento responde a los requerimientos de este último compromiso. Las tareas 2023-2024, van a consistir en la mejora de los inventarios de emisión y de las herramientas de modelización para obtener unos estudios de sensibilidad a las medidas del plan con menor incertidumbre, al mismo tiempo que se irán acumulando conocimientos sobre el comportamiento del O<sub>3</sub> en estos dos años venideros.

Así pues, el objetivo principal de este documento es suministrar las bases científicas para que el MITECO desarrolle un Plan Nacional de O<sub>3</sub>. Estas se presentan en base a los siguientes resultados de los análisis realizados respecto a:

- Diagnóstico de la situación actual (2015-2019) y tendencias recientes 2008-2019 y comparación con 2020-2021, con el fin de resaltar los aspectos esenciales para entender dónde y cuándo se producen los episodios de O<sub>3</sub> y sus causas.
- Estudios sobre los precursores de O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub> y COVs) en base a: (I) mediciones de estaciones de calidad del aire; (II) mediciones satelitales (OMI-NASA, TROPOMI-ESA); (III) mediciones de COVs en aire ambiente en siete campañas de medida 2019-2021 en Andalucía (2), Barcelona-Vic, Castellón-Interior (2), Castilla y León y Cuenca de Madrid; y (IV) inventarios de emisiones. Se combinan estas aproximaciones para identificar los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) con mayor contribución a la formación de O<sub>3</sub> y se aportan recomendaciones para su reducción.
- Síntesis del conocimiento sobre la fenomenología de episodios de contaminación de O<sub>3</sub> en las cuencas atmosféricas citadas y se propone una regionalización de la problemática del O<sub>3</sub> en España en regiones tipo R1 a R4 (con contribución local de aportes de O<sub>3</sub> incrementando de 1 a 4), para las cuales se recomiendan aproximaciones diferentes para aplicar medidas.
- Estudios de sensibilidad aplicando dos herramientas de modelización (MONARCH y CMAC) para la: (I) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 (*business as usual*); (II) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 en el caso que se hubieran aplicado las medidas y actuaciones previstas en otros planes y estrategias españolas; y (III) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 en el caso de que además de (II) se aplican medidas específicas del Plan Nacional de O<sub>3</sub> (BSC).
- Propuesta preliminar de recomendaciones.

## DIAGNÓSTICO y TENDENCIAS

### Diagnóstico

La variación espacial actual (2015-2019) de las métricas normativas de O<sub>3</sub> siguen un claro gradiente climático creciente desde la Costa Cantábrica a la Mediterránea. Sin embargo, a medida que las métricas se focalizan en parámetros más afectados por episodios agudos de O<sub>3</sub> (percentil 93.2 o superaciones del umbral información, por ejemplo), este gradiente tiende a atenuarse y se destacan las regiones con *hotspots* de emisiones de precursores, donde la formación de O<sub>3</sub> local/regional es muy relevante.

En el caso del parámetro que representa la exposición de la población (SOMO35, *sum of ozone daily maxima above 35 ppb*), el 45% de las estaciones españolas superan el nivel crítico y están situadas principalmente en las regiones del centro y sur de España y zonas sur del Mediterráneo. En este sentido, el 39% de las estaciones urbanas y suburbanas (representativas de zonas pobladas) superan el nivel crítico, y la mayoría de ellas se sitúan en Madrid y alrededores. La

evaluación de las superaciones anuales del valor de protección a la población (superaciones de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  como MD8h, EU120) muestra que el Objetivo Europeo a Largo Plazo se supera sistemáticamente en España (89% de las estaciones), y el equivalente del Valor Objetivo, en más del 20% de las estaciones, sobre todo en estaciones situadas en/alrededor de Madrid, y en menor medida, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y Comunidad Valenciana. Los *hotspots* de EU120 se localizan principalmente al sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones regionales de fondo. Además, determinadas estaciones urbanas registran niveles muy altos de EU120 sólo en el interior del Valle del Guadalquivir (Andalucía) y en/alrededor de Madrid. El Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50% y el 93% de las estaciones rurales y suburbanas de fondo, y los valores más altos se registran sobre todo en Andalucía, seguido de Cataluña, Comunidad Valenciana y Comunidad de Madrid. El objetivo para la protección de los bosques (AOT40for) sigue un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente (95% de las estaciones) en todo el país. Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de  $\text{O}_3$  (4º valor más elevado de las MD8hs o 4MD8h y umbral horario de información o UI180) se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas), norte de Barcelona; y localmente en unas pocas estaciones de la zona industrial de Puertollano, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de  $\text{O}_3$  en esta zona.

#### **Tendencias 2008-2019 y anomalía 2020-2021**

La mayoría de las estaciones de este estudio no registran tendencias 2008-2019 crecientes o decrecientes estadísticamente significativas, independientemente de la métrica de  $\text{O}_3$  considerada. Es decir que para la mayoría de estaciones el  $\text{O}_3$  se ha mantenido constante en el citado periodo. Sin embargo, se han detectado varias tendencias en múltiples zonas, sobre todo en las regiones con problemas de incumplimiento normativo de niveles de  $\text{O}_3$ . Así, la Cuenca de Madrid (mayor ciudad española) es la zona que registra tendencias crecientes de  $\text{O}_3$  para todas las métricas en una mayor proporción de estaciones y en muchos casos con las mayores tasas de incremento. Por el contrario, en la zona del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (segunda en importancia a nivel nacional) los niveles de  $\text{O}_3$  no registran en general tendencias, aparte del leve aumento en la ciudad de las métricas de  $\text{O}_3$  basadas en concentraciones moderadas (medias anuales y medias de abril-septiembre), probablemente debido a la reducción de titración debido a los fuertes descensos de NO. La Comunidad Valenciana (Valencia es la tercera ciudad más poblada) registró un patrón de variación mixto, en el que las medias anuales y abril-septiembre aumentaron en general. SOMO35 y superaciones del EU120 aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y el 4MD8h disminuyó en el interior y aumentó en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad del país que registró tendencias decrecientes generalizadas en todas las métricas de  $\text{O}_3$  a lo largo de 2008-2019.

Estas tendencias diferenciadas de  $\text{O}_3$  en las regiones con mayor grado de incumplimiento normativo de los niveles de  $\text{O}_3$  se atribuyen a las diferencias en los descensos de NOx en entornos generalmente con regímenes COV-limitados típicos de las zonas urbanas (donde disminuciones de NOx, pueden conllevar aumentos de  $\text{O}_3$ ). Los descensos de los niveles medios regionales de  $\text{NO}_2$  (mediciones satelitales) fueron pronunciados en Madrid, donde las contribuciones del tráfico rodado a las emisiones de NOx son significativamente más relevantes que en Barcelona y Valencia donde el transporte marítimo, la generación de energía y las emisiones industriales tienen una mayor contribución. Según los inventarios de emisión de

contaminantes atmosféricos el descenso de las emisiones del tráfico rodado fue mucho más intenso que el de los demás sectores (Querol et al., 2021), y también los descensos de NOx fueron mayores en Madrid, lo cual podría en parte explicar el mayor aumento de O<sub>3</sub> en esta zona. Las tendencias decrecientes de O<sub>3</sub> en Sevilla son probablemente el resultado de una tendencia decreciente de NOx en un régimen de formación de O<sub>3</sub> NOx-limitado (circunstancia única en España en una ciudad grande), causado por las constantes contribuciones de COVs del área petroquímica de Huelva, situada a barlovento. Además, las diferencias en las emisiones de COVs, NOx, CO y CH<sub>4</sub> de la agricultura, incluyendo la quema de residuos agrícolas y otros tipos de residuos entre estas regiones podrían haber contribuido a impulsar tendencias de O<sub>3</sub> diferentes.

Los periodos primavera-verano (temporada de O<sub>3</sub>) en 2020 y 2021 registraron niveles de O<sub>3</sub> relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también en zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos) probablemente debido a la reducción de las emisiones de precursores del tráfico rodado (sobre un 20 y 10% respecto a 2019, respectivamente), aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris). De hecho, tanto en 2020 como en 2021, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el valor guía de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O<sub>3</sub>, que no se superó el Valor Objetivo de Protección a la Salud de la Directiva de Calidad del Aire Ambiente.

### **COVS OBJETIVO POR SU ALTA CONTRIBUCIÓN A LA FORMACIÓN DE O<sub>3</sub> EN ESPAÑA**

Como se ha expuesto anteriormente, los NOx y COVs son los principales precursores del O<sub>3</sub> troposférico. La monitorización de NOx, y en especial de NO<sub>2</sub>, es muy común tanto en redes de calidad del aire como por vía satélite. Sin embargo, las mediciones de COVs son mucho menos frecuentes y, generalmente, cubren una variedad reducida de especies. Igualmente ocurre con los inventarios de emisión, mucho más detallados para NOx que para especies de COVs (Oliveira et al., 2022).

La capacidad de los COVs para generar radicales, y por tanto O<sub>3</sub>, puede variar enormemente según las diferentes especies y ambientes. Para caracterizar estas capacidades o potenciales de formación de O<sub>3</sub> de cada COV se utilizan los valores de *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Carter, 2009; 2010; Venecek et al., 2018) que indican los valores máximos de potencial de formación de O<sub>3</sub>, en gramos de O<sub>3</sub> que puede formarse por cada gramo de COV. Estos valores llegan a alcanzar 14 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV, mientras que en el rango más bajo hay COVs con valores próximos a 0, o incluso negativos (Venecek et al., 2018). Para calcular el potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) hay que multiplicar el MIR por la concentración de cada COV. Es importante resaltar que la concentración de O<sub>3</sub> troposférico en un momento y lugar determinado es el resultado no sólo de la formación fotoquímica a partir de COVs biogénicos y antropogénicos y NOx de una zona concreta, sino también, en gran medida, del transporte de O<sub>3</sub> desde zonas vecinas, del aporte regional y hemisférico, y de las inyecciones estratosféricas (Monks et al., 2015). Ello hace que la atribución de fuentes al origen de los episodios de O<sub>3</sub> sea una tarea extremadamente complicada y que solamente se pueda obtener mediante modelos complejos de calidad del aire.

Para complementar el estudio de la fenomenología de los episodios de contaminación por O<sub>3</sub> en España se realizaron campañas de mediciones en superficie de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y COVs con dosímetros pasivos durante los meses de julio de 2019, 2020 y 2021 con los objetivos de:

- Obtener una especiación detallada de una serie de COVs (oxigenados, OCOVs; e hidrogenados, HCOVs) en aire ambiente y compararla entre las cuencas estudiadas, y en base a los inventarios de emisión.
- Calcular los PMFOs para los COVs por las dos vías (medidas de campaña e inventarios de emisión) y obtener un listado de los COVs que contribuyen potencialmente más a la formación de O<sub>3</sub>.

Con este fin se realizaron campañas de medida de COVs en el Valle del Guadalquivir (2019 y 2021), Barcelona y Plana de Vic (2019 y 2022), Castellón costa a interior (2020 y 2021), Portugal-Castilla y León (2020), Madrid (2021), y Valencia-interior, Tarragona, Lleida, Huesca, Teruel, Zaragoza, La Rioja, Navarra, Bilbao y Álava (2022). A partir de las concentraciones obtenidas se calcularon los PMFOs de cada COV mediante su multiplicación por su MIR específico. Además, se ha realizado este cálculo a partir del [inventario nacional de emisiones antropogénicas de COVs en España para el año 2019 \(edición 2021\)](#), a nivel nacional y en detalle para cinco comunidades autónomas (Oliveria et al., 2022). El presente informe compila los datos de PMFO para los COVs de ambos tipos de estudios, los compara, discute las razones de la inclusión o exclusión en ambos estudios y genera una lista consensuada de priorización de COVs a reducir emisiones en base al alto PMFO, apoyada en bases científicas de ambas aproximaciones, y con indicación de los sectores clave para cada COV a reducir, para ser utilizada en las medidas y actuaciones para reducir O<sub>3</sub> en el futuro Plan Nacional.

En las recomendaciones de este resumen ejecutivo y del informe completo, se muestran los listados de COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las diferentes cuencas y/o CCAA, así como los que son comunes en ellas y por tanto pueden proponerse como objetivo a nivel nacional. Se recomienda reducir sus niveles especialmente en ciudades en donde incrementa el O<sub>3</sub> debido a la bajada de la titración por reducción de NO o bien por tener un alto NO<sub>x</sub>/COV. Su efecto cuantitativo, sin embargo, se ha de evaluar específicamente con herramientas de modelización.

## **FENOMENOLOGÍA Y REGIONALIZACIÓN DEL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN POR O<sub>3</sub> EN ESPAÑA**

Se han realizado campañas de medidas y estudios de series temporales para caracterizar la fenomenología de la contaminación por O<sub>3</sub> en España, con especial énfasis en las cuencas críticas señaladas anteriormente.

Durante 2015-2019 la media de los valores MD8h de los 6 meses con niveles superiores de O<sub>3</sub> supera en todos los casos los valores Guía de la OMS (2021) (60 µg m<sup>-3</sup>), con valores desde 81-94 µg m<sup>-3</sup> para la mayoría de las CCAA, 101-102 (País Vasco-Navarra) y hasta 115-116 (Andalucía-Madrid) µg m<sup>-3</sup>.

El valor de concentración del percentil 93.2 de los valores MD8h (fijado en 120 µg m<sup>-3</sup> por la Directiva 2008/50/CE) y el número de superaciones anuales de 120 µg m<sup>-3</sup> como MD8h (fijado en un máximo de 25 días/año) muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles muy elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
  - Madrid (141 µg m<sup>-3</sup> y 72 superaciones/año).
  - Cataluña (135 µg m<sup>-3</sup> y 54 superaciones/año).
  - Comunidad Valenciana (131 µg m<sup>-3</sup> y 64 superaciones/año).

- Andalucía (131  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 59 superaciones/año).
- Castilla La Mancha (127  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 47 superaciones/año).
- Extremadura (125  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 40 superaciones/año).
- Castilla y León (123  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 32 superaciones/año).
- País Vasco (122  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 30 superaciones/año).
- Baleares (122  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 27 superaciones/año).
- Aragón (121  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 26 superaciones/año).
- CCAA con niveles elevados, próximos, pero sin superar los valores legislados para ambos parámetros:
  - Navarra (120  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 24 superaciones/año).
  - Murcia (119  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 25 superaciones/año).
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero si los equivalentes de las guías de calidad del aire de la OMS (2021):
  - La Rioja (114  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 15 superaciones/año).
  - Galicia (111  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 14 superaciones/año).
  - Asturias (106  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 5 superaciones/año).
  - Canarias (105  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 7 superaciones/año).
  - Cantabria (103  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 3 superaciones/año).

Los valores de exposición a la población SOMO35 siguen, en la mayoría de las CCAA, una variación relativa similar a la descrita para el percentil 93.2 y el número de superaciones anuales del valor 120  $\mu\text{g m}^{-3}$  como MD8h, con rangos de 7182-10776 (Extremadura-Madrid), 6677-8236 (Navarra-Murcia) y 4392-5091 (Cantabria-Asturias)  $\mu\text{g m}^{-3}$  día, respectivamente para los 3 grupos distinguidos.

Las superaciones del umbral de información a la población de 180  $\mu\text{g m}^{-3}$  como media horaria, son marcadamente superiores en Cataluña (17.6 horas/año), Castilla La Mancha (10.4) y Madrid (9.8), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2.4 a 4.2), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (0.8 a 1.2). El resto de las CCAA registra medias de entre 0 y 0.4 horas/año.

Finalmente, los valores AOT40 para la protección de la vegetación, siguen también una diferenciación similar pero más marcada:

- 33420, 31633, 29800 y 27597  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Comunidad Valenciana, Andalucía, Cataluña y Madrid, respectivamente.
- 251100, 24632, 22902, 21964 y 21911  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Baleares, Castilla La Mancha, Aragón y Castilla y León y Murcia, respectivamente.
- 19465, 18902, 16151 y 15256  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, Extremadura, Navarra, País Vasco y La Rioja.
- 7627 a 5096  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Galicia, Canarias, Asturias y Cantabria, por orden decreciente.

Con estos resultados junto con los de la fenomenología de los episodios de  $\text{O}_3$ , se propone una **clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de  $\text{O}_3$  en España** y en vista a la necesidad de implementación de medidas y políticas para su reducción. Esta clasificación distingue las regiones o zonas de afección por  $\text{O}_3$  en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación.

- R1 comprende las regiones insulares y del norte y noroeste peninsular, que reciben principalmente contribuciones externas de  $\text{O}_3$  procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales más moderadas.

- R2 incluye algunas zonas del noreste y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O<sub>3</sub>.
- Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de O<sub>3</sub>, es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana.
- Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de O<sub>3</sub> agudos.

Además, en el apartado 5 de este informe se presentan los modelos conceptuales de los episodios de contaminación en las cuencas de Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-interior, Valle del Guadalquivir, Castilla y León y País Vasco, mostrando los factores críticos que los causan y que hay que tener en cuenta a la hora de aplicar medidas de reducción de precursores.

## **ESTUDIOS DE SENSIBILIDAD-MODELIZACIÓN PARA EVALUAR EFECTIVIDAD DE MEDIDAS**

En este apartado se describen los resultados, conclusiones y recomendaciones de los trabajos de modelización de concentraciones de O<sub>3</sub> realizados por el BSC, con dos objetivos específicos:

- (I) la estimación de la contribución nacional y transfronteriza a los niveles de concentración de O<sub>3</sub> en la España peninsular, distinguiendo en la transfronteriza la contribución hemisférica, europea y marítima (emisiones del tráfico marítimo); y
- (II) la cuantificación de los cambios en las concentraciones de O<sub>3</sub> bajo distintos escenarios de reducción de emisiones antropogénicas de precursores de O<sub>3</sub> en la España peninsular.

El estudio de contribuciones permite entender mejor el margen de actuación para reducir las concentraciones de O<sub>3</sub> tanto a nivel nacional como europeo. Los escenarios estudiados contemplan las proyecciones del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCAA) para 2030, así como medidas específicas adicionales, propias del Plan de O<sub>3</sub>, que podrían contribuir a la reducción de las concentraciones de O<sub>3</sub>.

Se ha utilizado el modelo de emisiones *High-Effective Resolution Modelling Emission System* version 3 (HERMESv3) desarrollado en el BSC para el procesado de las emisiones antropogénicas y la generación de los escenarios de emisiones. HERMESv3 se complementa con el modelo de emisiones biogénicas MEGAN que proporciona los flujos de emisión de la vegetación. Estos datos de emisiones son empleados por modelos de calidad del aire que simulan la dinámica del O<sub>3</sub> troposférico en el dominio de estudio (Península Ibérica e Islas Baleares) y cuantifican los impactos de los distintos escenarios de emisiones. Para asegurar una mayor robustez de los resultados de modelización con escenarios de reducción de emisiones, se ha optado por trabajar con dos modelos de calidad del aire. Los sistemas empleados son por una parte el sistema de modelos WRF-CMAQ (WRF para meteorología y CMAQ para la química atmosférica) y por otra el modelo acoplado MONARCH. Ambos sistemas son notablemente distintos en diseño (p. ej., meteorología distinta, acoplamiento meteorología-química offline u online, esquemas químicos de diferente complejidad) y su uso conjunto permite obtener una medida de la incertidumbre en la respuesta del O<sub>3</sub> a los distintos escenarios de reducción de emisiones. En otras palabras, cuanto mayor es la discrepancia entre modelos, menor grado de confianza se otorga a los resultados obtenidos. Mientras que se han utilizado los dos sistemas de modelización para la cuantificación del impacto de los escenarios, el estudio de las contribuciones se ha realizado únicamente con el sistema WRF-CMAQ dado que éste incluye el módulo ISAM que permite especificar fuentes o regiones de origen de los precursores del O<sub>3</sub>.

Para el estudio de contribuciones se ha simulado un dominio europeo etiquetando separadamente los precursores y el O<sub>3</sub> originados (I) en cada país de la Unión Europea del dominio; (II) por el tráfico marítimo; (III) en el conjunto de países que no forman parte de la Unión Europea pero sí del dominio de simulación; y (IV) fuera del dominio de simulación y que representan el resto de contribuciones hemisféricas. Las simulaciones abarcan tres años (2015-2017) durante el periodo de mayor interés para la formación fotoquímica del O<sub>3</sub> (junio-agosto).

En cuanto a los **escenarios de emisiones**, se ha desarrollado un **Escenario Base (EB)** de emisiones que caracteriza las emisiones antropogénicas en España para el año 2019 partiendo de las emisiones reportadas por el Sistema Español de Inventario de Emisiones proporcionadas por el MITECO\_(versión 2021). Esta fuente de información ha sido combinada con el inventario de detalle disponible en el modelo HERMESv3 (módulo *bottom-up*) con el objeto de generar datos de emisión geo-referenciados, desagregados espacial y temporalmente, y especiados para su uso en un modelo de calidad del aire.

A partir del EB, se ha diseñado un **Escenario Planificado (EP)** que considera los **cambios en las emisiones derivadas de PNIEC y PNCCA para 2030**. Por falta de información geo-referenciada, los cambios planificados respecto al uso de biomasa para producción eléctrica no se han podido tener en cuenta en el EP.

Para analizar medidas que van más allá de las planificadas o los potenciales incumplimientos de medidas planificadas, se han preparado **cuatro Escenarios Específicos (EE) que parten del EP**: (I) Escenario en el que se supone un cumplimiento parcial del 50 % en la reducción de emisiones del tráfico rodado prevista en el EP (es decir que solo se cumpla un 50% del objetivo de reducción del tráfico del PNIEC y del PNCCA (-30% en lugar del -60% planeado); (II) Escenario de reducción adicional de emisiones marítimas (-20 %) y de tráfico aéreo (-25 %); (III) escenario de reducción adicional de las emisiones marítimas (-60 %), manteniendo la reducción de tráfico aéreo en un -25 %; y (IV) escenario de reducción adicional de emisiones industriales en los sectores del refino y la fabricación de productos minerales no metálicos excepto cementeras (-25 %).

Empleando los dos modelos de calidad del aire, WRF-CMAQ y MONARCH, se han cuantificado las reducciones en los niveles de O<sub>3</sub> para cada escenario de emisión planteado. El periodo de estudio para el EB se ha centrado en el verano (junio-agosto) de 2019 y el análisis de los escenarios en el mes de julio de 2019 cuando se registran las concentraciones de O<sub>3</sub> más elevadas. Como paso preliminar, se han evaluado los resultados del EB obtenidos con los dos modelos, mostrando ambos sistemas un comportamiento dentro de los estándares definidos por la comunidad científica en modelización de la calidad del aire.

A continuación, se resumen los **principales resultados y conclusiones** alcanzadas.

En cuanto a las **contribuciones nacionales de O<sub>3</sub> en episodios agudos de contaminación entre junio a agosto de 2015-2017**:

- Las contribuciones nacionales a los niveles de O<sub>3</sub> son más altas durante los episodios de alta contaminación.
- En estaciones problemáticas como el Atazar (Madrid), Vic (Cataluña), Córdoba (Andalucía) y Zarra (Valencia) la contribución nacional puede representar hasta un 25 %, 20 %, 18 % y 15 % en promedio durante los episodios con niveles de O<sub>3</sub> por encima de los 120 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente.
- La contribución nacional en estas mismas estaciones a los niveles de O<sub>3</sub> MD8h puede llegar hasta un 42 % en días concretos.

En cuanto a las **contribuciones de fuentes de O<sub>3</sub> en promedio para toda España entre junio y agosto de 2015-2017:**

- Al igual que en el resto de países europeos, los niveles MD8h medios de O<sub>3</sub> en España de junio a julio están afectados por una elevada contribución transfronteriza, aunque el margen de reducción de O<sub>3</sub> con medidas a nivel nacional es significativo.
- Concretamente, los países europeos vecinos de España contribuyen en un 8.2 % al O<sub>3</sub> MD8h promedio. Concretamente, las emisiones de Francia, Portugal e Italia aportan 4.1 %, 2.7 % y 1.4 %, respectivamente, del O<sub>3</sub> MD8h en España.
- Por otra parte, las emisiones marítimas representan la tercera contribución más importante al O<sub>3</sub> en España (10.7 % en promedio), especialmente en el sur Sur y Levante Peninsular, donde las contribuciones pueden llegar al 20 %. Este porcentaje es mayor que el de países vecinos como Portugal o Francia.
- La contribución de los niveles de O<sub>3</sub> hemisférico (niveles de fondo) representan en promedio un 60 % del O<sub>3</sub> MD8h en España, aunque disminuye durante los episodios agudos de contaminación.
- Las emisiones nacionales contribuyen en un 15 % al O<sub>3</sub> MD8h promedio entre junio y agosto en todo el territorio, aunque el porcentaje varía en función del lugar y la situación meteorológica. Así, tal como se ha expuesto en el apartado anterior, en zonas afectadas por precursores emitidos desde los grandes focos urbanos y durante episodios con fuerte producción fotoquímica local de O<sub>3</sub>, la contribución nacional puede llegar hasta un 40-50 % del O<sub>3</sub> MD8h (p. ej. en estaciones de Castilla-La Mancha y Comunidad de Madrid).

En cuanto al **escenario EP:**

- La implementación de las medidas en el escenario EP consigue una disminución de los niveles de O<sub>3</sub> MD8h de -4 µg m<sup>-3</sup> en promedio sobre todo el territorio.
- Los resultados del modelo en las estaciones de calidad del aire alcanzan una reducción de las superaciones del umbral horario de información (episodios extremos) de 180 µg m<sup>-3</sup> de -77%.
- La reducción de superaciones del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup> para el O<sub>3</sub> MD8h es del -37 % en esas mismas celdas para el mes de julio 2019 (valor objetivo de la Directiva Europea 2008/50/CE).
- El impacto del EP en la frecuencia de superaciones es aún más importante si se consideran umbrales más elevados. La reducción en la frecuencia de superaciones del O<sub>3</sub> MD8h llega hasta -68 y -83 % para umbrales arbitrarios de 140 y 160 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente.
- Las cuencas con reducciones más importantes de O<sub>3</sub> MD8h son la Comunidad de Madrid, el norte de Cataluña, la Comunidad Valenciana, Galicia y Andalucía.
- La disminución de emisiones resulta en una menor titración del O<sub>3</sub> en todas las ciudades, con efectos más visibles durante el pico de tráfico de la mañana. Sin embargo, se identifica durante el resto del día una respuesta diferenciada entre las ciudades costeras y las del interior. En las ciudades del interior, la menor destrucción de O<sub>3</sub> está más compensada por una menor producción local durante la tarde, resultando en bajadas notables del O<sub>3</sub> MD8h. En cambio, en las ciudades costeras, las cuales se ven influenciadas por masas de aire marítimas menos impactadas por el cambio en emisiones, la menor producción apenas compensa el aumento del O<sub>3</sub> por la reducción de la titración, resultando en reducciones menores de O<sub>3</sub> MD8h, e incluso un aumento en el caso de Barcelona.

- El tráfico rodado es el sector clave en la reducción generalizada del O<sub>3</sub> en España con las medidas del EP. La reducción del O<sub>3</sub> MD8h promedio en julio en este escenario puede llegar hasta -10 µg m<sup>-3</sup> en algunas zonas al norte de la Comunidad de Madrid, debido principalmente al supuesto que la fuerte reducción de tráfico contemplada a nivel nacional (-60 % en NO<sub>x</sub>) por el PNIEC y el PNCCA se cumpla también en esta Comunidad. Por ello es clave asegurar que este objetivo se cumple.
- La reducción de las emisiones de tráfico implica un incremento notable del O<sub>3</sub> MD8h en Barcelona y algunas otras ciudades costeras debido al rol clave de la titración combinado con la influencia de las masas de aire marítimas y de las condiciones de ventilación específicas.

En cuanto a **los escenarios EE adicionales**:

Además de la reducción de emisiones de precursores derivadas de la aplicación del PNIEC y PNCCA se han contemplado una serie de escenarios para el estudio de modelización, cuyos efectos se describen a continuación.

- El primero, EE\_T50, es considerar que las reducciones de emisiones de NO<sub>x</sub> del tráfico proyectadas por el PNIEC y PNCCA (-60%) no se alcanzara, y estas se redujeran a la mitad de lo proyectado (-30%). La modelización muestra que ello supondría alcanzar solo el 50-60 % de las reducciones de O<sub>3</sub> obtenidas con el EP (objetivo de reducción de emisiones de tráfico del PNIEC y PNCCA alcanzado).
- Después del tráfico rodado, el tráfico marítimo aparece como otro sector clave para la reducción del O<sub>3</sub>, principalmente en zonas costeras. Este sector contribuye notablemente en la producción de O<sub>3</sub> en España, sobre todo en las zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.
- Añadido a las medidas del EP, una reducción de -20 % en las emisiones marítimas, en línea al impacto esperado por una potencial designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones para prevenir, reducir y controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (zona NECA), permitirían rebajar sustancialmente el O<sub>3</sub> MD8h, tanto en promedio sobre julio (hasta -4 µg m<sup>-3</sup> respecto al EP en zonas costeras específicas del levante) como en términos de frecuencia de superaciones, llegando hasta -44/-73/-91 % para umbrales de 120/140/160 µg m<sup>-3</sup> respectivamente, sobre todas las estaciones de medidas disponibles. Esta NECA podría ir acompañada, además, por medidas portuarias de electrificación de suministro de energía a los buques.
- Una reducción más ambiciosa de las emisiones marítimas de hasta -60 % (en lugar de -20 %) permitiría alcanzar beneficios aún más elevados; hasta -14 µg m<sup>-3</sup> frente al EP en el levante, y -55/-78/-94 % en las superaciones para umbrales de 120/140/160 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente (respecto al EB).
- El O<sub>3</sub> responde de manera más limitada y localizada bajo los demás escenarios específicos de emisiones analizados (dado que el PNCCA ya incluye medidas potentes sobre los sectores estudiados).
- La respuesta de todas las medidas analizadas en la reducción de los niveles de O<sub>3</sub> es más importante en los episodios con concentraciones más elevadas dado que éstas se dan típicamente cuando hay una mayor contribución estatal. En este sentido, las medidas a nivel estatal ayudan a reducir especialmente el O<sub>3</sub> en los episodios dominados por formación fotoquímica.
- En resumen, de las medidas simuladas en los EE, las que muestran un efecto más significativo

son el tráfico rodado (asegurar el cumplimiento de reducción del tráfico rodado urbano en - 60%) y el tráfico marítimo. El segundo aparece como un sector clave para la reducción del O<sub>3</sub>, principalmente en zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.

## RECOMENDACIONES PRELIMINARES (2022)

### Recomendaciones del diagnóstico, tendencias y fenomenología de la contaminación por O<sub>3</sub> en España

En base a los resultados del estudio de la fenomenología de los episodios de O<sub>3</sub>, se propone una clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de O<sub>3</sub> en España debido a la necesidad de implementación de medidas y políticas para su reducción. Esta clasificación distingue 4 regiones-tipo (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por O<sub>3</sub>.

- R1 comprende las regiones insulares y del norte y noroeste de la Península, que reciben principalmente contribuciones externas de O<sub>3</sub> procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas. La Rioja, Galicia, Asturias, Canarias y Cantabria.
- R2 incluye algunas zonas del noreste, y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O<sub>3</sub>. La mayor parte de Castilla la Mancha, Castilla y León, Extremadura, País Vasco, Baleares, Aragón, Navarra y Murcia.
- Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de O<sub>3</sub>, es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana.
- Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de O<sub>3</sub> agudos (superando el umbral de información, pero en 2015-2019 sin superar el valor objetivo).

Además, en este informe se presentan los modelos conceptuales de los episodios de contaminación en las cuencas de Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-interior, Valle del Guadalquivir, Castilla y León y País Vasco, mostrando los factores críticos que los causan y que hay que tener en cuenta a la hora de aplicar medidas de reducción de precursores.

- Se recomienda tener en cuenta esta regionalización del territorio a la hora de desarrollar políticas de reducción de precursores. Además, se sugiere que las medidas sean estructurales o que su aplicación sea con mayor intensidad en los meses de junio a agosto, cuando se registran la mayor parte de los episodios de contaminación.
- Para algunas de las zonas de *hotspots* citadas en el punto anterior se han detectado tendencias al incremento de O<sub>3</sub>. Destacan entre estas la Cuenca de Madrid (tendencias crecientes de O<sub>3</sub> para todas las métricas y en muchos casos con las mayores tasas de incremento) y la Comunidad Valenciana. Estos incrementos de O<sub>3</sub> en las regiones con mayor grado de incumplimiento normativo de los niveles de O<sub>3</sub> se atribuyen a descensos de NO<sub>x</sub> en entornos generalmente con regímenes COVs-limitados típicos de las zonas urbanas donde disminuciones de NO<sub>x</sub>, pueden conllevar aumentos de O<sub>3</sub>. Por tanto, en las zonas urbanas con tendencias crecientes de O<sub>3</sub>, se recomienda especialmente las medidas de reducción de COVs con alta capacidad de formación de O<sub>3</sub>.
- En primavera-verano 2020 y 2021, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el valor guía de la OMS, por primera vez desde que se mide O<sub>3</sub>, no se superó el Valor Objetivo de Protección a la Salud de la Directiva, lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O<sub>3</sub> para cumplir con los valores legislados. Se

recomienda pues, aplicar medidas de reducción de precursores, además de sobre el tráfico e industria-generación eléctrica, también sobre tráfico aéreo y marítimo (estos dos últimos muy reducidos en los periodos considerados).

### **Recomendaciones sobre los compuestos orgánicos volátiles (COVs)**

Se recomienda evaluar la aplicación de reducciones en las emisiones de COVs con mayor contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en las diferentes cuencas y/o CCAA. Ello es especialmente relevante en zonas donde incrementa el O<sub>3</sub> por una reducción de la titración por NO debido a la bajada de niveles de NO<sub>x</sub>, o por estar la formación de O<sub>3</sub> limitada por los COVs. El efecto cuantitativo para cada caso debe evaluarse mediante técnicas de modelización.

A continuación, se listan los COVs con un aporte >2% al PMFO, estimado cruzando datos de medidas de campo de COVs en aire ambiente y de inventarios de emisión, en cada zona de interés.

- **Cuenca de Madrid:** Isómeros o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etiltolueno, acetato de etilo, propeno, 1,3,5 trimetilbenceno. Es de destacar, además, que algunos COVs biogénicos en la Cuenca de Madrid aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas, especialmente en el sector noreste (El Atazar).
- **Cuenca Barcelona-Vic/Catalunya:** Propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3, butadieno, 1,3,5 trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4, trimetilbenceno, propilbenceno, 1,2,3, trimetilbenceno. Además, butanal, heptanal, nonanal, hexanal, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.
- **Castellón-Interior/Comunidad Valenciana:** Tolueno, o,m,p xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3, trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4, trimetilbenceno, ciclopentano, metil-isobutil-cetona, propeno, propilbenceno, 1,3 butadieno. Además, butanal y heptanal, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que algunos COVs biogénicos en la Cuenca de Castellón-Interior aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas.
- **Valle del Guadalquivir/Andalucía:** Eteno, etanol, propeno, o,m,p xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4 trimetilbenceno, , etiltolueno, butano, baicetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3 trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno, estireno.
- **Castilla y León:** Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p xileno, etilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, estireno, propeno, biacetil/2,3-butanediona, etiltolueno, dodecano, acetaldehído, 2-fenil-isopropanol, hexano, ciclopentano y metil vinil cetona. Además, butanal, hexanal, heptanal, metilgloxal, nonanal y glixal también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.
- **Los COVs con mayor contribución a la formación de O<sub>3</sub> en España** (por aparecer con altas contribuciones de PMFO en todas o muchas de las CCAA/Cuencas anteriores), y sobre los que

hay que realizar esfuerzos para reducir sus emisiones son: o,m,p xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3, trimetilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, 1,2,4 trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno.

Los tres principales sectores SNAP de cada uno de los COVs listados se reflejan en diferentes tablas del informe.

### **Recomendaciones del estudio de inventarios de emisiones**

El estudio del PMFO derivado del inventario de emisiones ha permitido obtener las siguientes recomendaciones:

- El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20% del PMFO total en España. El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. El uso de productos en aerosol o con bajo contenido de solventes podría reducir las emisiones generales de COVs en un 40-65% (EEA, 2019). La sustitución de los xilenos en el uso de solventes conduciría a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de solventes. Así la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios.
- La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6%). Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular esta actividad quedaba totalmente prohibida, pero la enmienda posterior del artículo 3 (eliminar “con carácter general, no está permitida la quema de residuos vegetales generados en el entorno agrario y silvícola...”) permite otra vez este tipo de actividad, con el consiguiente efecto negativo para los niveles de PM y precursores de O<sub>3</sub>. Por lo tanto, una recomendación importante es prohibir dichas actividades en la estación de O<sub>3</sub>, o al menos durante los episodios.
- El uso doméstico de solvente es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (es decir, productos cosméticos, domésticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden ser productos en aerosol o no. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en aerosol ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. Reemplazar el propulsor de GLP con un propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de los COVs específicamente reemplazados en -30 a -50%.
- Las operaciones de gestión de estiércol tienen una contribución significativa al PMFO total. Como se identifica en (Pedersen et al., 2021, se necesita más investigación para estimar con precisión los factores de emisión de COVs de este sector, y así identificar medidas de mitigación efectivas. Sin embargo, algunas medidas pueden ser el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, y el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVs.
- Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también

pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña la producción de polipropileno (13% de contribución al total de PMFO) o la extracción de grasas y aceites (9%) en Extremadura. Las reducciones en estos sectores pasan por la aplicación de tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y métodos modernos de reducción disponibles. Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de solventes. Combinar solventes verdes con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.

- El análisis de contribución por especies y fuentes de emisión se realiza a nivel nacional y por comunidades autónomas. Un análisis a un nivel espacial más detallado (e.g. Valle del Guadalquivir, ciudades grandes españolas) podría permitir identificar otras fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios, como por ejemplo algunos focos de la industria petroquímica o las emisiones fugitivas que ocurren durante el repostaje de vehículos en gasolineras.
- Con respecto a las proyecciones para 2030, el aumento esperado en las emisiones de COVs de la combustión de biomasa en las centrales eléctricas se espera que tenga un elevado impacto en el PMFO, por lo que se recomienda aplicar la obligatoriedad de controles de emisiones de COVs en las futuras plantas. Por otra parte, el sector del transporte muestra una tendencia creciente de las emisiones de COVs procedentes de ciclomotores y motocicletas a gasolina, principalmente en entornos urbanos. La promoción y consolidación de modelos de movilidad eléctrica que ya han empezado a establecerse en algunas ciudades como Barcelona (e.g. Motosharing) puede ayudar a reducir las emisiones de este sector.
- Los absorbedores de COVs en surtidores de suministro de combustibles para vehículos son obligatorios desde 31/12/2018 (Real Decreto 455/2012, de 5 de marzo, por el que se establecen las medidas destinadas a reducir la cantidad de vapores de gasolina emitidos a la atmósfera durante el repostaje de los vehículos de motor en las estaciones de servicio) con unos límites de volumen de venta para la obligatoriedad de los mismos. Se recomienda hacer obligatoria la aplicación de absorbedores de COVs en todas las instalaciones de suministro de combustible vehicular: (I) reducir estos valores, y (II) exigir la aplicación de absorbedores. Además, se aconseja fortalecer las inspecciones sobre el cumplimiento de la normativa actual. En este sentido, se recomienda al MITECO que solicite a Servicio de Protección de la Naturaleza (SEPRONA) una campaña de inspección en gasolineras al respecto, tal como se ha hecho para la limitación de COVs en determinadas pinturas y barnices para la renovación del acabado de vehículos.

#### **Recomendaciones del estudio de modelización de escenarios**

- Como media los niveles de O<sub>3</sub> en la España peninsular presentan una contribución transfronteriza importante, tanto de origen europeo como hemisférico a las MD8h de junio a agosto. Se recomienda impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones que permitan disminuir los niveles de fondo de O<sub>3</sub> dominados en gran parte por las actividades continentales (Asia, EEUU, Europa) y el tráfico marítimo internacional. Impulsar la designación del Mar Mediterráneo como una zona de Área

de Control de Emisiones de Óxido de Nitrógeno (NECA) puede ayudar de forma muy relevante a reducir los niveles de O<sub>3</sub> en el levante español.

- Los distintos países de la Unión Europea están diseñando e implantando planes de reducción de emisiones. Estos planes pueden tener un efecto en el O<sub>3</sub> de España. Es recomendable realizar un estudio del impacto potencial de los distintos planes planificados por los países europeos (especialmente países vecinos de España) sobre el O<sub>3</sub> en España para identificar sinergias y cuantificar mejor el alcance en las reducciones de O<sub>3</sub> esperadas en un futuro.
- No obstante, para los episodios concretos que causan la superación del valor objetivo de MD8h de protección a la salud, la contribución local/nacional es mayor que para las medias junio a agosto, sobre todo en las regiones de tipo R3 y R4 identificadas (Madrid, norte de Barcelona, Guadalquivir, interior de la Comunidad Valenciana, entre otras).
- Las mayores reducciones de O<sub>3</sub> se han asociado a las medidas planificadas sobre el tráfico rodado. Es básico alcanzar las reducciones planificadas en este sector en el Marco del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) (reducción del tráfico en -60%), para obtener así un impacto importante en los niveles de O<sub>3</sub>. Se recomienda seguir impulsando la transición tecnológica en este sector y respaldar el despliegue de medidas para reducir la actividad del mismo (p. ej implantación de zonas de bajas emisiones).
- En regiones caracterizadas por emisiones elevadas de NO<sub>x</sub>, específicamente en grandes ciudades y zonas industriales, la reducción de las mismas implica una disminución de la titración de O<sub>3</sub> y por tanto puede darse un aumento en las concentraciones de O<sub>3</sub> en función de su localización. Este aumento ocurre en ciudades costeras y es especialmente visible en Barcelona. Se recomienda diseñar medidas adicionales para compensar este efecto, como reducir especialmente las emisiones de los COVs identificados como mayores contribuidores al PMFO para compensar el efecto de la menor titración. Una reducción de NO<sub>x</sub> en un ambiente con régimen de O<sub>3</sub> limitado por COVs puede incrementar el O<sub>3</sub>, y por ello una reducción de COVs podría reducir este efecto indeseado. Su efecto debe ser cuantificado mediante modelización específicamente para cada zona/ciudad.
- Para el sector de transporte marítimo, además de la implantación de NECAs, se recomiendan también medidas de electrificación portuaria para reducir las emisiones de los motores de buques.
- El impacto de las medidas contempladas en el PNCCA sobre los niveles de emisión de COVs es limitado; se recomienda realizar estudios de sensibilidad proponiendo medidas adicionales enfocadas a la reducción de COVs cuando se hayan reducido suficientemente las incertidumbres sobre los inventarios de emisión de COVs.

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

### 1.1. Ozono troposférico: un contaminante secundario muy complejo

A escala global, aproximadamente el 90% del ozono ( $O_3$ ) troposférico se genera por procesos foto-químicos en la propia troposfera (Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013), siendo el resto producto de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001). El sumidero de  $O_3$  más importante a nivel global es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria, la deposición vegetal es también relevante (Jacob and Winner, 2009). A escala local y regional la titración de  $O_3$  por NO ( $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ ) y la oxidación (ozonólisis) de compuestos orgánicos volátiles (COVs) pueden reducir marcada y temporalmente los niveles de  $O_3$  (Monks et al., 2015).

A escala regional, los niveles de  $O_3$  varían significativamente dependiendo de las condiciones climáticas y meteorológicas, los diferentes ambientes químicos atmosféricos y de los escenarios de transporte atmosférico y de transferencia vertical troposférica (Millán et al., 1997, 2000, 2002 y Millán, 2014). La destrucción química de  $O_3$  es mayor donde las concentraciones de vapor de agua son altas, principalmente en la troposfera inferior y en áreas contaminadas donde existe consumo directo de  $O_3$  por reacción con otros contaminantes presentes en la atmósfera (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). Como se ha dicho anteriormente, en áreas contaminadas con  $NO_x$ , el NO favorece la destrucción de  $O_3$  y su producción está gobernada por los niveles de COVs presentes. Estas condiciones son comúnmente referidas como COV-limitadas (Royal Society, 2008). En áreas rurales, la formación de  $O_3$  está normalmente gobernada por los niveles de hidrocarburos presentes, especialmente COVs biogénicos (BCOVs) emitidos por la vegetación, por lo que ésta aumenta con el incremento de los niveles de  $NO_x$  (condiciones  $NO_x$ -limitadas).

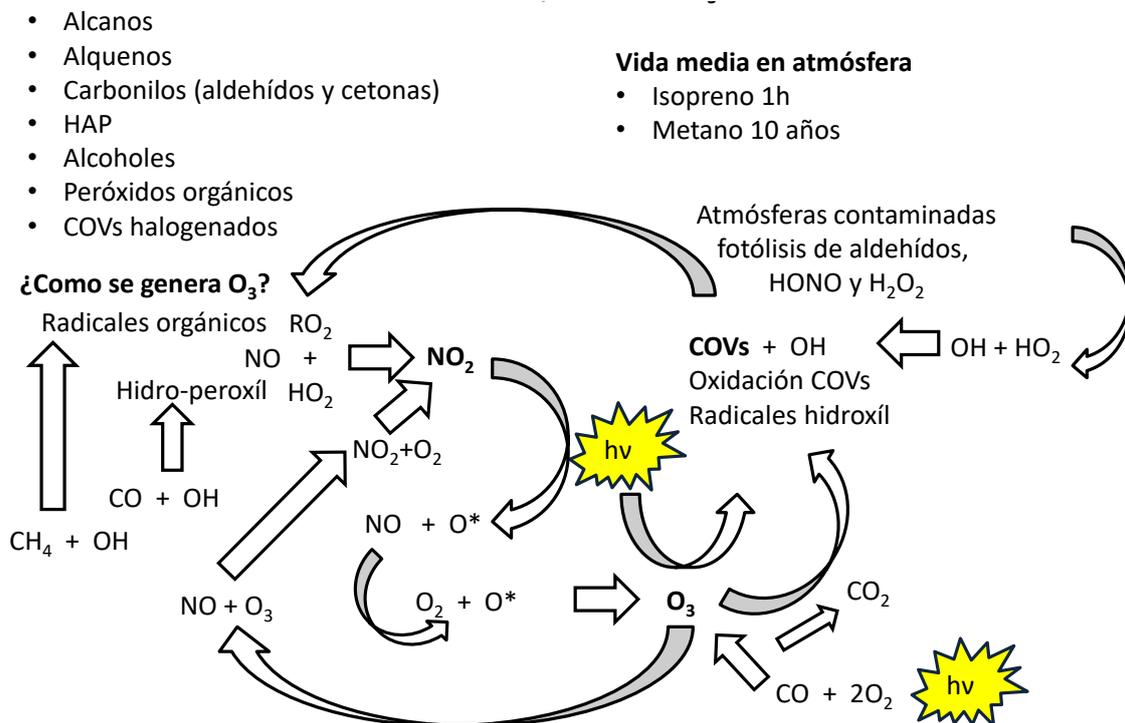
La formación de  $O_3$  troposférico es muy compleja, y en ella intervienen reacciones fotoquímicas (gobernadas por la radiación solar) con la participación de óxidos de nitrógeno  $NO_x$  y COVs, y va acompañada de la producción de una gran variedad de compuestos secundarios intermedios y finales, importantes para la calidad del aire (US-EPA, 2006).

La formación fotoquímica de  $O_3$  comienza con la oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) por radicales peróxido-orgánicos ( $RO_2$ ) o hidro-peróxido ( $HO_2$ ), (Figura 1.1). Estos radicales se originan por oxidación de los COVs (de origen antrópico o biogénico), mayoritariamente mediante radical hidroxilo (OH). Una vez formado el  $NO_2$ , durante el día su fotólisis produce óxido nítrico (NO) y un átomo de O en estado excitado ( $O^*$ ), que luego reacciona con  $O_2$  para formar  $O_3$ . Téngase también en cuenta que los  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) no se consumen en este proceso (es decir, es catalítico) y por tanto están constantemente disponibles para generar  $O_3$ .

Hay un gran número de compuestos de N oxidado en la atmósfera, tales como NO,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_4$ , PAN en fase gas, así como otros nitratos orgánicos e inorgánicos en fase particulada. Colectivamente estas especies se conocen como  $NO_y$  y su formación se desencadena por la emisión de NO principalmente. El lavado de los  $NO_x$  atmosféricos se produce mayoritariamente a través de su conversión a ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y su deposición húmeda.

La oxidación de los COVs se inicia principalmente por reacción con el radical hidroxilo (OH) durante el día. La fuente primaria de radicales OH en la atmósfera es la reacción de átomos de O\* (procedentes de la fotólisis de O<sub>3</sub>) con vapor de agua. En áreas contaminadas, la fotólisis de aldehídos (por ejemplo, HCHO), ácido nitroso (HONO) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) también pueden ser fuentes significativas de OH, o de radicales HO<sub>2</sub> que rápidamente pueden convertirse en OH (Eisele et al., 1997). El O<sub>3</sub> también puede oxidar alquenos, especialmente por la noche, cuando son más abundantes los radicales NO<sub>3</sub>. En ambientes costeros y otros ambientes específicos también pueden iniciar la oxidación de los COVs radicales Cl y Br.

La generación de radicales oxidantes para convertir NO a NO<sub>2</sub> sin consumir O<sub>3</sub> se produce en zonas remotas y rurales a partir de la oxidación de CH<sub>4</sub>, CO y COVs-NM (no metánicos) de origen biogénico (isopreno, terpenos, metanol, etc.) y de sus productos inmediatos de reacción (epóxidos, nitratos y compuestos carboxílicos, como formaldehído y acetaldehído). En zonas menos remotas, además de los anteriores, contribuyen otros compuestos, como los hidrocarburos (aromáticos, alcanos y alquenos) y COVs oxigenados resultantes de la oxidación de hidrocarburos o de emisiones antropogénicas o biogénicas directas (formaldehído, acetaldehído, metanol, cetonas, etc.). Este conjunto de compuestos abarca una amplia gama de propiedades químicas y tiempos de vida en la atmósfera: el isopreno tiene una vida atmosférica de aproximadamente una hora, mientras que el metano tiene una vida atmosférica de aproximadamente una década.



**Figura 1.1.** Esquema mostrando el ciclo del O<sub>3</sub> y los sub-productos generados.

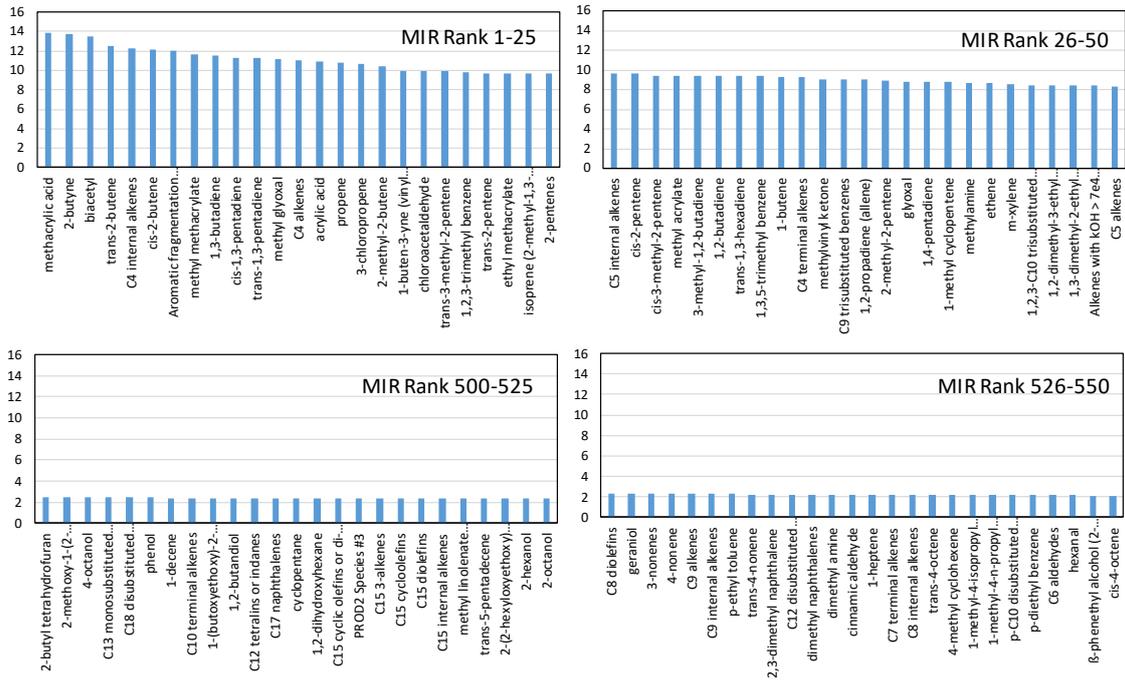
Además de los radicales OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> y RO, en el ciclo del O<sub>3</sub> intervienen otros contaminantes fotoquímicos con efectos negativos sobre la salud y los ecosistemas, tales como (US-EPA, 2006):

- Oxidantes en fase gas, como PAN ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  e hidroperóxido de metilo ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) y otros hidroperóxidos orgánicos, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y otros compuestos orgánicos oxigenados, como formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, nitrados (nitro-aminas) o sulfurados, algunos de los cuales están considerados como contaminantes tóxicos o sospechosos de producir efectos en la salud.
- Una amplia gama de compuestos orgánicos particulados que incrementan los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  derivados tanto de las reacciones de formación de  $\text{O}_3$ , como de aquellas en las que reacciona el  $\text{O}_3$  con COVs, como es el caso de la reacción de  $\text{O}_3$  con isopreno y terpenos.
- El  $\text{O}_3$  infiltrado en interiores desde el ambiente exterior (la principal fuente de  $\text{O}_3$  en ambientes interiores en ausencia de máquinas fotocopiadoras o procesos de soldadura), que interacciona con las altas concentraciones de COVs (como aldehídos, cetonas e isoprenoides), emitidos en interiores por productos de limpieza, materiales y superficies tratadas, así como con compuestos de la piel humana (escualeno adsorbido en la superficie). De esta manera se generan importantes cantidades de COVs oxidados, aldehídos entre ellos, y episodios de partículas ultra-finas con concentraciones extremadamente elevadas (1 a 2 órdenes de magnitud sobre las concentraciones típicas en aire ambiente), con un alto potencial de impacto en la salud, dado su elevado poder de estrés oxidativo. Estudios como Weschler y Shields (1999), Weschler (2011), Rossignol et al. (2013) y Wang et al. (2014), demuestran la formación de COVs oxidados en este tipo de procesos y su efecto en la salud para ambientes interiores de diversas regiones del mundo, mientras que Fischer et al. (2013) han demostrado que la infiltración de  $\text{O}_3$  al interior de aulas de escuelas suecas causa episodios de partículas ultra-finas en muy altas concentraciones.

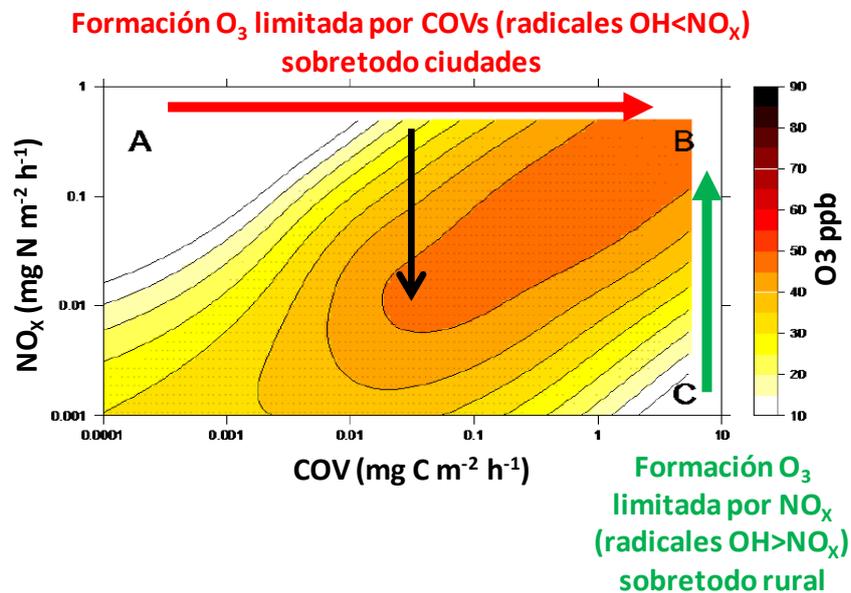
La capacidad de los COVs para generar radicales, y por tanto  $\text{O}_3$ , puede variar enormemente según las diferentes especies y ambientes. Para caracterizar estas capacidades o potenciales de formación de  $\text{O}_3$  de cada COV se utiliza el *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Carter, 2009; 2010; Venecek et al., 2018) que indica los valores máximos de potencial de formación de  $\text{O}_3$ , en g de  $\text{O}_3$  que puede formarse por cada g de COV. La Figura 1.2 muestra como ejemplo los valores de MIR para los COVs con mayor capacidad de formación potencial de  $\text{O}_3$  (rango 1-50 y 500-550). Estos valores MIR fueron actualizados para 1300 COVs por Venecek et al. (2018). Los valores más elevados alcanzan sobre  $14 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ COV}$ , mientras que en el rango más bajo hay COVs con valores próximos a 0, o incluso negativos. Para calcular la capacidad de formación de  $\text{O}_3$  hay que tener en cuenta pues, tanto el MIR como la concentración de cada COV.

Esta alta complejidad de formación de  $\text{O}_3$  implica que las estrategias necesarias para reducir su concentración en aire ambiente son también muy complejas, dado que además la relación entre COVs y  $\text{NO}_x$  y el  $\text{O}_3$  generado no son lineales (Figura 1.3). Así, en un ambiente con formación limitada por los COVs, una reducción de  $\text{NO}_x$ , manteniendo COVs constantes (flecha negra en Figura 1.3) no tiene por qué causar reducciones de  $\text{O}_3$  proporcionales, sino que incluso puede causar un incremento en  $\text{O}_3$ , y viceversa (Monks et al., 2015, y citas en esta revisión).

Es importante resaltar además que la concentración de  $\text{O}_3$  troposférico en un momento y lugar determinado es resultado no sólo de formación fotoquímica a partir de BCOVs y ACOVs de una zona concreta, sino, en gran medida, del transporte de  $\text{O}_3$  desde zonas vecinas, del aporte regional y hemisférico, y de las inyecciones estratosféricas (Monks et al., 2015). Ello hace que la atribución de fuentes al origen de los episodios de  $\text{O}_3$  sea una tarea extremadamente complicada y que solamente se pueda obtener mediante modelos complejos de calidad del aire.



**Figura 1.2.** Ejemplos de valores altos (rango 1 a 50) y medios (500-550) de MIR ( $g\ O_3\ g^{-1}\ COV$ ). Datos obtenidos de Venecek et al. (2018).



**Figura 1.3.** Concentraciones de  $O_3$  generadas en función de la variación de concentraciones de  $COV$ s y  $NO_x$ . La flecha negra indica el efecto de incremento de  $O_3$  con un descenso de  $NO_x$  manteniendo  $COV$ s constantes en un régimen de  $O_3$  limitado por  $COV$ s. Modificado de Monks et al. (2015).

## 1.2. Ozono troposférico y calidad del aire en Europa y España

En Europa, las emisiones de los principales precursores de O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub>, COVs, CO y CH<sub>4</sub>) disminuyeron entre 2000 y 2020 de forma significativa. Sin embargo, no se observaron tendencias similares en la mayoría de los indicadores de O<sub>3</sub> (EEA, 2022). Ello refleja la gran complejidad de la dinámica del O<sub>3</sub> troposférico, y por lo tanto, como se ha dicho, del diseño de medidas efectivas para reducirlo, ya que entran en juego múltiples factores como son: (I) la gran variedad de fuentes y tipos de precursores (algunos de origen biogénico); (II) el relativamente largo tiempo de residencia en la atmósfera del O<sub>3</sub> y de algunos de sus precursores, lo cual facilita su transporte a diferentes escalas espaciales (local/regional/hemisférica); (III) la posible acumulación bajo condiciones atmosféricas durante varios días; (IV) la no linealidad de las reacciones de COVs y NO<sub>x</sub> (por ejemplo, la reducción de uno de ellos puede suponer un aumento del O<sub>3</sub> generado según bajo qué condiciones); así como (V) las intrusiones de O<sub>3</sub> estratosférico; entre los más relevantes.

Debido a su naturaleza altamente oxidante, el O<sub>3</sub> produce efectos negativos sobre la salud humana, la vegetación y el medio construido. Los estudios epidemiológicos demuestran un impacto sobre la morbilidad y la mortalidad humanas con afectaciones en los aparatos respiratorio y cardiovascular (OMS, 2013). Además, provoca afectaciones tanto en exposiciones episódicas (altas concentraciones en periodos cortos de tiempo) como crónicas (niveles moderadamente altos a lo largo de periodos de tiempo prolongados). Por el momento, no se ha establecido un umbral de niveles de O<sub>3</sub> por debajo del cual no existe impacto negativo sobre la salud en la exposición a largo plazo (OMS, 2013).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece valores guía (OMS, 2021) equivalentes a niveles máximos recomendados de O<sub>3</sub> (100 µg m<sup>-3</sup> máxima diaria de las medias móviles octohorarias, MD8h). Las nuevas guías de la OMS proponen también que la media de las MD8h de los 6 meses del año con niveles más elevados no supere 60 µg m<sup>-3</sup>.

Por otro lado, el O<sub>3</sub> está incluido en el conjunto de contaminantes atmosféricos regulados por la legislación en gran parte del mundo. En Europa la Directiva 2008/50/CE (CE, 2008), *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, establece valores límite para un conjunto de contaminantes, y valores objetivo y objetivos a largo plazo para el O<sub>3</sub> en particular (ver Tabla 1.1). Esta directiva ha sido transpuesta a la legislación española en el Real Decreto 102/2011, *relativo a la mejora de la calidad del aire*.

El 26 de octubre de 2022 la Dirección General de Medio Ambiente de la CE publicó la propuesta para la revisión de las Directivas de Calidad del Aire de Europa, y en ella siguen figurando los el O<sub>3</sub> (Tabla 1.1) con valores objetivo (no límite) pero se propone reducir la media trienal del número de superaciones anuales del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup> MD8h de 25 (Directiva en vigor) a 18 (propuesta). Además, propone rebajar el valor objetivo a largo plazo de 120 a 100 µg m<sup>-3</sup> MD8h, con un máximo de tres superaciones diarias anuales. Estos cambios van a traducirse en un mayor incumplimiento de los valores de O<sub>3</sub> de protección a la salud en los años venideros.

Además de estos valores objetivos de protección a la salud humana, se usa para evaluar la calidad del aire respecto a O<sub>3</sub> el SOMO35 (Sum of Ozone Daily Maxima Above 35 ppb) para evaluar los impactos de calidad del aire en salud para niveles medios-altos de O<sub>3</sub> (Tabla 1.1).

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2022), un 12% de la población urbana europea estuvo expuesta a niveles superiores al valor objetivo de O<sub>3</sub> para protección a la salud en 2020. Considerando los valores guía de la OMS, el porcentaje asciende al 95%.

**Tabla 1.1.** Resumen de valores objetivo y umbrales definidos en la legislación para la protección a la salud humana. <sup>1</sup>Concentración de 120 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> que no deberá superarse más de 25 días por año civil de promedio en un período de 3 años, equivalente al percentil 93.2 de los MD8h de todos los días en un año. <sup>2</sup>Concentración de 120 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> que no deberá superarse más de 1 día por año civil. <sup>3</sup>No superar. <sup>4</sup>Media de cinco años. <sup>5</sup>Concentración de 120 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> que no deberá superarse más de 18 días por año civil de promedio en un período de 3 años. <sup>6</sup>Concentración de 100 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> que no deberá superarse más de 3 días por año civil.

objetivos para la protección de la salud humana	periodo promediado	concentración O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	concentración O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) <sup>++</sup>
valor objetivo (VO)*	máxima diaria de las medias móviles octo-horarias (8h) – MD8h	120 <sup>1</sup>	120 <sup>5</sup>
valor objetivo a largo plazo (VOLP)*		120 <sup>2</sup>	100 <sup>6</sup>
valor objetivo (VO)**		100 <sup>3</sup>	
umbral de información (UI)*	1h	180	180
umbral de alerta (UA)*	1h	240	240

otros objetivos para protección	Concentración x tiempo O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> h o día)
AOT40 vegetación <sup>*,++4</sup>	18000 µg m <sup>-3</sup> h
AOT40 cultivos <sup>4</sup> (desde 2020) <sup>*,++</sup>	6000 µg m <sup>-3</sup> h
AOT40 bosques <sup>***</sup>	10000 µg m <sup>-3</sup> h
SOMO35 <sup>****</sup>	6000 µg m <sup>-3</sup> día

2008/50/EC\*, OMS\*\*, UNECE\*\*\*, Ellingsen et al. (2008)\*\*\*\*, Borrador nueva Directiva Calidad Aire UE<sup>++</sup>

Además del impacto en la salud humana, el O<sub>3</sub> troposférico puede dañar cultivos, bosques y vegetación en general, perjudicando su crecimiento y afectando a la biodiversidad.

Para la protección de la vegetación y bosques se utiliza el parámetro AOT40 (, 8:00 to 20:00 CET) Cumulated Hourly Ozone Above 40 ppb During Daylight desde mayo a julio (vegetación), y abril a septiembre (bosques) (Tabla 1.1).

Según EEA (2020) en 2018 la superficie agrícola total en Europa y EU-28 alcanzó 2.430.470 km<sup>2</sup> y 1.997.169 km<sup>2</sup>, respectivamente. De esta un 45 y 40%, respectivamente, estuvo expuesta a niveles de O<sub>3</sub> superiores al valor AOT40 de la vegetación. Y el 95 y 96% por encima del valor objetivo a largo plazo a cumplir desde 2020 (Tabla 1.1). En cuanto a los objetivos UNECE para los bosques, la situación es también muy adversa, con un 86-87% de la superficie de bosques habiendo excedido el ATO40 para bosques.

Las regiones del sur y especialmente la cuenca mediterránea, son las zonas más expuestas a la contaminación por O<sub>3</sub> en Europa (Figura 1.4), donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación

(Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En España también observamos esta gradación, con las franjas septentrional, noroccidental y occidental presentando menos superaciones de los valores objetivo de protección a la salud de este contaminante que las zonas meridional, central y oriental (Figura 1.4, EEA, 2021), pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes. La Figura 1.4 muestra que, en 2020, por primera vez, no se superaron los valores objetivo de O<sub>3</sub> en la franja mediterránea peninsular, y que factores meteorológicos y reducción de emisiones de precursores en junio-julio (cuando se producen principalmente las superaciones en esta región), como la reducción de un 20% de los vehículos urbanos en casi todas las ciudades, pero ausencia de cruceros y circulación aeroportuaria muy reducida. Ello muestra que hay un margen de actuación para la mejora de O<sub>3</sub> en España, pero también que la persistencia de las superaciones en Madrid, Extremadura y Andalucía muestra lo complejo que es el problema. En 2021, los informes de MITECO muestran que la situación fue similar a la de 2020 (con reducción de vehículos de tan solo un 7%, pero manteniendo la reducción total de cruceros y un tráfico aeroportuario muy bajo).

La Figura 1.5 (modificada de Massagué et al., 2023) muestra que en España también existe una gradación de O<sub>3</sub> debida a contrastes climáticos, con los sectores Noroeste (NW) y norte de la Península Ibérica registrando los valores más bajos para todos los parámetros de O<sub>3</sub> presentados en la citada figura (media abril-septiembre, SOMO35, percentil 98 de las concentraciones máximas diarias octohorarias, o MD8h, superaciones diarias del valor MD8h de protección a la salud, AOT40 y superaciones horarias del umbral de información a la población).

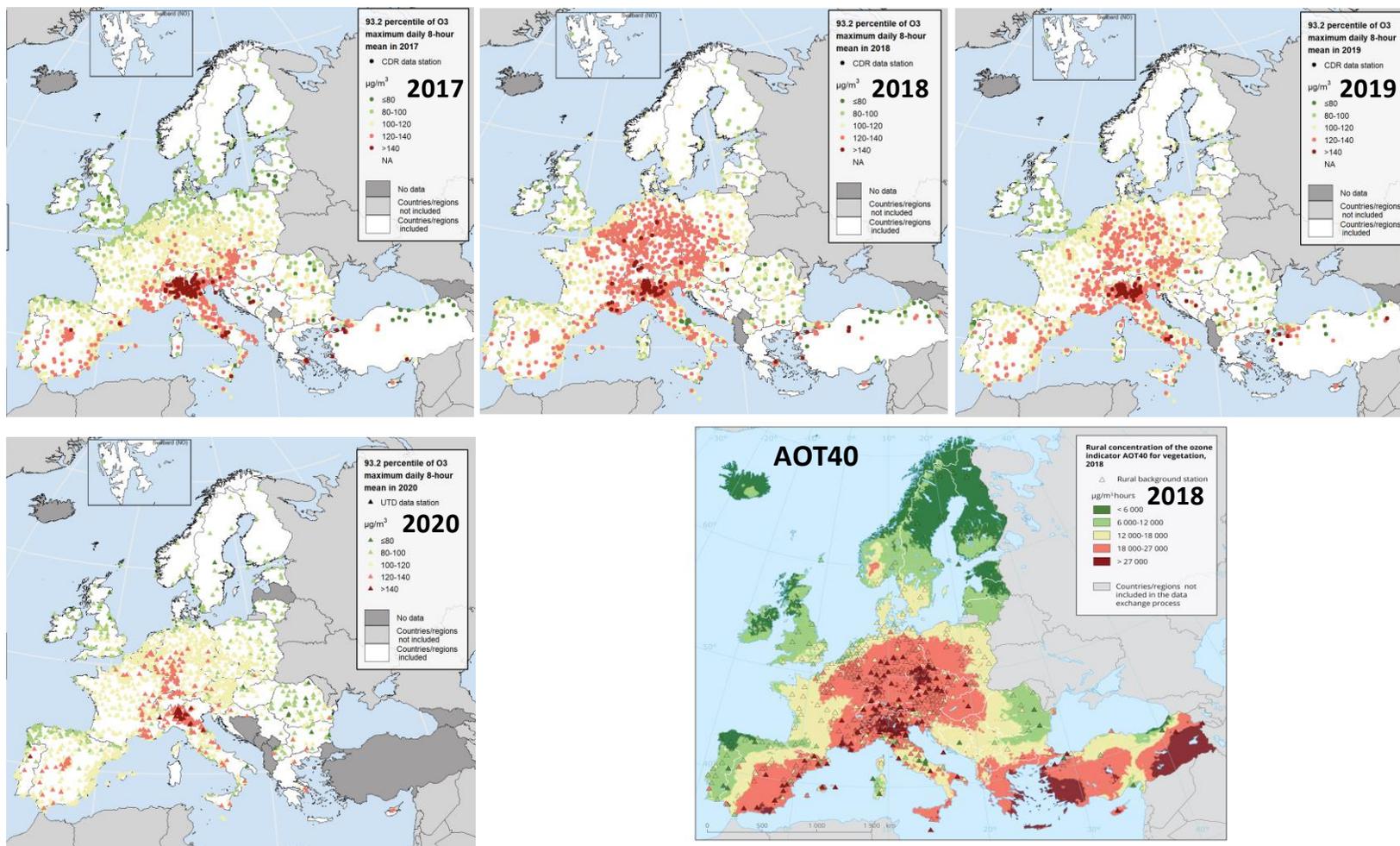
Se observa también en la Figura 1.5 que la media de O<sub>3</sub> entre abril y septiembre tiene máximos repartidos a través de toda la Península Ibérica excepto en los sectores NW y Norte (N), en la gran mayoría de casos se trata de estaciones de fondo regional o remotas (FR-REM) situadas en altura, de manera que la baja titración y ozonólisis de COVs nocturna en estaciones ubicadas en altura (nocturnamente fuera de la capa de mezcla) respecto al consumo nocturno de O<sub>3</sub> por estos dos procesos en estaciones de ambientes más contaminados y de baja altitud, explica en gran parte la mayor concentración media de los emplazamientos en altura. Ello no implica que los máximos diurnos se alcancen en emplazamientos diversos de las zonas referidas con anterioridad, con episodios más intensos de contaminación, que además, y como muestra la misma figura registran los valores más altos de exposición humana (SOMO35).

Sin embargo, los niveles superiores a 150 µg m<sup>-3</sup> como percentil 98 (P98) de las MD8h se registran exclusivamente en la cuenca de Madrid y el eje Vic-Barcelona, así como ocurre para registros >9 superaciones por año del umbral de información de 180 µg m<sup>-3</sup> horario. Para ambos parámetros en un segundo grupo destaca la cuenca del Guadalquivir, Extremadura, algunos puntos interiores de la Comunidad Valenciana, otras zonas de Cataluña y estaciones específicas de Castilla y León (CyL)-Navarra, y de Castilla La Mancha (CLM), en el caso del P98 de los MD8h, con 138-150 µg m<sup>-3</sup>, y la cuenca de Puertollano para el umbral de información, 5-9 superaciones por año.

Por otra parte, las superaciones del umbral de protección a la salud (25 superaciones anuales del valor 120 µg m<sup>-3</sup> de los MD8h) se registran en la cuenca de Madrid y áreas próximas a esta de CyL, interior de la Comunidad Valenciana y Cataluña, Extremadura y CLM, cuenca del Guadalquivir, así como algunos próximos a la frontera norte de Portugal y a CyL-Navarra.

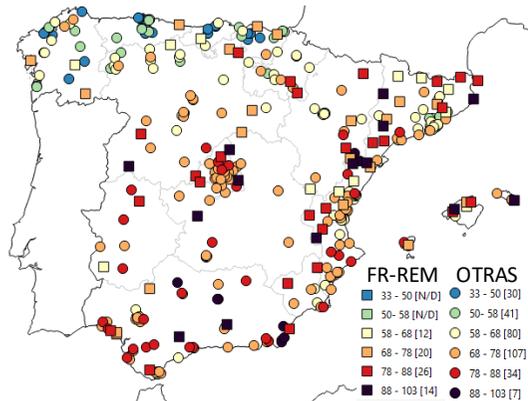
Así pues, los episodios más agudos de contaminación, como apuntaban Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2023), claramente se registran en la cuenca de Madrid y el norte de Barcelona, seguidos a cierta distancia por la cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la Comunidad Valenciana y norte de Tarragona, y regiones colindantes con las dos primeras zonas y con en norte de Portugal. Estos estudios muestran que en las emisiones locales de precursores de  $O_3$  en la Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, contribuyen marcadamente en la generación de episodios de  $O_3$  en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la Comunidad Valenciana y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el  $O_3$  formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o de otras CCAA; y esta contribución genera máximos de  $O_3$  bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros).

Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de  $O_3$ , zonas colindantes a ellas y al norte de Portugal como el oeste y sur de CyL, norte de CLM, Extremadura, y cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto más diluido y registrar episodios de  $O_3$ , pero de un grado muy inferior a las citadas anteriormente.

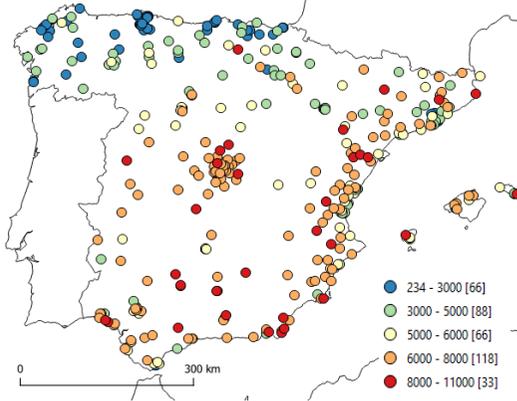


**Figura 1.4.** Concentraciones de  $O_3$  observadas en Europa en el periodo 2017-2020: Mapas del percentil 93.2 de las medias móviles 8h máximas diarias, lo que representa el 26º valor en series completas (EEA, 2021b). Inferior derecha: Valores de ATO40 de protección a la vegetación para 2018. Los valores naranja equivalen a superaciones del valor objetivo de la directiva. (EEA, 2020).

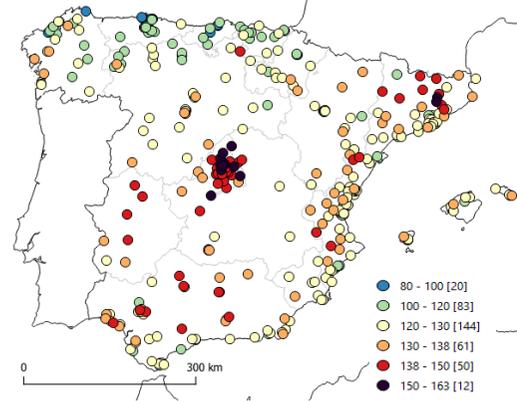
Media O<sub>3</sub> Abr-Sep (μg m<sup>-3</sup>)



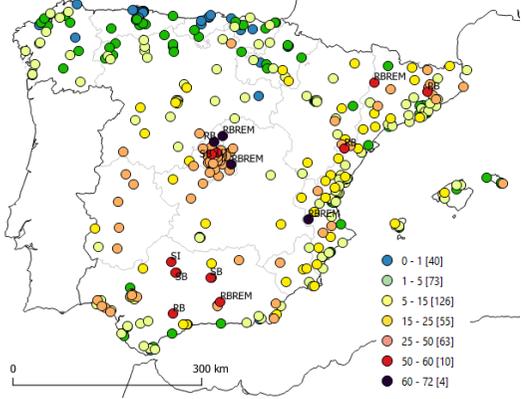
SOMO35 (μg m<sup>-3</sup> día)



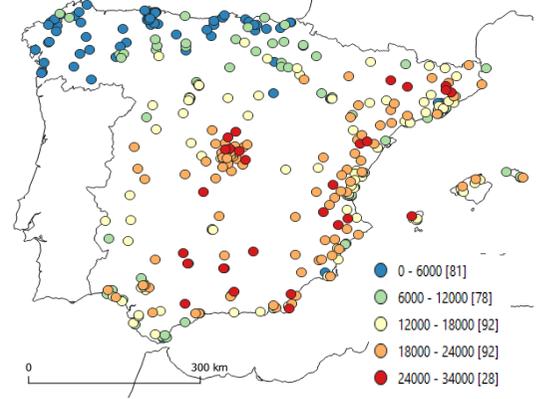
P98 MD8h (μg m<sup>-3</sup>)



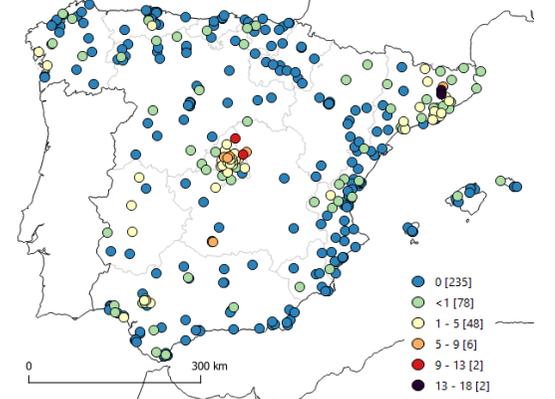
> 120 μg m<sup>-3</sup> MD8h año<sup>-1</sup>



AOT40 VEG (μg m<sup>-3</sup> h)



> 180 μg m<sup>-3</sup> (h año<sup>-1</sup>)



**Figura 1.5.** Concentraciones medias de abril a septiembre de O<sub>3</sub> (μg m<sup>-3</sup>), valores SOMO35 (μg m<sup>-3</sup> día), AOT40 (μg m<sup>-3</sup> h), percentil 98 de los MD8h, número de días por año con >120 μg m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub> MD8h, y concentraciones de O<sub>3</sub> (μg m<sup>-3</sup>) del percentil 98 de los MD8h. Modificado de Massagué et al. (2023). FR-REM, estaciones de fondo regional y remotas; OTRAS, resto de tipo de estaciones de calidad del aire.

## 2. OBJETIVOS

Los resultados de los estudios realizados muestran que el incumplimiento de valores guía de O<sub>3</sub> de protección a la salud de la OMS es generalizado en toda España, y que incluso en el periodo del confinamiento de la pandemia del COVID-19 se superó en determinadas zonas. Esto último muestra que es poco probable que este valor se pueda cumplir en España a medio plazo, incluso aplicando medidas drásticas de reducción de precursores.

Sin embargo, los episodios más agudos registrados en las cuencas más problemáticas están claramente localizados y asociados a zonas con altas emisiones de precursores locales y regionales, y es sobre éstas en las que un Plan Nacional de Ozono ha de actuar para tratar de reducir estos episodios más agudos. Al mismo tiempo estas reducciones, y como se ha demostrado en estudios sobre efecto de reducción de emisiones asociadas al COVID-19, las zonas receptoras limítrofes se verán beneficiadas por tales reducciones de precursores (Querol et al., 2021). Así pues, para conseguir reducir los niveles de O<sub>3</sub> en zonas con menores niveles de O<sub>3</sub>, y por supuesto también en las que presentan problemas más agudos, las medidas a implementar no deben ser solo locales y regionales sino, mayoritariamente de tipo estatal, europeo y global (ámbito United Nations Economic Commission for Europe /UNECE), ya que las mayores contribuciones al O<sub>3</sub> en estas zonas se producen desde fuera de su jurisdicción. En las cuencas con problemas más agudos, los aportes de O<sub>3</sub> no solo son regionales/locales, sino que se sobreponen sobre las importantes contribuciones externas a la cuenca, y contribuyen decisivamente al incumplimiento normativo.

Dada la complejidad de la formación de O<sub>3</sub> y del desarrollo de episodios de contaminación, y por tanto de las estrategias a desarrollar para reducir los niveles de contaminación de este contaminante secundario, el MITECO encargó al CSIC, BSC, CEAM, UPV/EHU e ITC/UJI, con la colaboración de UHU y UNIZAR el desarrollo de las bases científicas para la elaboración del Plan Nacional de O<sub>3</sub>. Estas bases pretenden ofrecer información científica sobre los siguientes aspectos y actuaciones (A) clave:

A1. Estudio de tendencias de concentraciones de O<sub>3</sub> y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITECO/AEMET en el período 2008-2020 (CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI). Con estudios que incluyen:

A1.1. Estado actual sobre niveles de O<sub>3</sub> en España para 2015-2019 y tendencias 2008-2019 para evaluar el comportamiento de este contaminante en la última década (**INFORME ANEXO A1.1**).

A1.2. Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> durante el período de confinamiento por la COVID-19 y años posteriores para entender mejor el comportamiento del O<sub>3</sub> frente a la reducción de emisiones de algunos precursores (**INFORME ANEXO A1.2**).

A2. Identificación de especies de COVs con altas contribuciones al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) para su reducción de emisiones.

A2.1. Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de COVs en los estudios llevados hasta el momento por el equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de Barcelona-Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León y Castellón-Interior mediante dosimetría pasiva y análisis por GC-MS (CSIC-CEAM-BSC-UNIZAR-UHU-ITC/UJI). Estos estudios incluyen el cálculo del PMFO para los COVs analizados en aire ambiente. (**INFORME ANEXO A2.1**)

- A2.2. Estudio sobre la determinación del PMFO a partir de los datos del inventario de emisión de especies de COVS, a nivel de comunidad autónoma y estatal (BSC) **(INFORME ANEXO A2.2)**.
- A.2.3. Comparación de los resultados de PMFOs de las campañas de medición con los obtenidos del inventario de emisión y elaboración de listas priorizadas de COVs con mayor contribución al PMFO en diferentes cuencas y CCAA estudiadas para su inclusión en el Plan de O<sub>3</sub> **(INFORME ANEXO A2.3)**.
- A3. Realización de campañas de mediciones aerotransportadas y en superficie de parámetros clave en el desarrollo de episodios de contaminación de O<sub>3</sub> e integración de los resultados obtenidos relativos a la fenomenología de episodios de contaminación de O<sub>3</sub> en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Barcelona-Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, Puertollano, Castellón-Interior y País Vasco (CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI) **(INFORME ANEXO A3)**.
- A4. Mejora de las herramientas de modelización de O<sub>3</sub> en base a la mejora de inventario e información de emisiones y de la reproducibilidad de parámetros meteorológicos clave durante los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> (BSC-ITC/UJI-UPV/EHU-CEAM).
- A5. Modelización de episodios de O<sub>3</sub>. 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 diferentes CCAA (BSC-UPV/EHU).
- A6. Análisis de contribución de fuentes a los niveles de O<sub>3</sub>. Cálculo de la contribución de O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> nacional (BSC) **(INFORME ANEXO A4)**.
- A7. Cuantificación del impacto del confinamiento por la COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de O<sub>3</sub> a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial (BSC).
- A8. Modelización de escenarios concretos para evaluar el efecto de posibles medidas sobre los niveles de O<sub>3</sub> en España: i) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 (*'business as usual'*); ii) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 en el caso que se hubieran aplicado las medidas y actuaciones previstas en otros planes y estrategias españolas; y iii) Modelización de niveles de O<sub>3</sub> en junio-julio-agosto (JJA) 2019 en el caso de que además de (ii) se aplicaran medidas específicas del Plan Nacional de O<sub>3</sub> (BSC). **(INFORME ANEXO A4)**.
- A9. Redacción informe de síntesis sobre bases científicas del Plan O<sub>3</sub>: Informe preliminar 2022 (todas las partes, PRESENTE INFORME).**
- A10. Redacción informe de síntesis sobre bases científicas del Plan O<sub>3</sub>: Informe final (todas las partes).

### **3. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS NORMATIVOS, VARIACIONES ESPACIALES Y TEMPORALES**

En este apartado se sintetiza los resultados obtenidos en cuanto al estudio de tendencias de concentraciones de O<sub>3</sub> y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITECO/AEMET en el período 2008-2020. Los trabajos se han realizado con la participación de CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI, con estudios que incluyen:

Se ha realizado y entregado un primer informe sobre la diagnosis de la contaminación de O<sub>3</sub> en España para el periodo 2015-2019 y de tendencias para el periodo 2008-2019; con el fin de analizar el comportamiento de este contaminante en la última década y acotar espacialmente el problema (**INFORME ANEXO A1.1**).

Además, se ha elaborado y entregado un segundo informe sobre el análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> durante primavera-verano de 2020 y 2021 afectado en bajo grado por restricciones del confinamiento de la pandemia para entender mejor el comportamiento del O<sub>3</sub> frente a la reducción de emisiones de algunos precursores (**INFORME ANEXO A1.2**).

En los siguientes apartados de este capítulo se sintetizan los resultados de ambas actuaciones e informes, los cuales se adjuntan como anexos al presente.

#### **3.1. Diagnóstico de la contaminación actual de O<sub>3</sub> en España y tendencias en la última década**

Este estudio proporciona una evaluación actualizada de la distribución espacial y de las tendencias en España para 8 métricas de ozono troposférico (O<sub>3</sub>) relevantes para la exposición humana y de los ecosistemas y para la implementación de políticas de O<sub>3</sub>, cubriendo un amplio rango de la distribución de las concentraciones de O<sub>3</sub>, junto con los precursores de O<sub>3</sub> relevantes, utilizando observaciones a nivel superficial, imágenes de satélite y datos de inventarios de emisiones.

A la hora de evaluar las estrategias de control de emisiones, pueden extraerse conclusiones diferentes en función de las métricas específicas utilizadas. Por lo tanto, es necesario considerar las métricas de O<sub>3</sub> en toda la distribución de O<sub>3</sub> en lugar de centrarse únicamente en los niveles medios, como por ejemplo concentraciones medias/medianas (Lefohn et al., 2017). De esta manera, los niveles moderados de O<sub>3</sub> se evalúan mediante promedios anuales y estacionales de concentración de O<sub>3</sub> (O3A y O3AS), los niveles medios y altos de O<sub>3</sub> asociados a la exposición humana, mediante SOMO35 y EU120, la exposición de los ecosistemas, mediante AOT40 (para cultivos y bosques, AOT40veg y AOT40for) y, por último, los niveles pico de O<sub>3</sub>, mediante las métricas 4MD8h e UI180. Los principales precursores de O<sub>3</sub> se evaluaron mediante las concentraciones estacionales de NO y NO<sub>2</sub> en superficie, mediciones de NO<sub>2</sub> de fondo (de columna troposférica) por satélite (OMI-NO2) y también datos anuales de inventarios de emisión nacionales de NO<sub>x</sub>, COVs, CO y CH<sub>4</sub>.

El análisis principal se basa en las mediciones de O<sub>3</sub> de las 364 estaciones de control de la calidad del aire con monitor de O<sub>3</sub> disponibles en España. A diferencia de muchos estudios anteriores sobre el O<sub>3</sub> que sólo utilizaban estaciones de fondo (rurales y/o suburbanas) para evitar los posibles efectos de las emisiones locales, aquí consideramos todos los tipos de estaciones disponibles según el tipo de zona (rural, suburbana) y el entorno (tráfico, industrial y de fondo),

incrementando el número de estaciones disponibles. Este enfoque aporta nueva información útil que de otro modo no se consideraría, y también incluye estaciones que representan una fracción mayor de la población a la exposición al O<sub>3</sub>. A continuación, se resumen los resultados más importantes de este estudio.

### 3.1.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O<sub>3</sub> y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O<sub>3</sub>

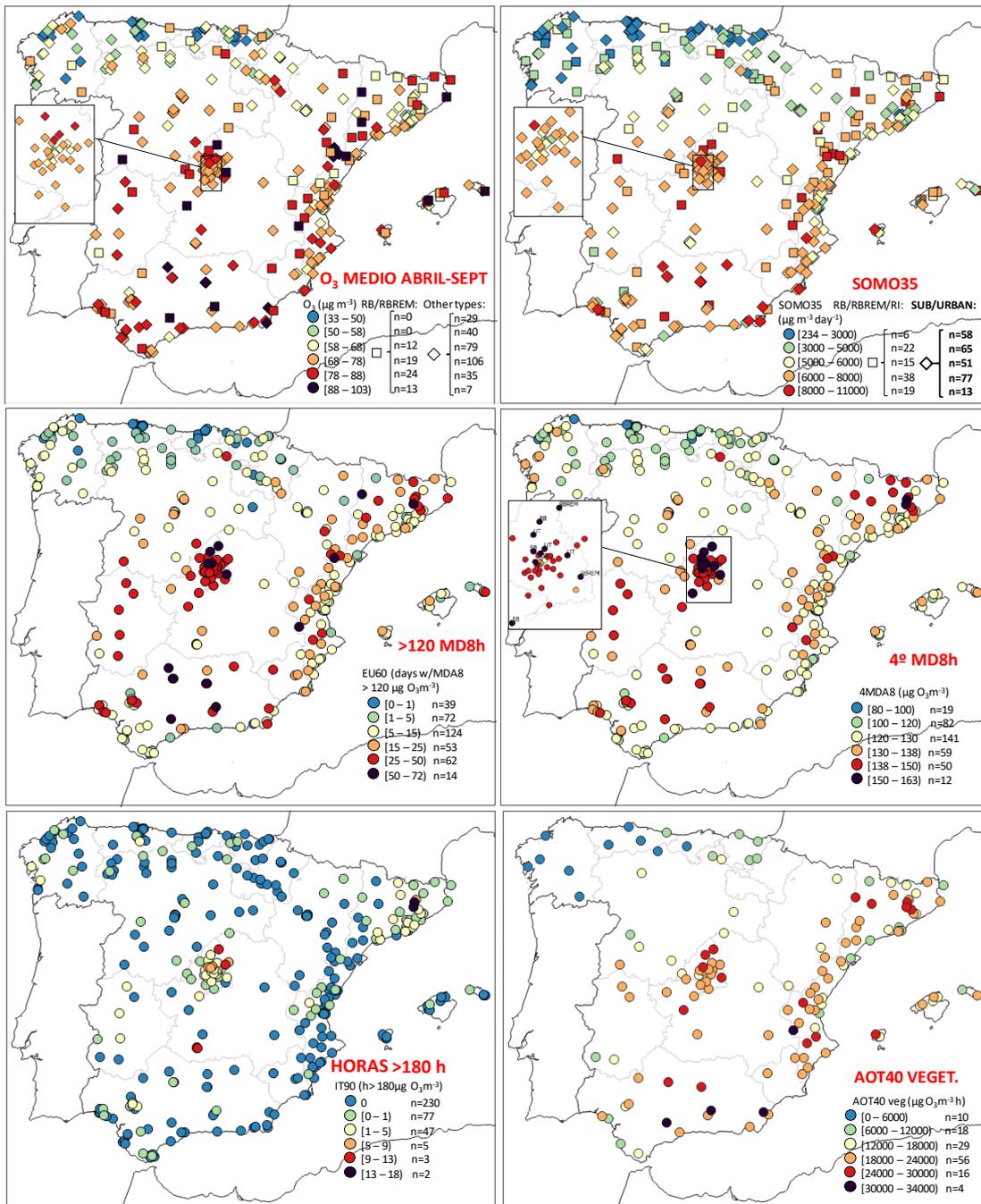
La Figura 3.1 muestra que la variación espacial actual de las métricas de O<sub>3</sub> que se centra en los niveles moderados y altos de O<sub>3</sub>, sigue un claro gradiente climático creciente de la costa Cantábrica a la Mediterránea. A medida que las métricas se focalizan en los valores más altos de la distribución de O<sub>3</sub>, este gradiente tiende a atenuarse en favor de las regiones con *hotspots* que tienen una formación de O<sub>3</sub> local/regional relevante.

Los valores más altos de la media anual (O3A) y de abril-septiembre (O3AS) se registran especialmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid además de en zonas cercanas al Mediterráneo y también en estaciones no rurales de Andalucía. Los valores máximos se observan en estaciones situadas en altura.

En el caso del parámetro que representa la exposición de la población (SOMO35), el 45% de las estaciones españolas superan el nivel crítico y están situadas principalmente en las regiones del centro y sur españolas y zonas sur del Mediterráneo (Figura 3.1). En este sentido, el 39% de las estaciones urbanas y suburbanas (representativas de zonas pobladas) superan el nivel crítico, y la mayoría de ellas se sitúan en Madrid y alrededores. La evaluación de las superaciones anuales del valor de protección a la población (superaciones de 120 µg m<sup>-3</sup> como MD8h) (EU120). muestra que el Objetivo Europeo a Largo Plazo se supera sistemáticamente en España (89% de las estaciones), y el equivalente del Valor Objetivo, en más del 20% de las estaciones, sobre todo en estaciones situadas en/alrededor de Madrid, y en menor medida, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y C. Valenciana (Figura 3.1.). Los *hotspots* de EU120 se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones de fondo regional. Además, se encontraron estaciones urbanas con niveles muy altos de EU120 sólo en el interior del Valle del Guadalquivir (Andalucía) y en/alrededor de Madrid.

El Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50% y el 93% de las estaciones rurales y suburbanas de fondo, y los valores más altos se registran sobre todo en Andalucía, seguido de Cataluña, C. Valenciana y Madrid (Figura 3.1). El objetivo para la protección de los bosques (AOT40for) sigue un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente (95% de las estaciones) en todo el país.

Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de O<sub>3</sub> (4º valor más elevado de las MD8hs o 4MD8h y umbral horario de información o UI180) se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas), norte de Barcelona, y localmente en unas pocas estaciones de la zona industrial de Puertollano, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de O<sub>3</sub> en esta zona (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Valores actuales (2015-2019) de varios parámetros de O<sub>3</sub>: Concentración media de O<sub>3</sub> desde abril a septiembre ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), SOMO35 ( $\mu\text{g m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ ); superaciones anuales del valor objetivo de protección a la salud de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  como valor MD8h (superaciones año<sup>-1</sup>), cuarto valor superior de los valores MD8h ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), superaciones del umbral de información horario de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  (horas año<sup>-1</sup>) y valores AOT40 de protección a la vegetación ( $\mu\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ).

### 3.1.2. Tendencias de O<sub>3</sub> 2008-2019

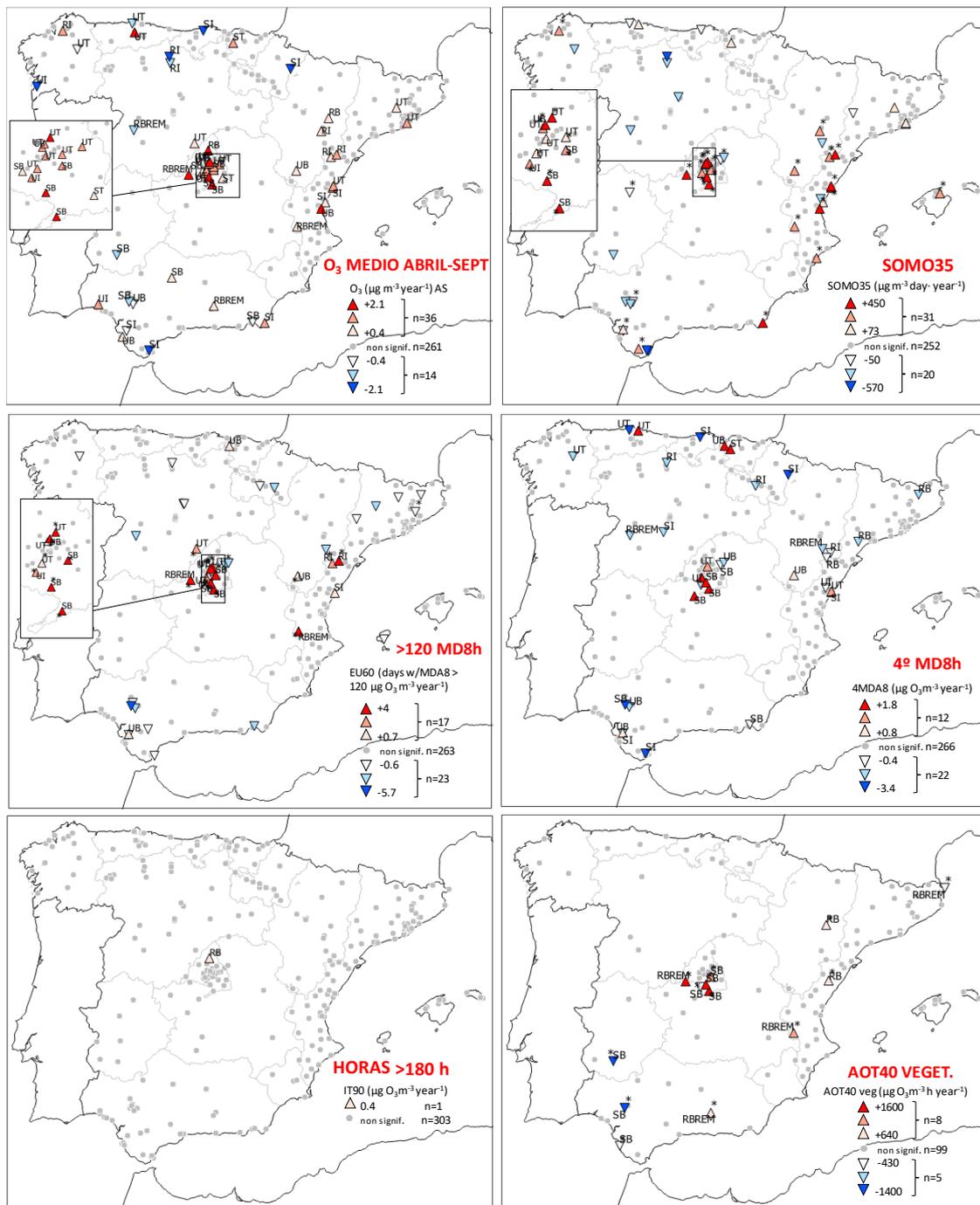
La mayoría de las estaciones de este estudio no registran tendencias estadísticamente significativas independientemente de la métrica de O<sub>3</sub> considerada (Figura 3.2). Sin embargo, se han detectado varias tendencias en múltiples zonas, sobre todo en las regiones con problemas de incumplimiento normativo de niveles de O<sub>3</sub>. A medida que se consideran métricas de O<sub>3</sub> que

se focalizan en las partes más altas de la distribución de O<sub>3</sub> (desde la media anual u O3A y media de abril-septiembre u O3AS, hasta el cuarto valor superior de las MD8h o 4MD8h y superaciones del umbral de información 180 o UI180), el número de tendencias detectadas tiende a disminuir y, además, la proporción de tendencias decrecientes aumenta con respecto a las crecientes; lo cual produce un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O<sub>3</sub>.

Los resultados evidencian tendencias de O<sub>3</sub> diferenciadas para las principales regiones *hotspot* de O<sub>3</sub>, siendo la cuenca de Madrid (mayor ciudad española) la zona que registra la mayor parte de las tendencias crecientes de O<sub>3</sub> para todas las métricas y en muchos casos con las mayores tasas de incremento. Por el contrario, en la zona del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (segunda en importancia a nivel nacional) los niveles de O<sub>3</sub> no registran en general tendencias, aparte del leve aumento en la ciudad de las métricas de O<sub>3</sub> en las concentraciones moderadas de O<sub>3</sub> (O3A, O3AS), probablemente debido a la reducción de titración debido a los fuertes descensos de NO. La Comunidad Valenciana (Valencia es la tercera ciudad más grande de España) registró un patrón de variación mixto, en el que O3A y O3AS aumentaron en general, SOMO35 y superaciones del valor MD8h de protección a la salud (120 µg m<sup>-3</sup>) aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y 4MD8h disminuyó en el interior y aumentó en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad del país que registró tendencias decrecientes generalizadas en todas las métricas de O<sub>3</sub> en el periodo 2008-2019.

Estas tendencias diferenciadas de O<sub>3</sub> en las regiones con mayor grado de incumplimiento normativo de los niveles de O<sub>3</sub> se atribuyen a las diferencias en los descensos de NO<sub>x</sub> en entornos generalmente con regímenes COV-limitados típicos de las zonas urbanas, (donde disminuciones de NO<sub>x</sub>, pueden conllevar aumentos de O<sub>3</sub>). Los descensos de los niveles de NO<sub>2</sub> columnar observado por satélite (OMI-NO<sub>2</sub>) fueron pronunciados en Madrid, donde las contribuciones del tráfico rodado a las emisiones de NO<sub>x</sub> son significativamente más relevantes que en Barcelona y Valencia, donde el transporte marítimo, la generación de energía y las emisiones industriales tienen una mayor contribución. Según los inventarios, el descenso de las emisiones del tráfico rodado fue mucho más intenso que el de los demás sectores, y también los descensos de NO<sub>x</sub> fueron mayores en Madrid, lo cual podría en parte explicar el mayor aumento de O<sub>3</sub> en esta zona. Las tendencias decrecientes de O<sub>3</sub> en Sevilla son probablemente el resultado de una tendencia decreciente de NO<sub>x</sub> en un régimen de formación de O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub>-limitado (circunstancia única en España en una ciudad grande), causado por las constantes contribuciones de COVs del área petroquímica de Huelva, situada a barlovento. Además, las diferencias en las emisiones de COVs, NO<sub>x</sub>, CO y CH<sub>4</sub> de la agricultura y la gestión de residuos (difíciles de contabilizar) entre estas regiones podrían haber contribuido a impulsar tendencias de O<sub>3</sub> diferentes.

De acuerdo con los resultados anteriores, resulta evidente que deberían llevarse a cabo estudios de modelización especialmente en las regiones con mayores incumplimientos normativos (pero también en el resto), para identificar medidas políticas eficaces para reducir los niveles de O<sub>3</sub>. El marco de modelización debería ser capaz de reproducir la formación regional/local de O<sub>3</sub> utilizando una modelización de alta resolución e inventarios de emisiones, y tener en cuenta las contribuciones regionales, transfronterizas, hemisféricas y estratosféricas del O<sub>3</sub>.



**Figura 3.2.** Tendencias interanuales (2008-2019) para varios parámetros de O<sub>3</sub>: Concentración media de O<sub>3</sub> durante abril a septiembre ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), SOMO35 ( $\mu\text{g m}^{-3}\text{ día}^{-1}$ ); superaciones anuales del valor objetivo de protección a la salud de  $120\ \mu\text{g m}^{-3}$  como valor MD8h (superaciones año<sup>-1</sup>), cuarto valor superior de los valores MD8h ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), superaciones del umbral de información horario de  $180\ \mu\text{g m}^{-3}$  (horas año<sup>-1</sup>) y valores AOT40 de protección a la vegetación ( $\mu\text{g m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ ). Los círculos grises indican que la tendencia no es estadísticamente significativa, mientras que las coloreadas son estadísticamente significativas ( $p \leq 0,05$ ), y para ellas se indica cuantitativamente la pendiente incremental (rojo) o decremental (azul) en unidades por año.

### 3.1.3. Consideraciones relevantes en cuanto a mediciones en superficie de O<sub>3</sub> troposférico

La clasificación de las estaciones que se utiliza normalmente para los contaminantes primarios puede no ser apropiada para la evaluación de O<sub>3</sub>, ya que, por ejemplo, en las estaciones de tráfico urbano a sotavento de los penachos de contaminación urbana de Madrid se registran concentraciones de O<sub>3</sub> muy elevadas, no por el entorno de tráfico, sino por el O<sub>3</sub> del “final de cola del penacho” o *end-of-the-tail-of-the-plume*, (Millán et al. 2000).

Varias estaciones clasificadas como de fondo regional (algunas pertenecientes a la red EMEP) que registran tendencias no son necesariamente representativas de los niveles de fondo regional, porque las tendencias en estos casos están causadas por las de las masas de aire contaminado transportadas regionalmente a la cuenca atmosférica hacia estas estaciones.

En Barcelona, un mayor número de tendencias decrecientes y las mayores intensidades de disminución del NO<sub>2</sub> a nivel superficial en comparación con Madrid, pero el comportamiento opuesto en la variación de OMI-NO<sub>2</sub>, indican que estas estaciones están muy influenciadas por el tráfico local y probablemente no son las más apropiadas para monitorizar el NO<sub>2</sub> relevante para el O<sub>3</sub>.

Algunas estaciones en España deberían actualizar su clasificación ya que las fuentes de emisión cercanas que las definían han cambiado o desaparecido, como por ejemplo algunas estaciones del noreste como Morella, Coratxar o La Cerollera, que registran concentraciones de O<sub>3</sub> muy elevadas, y están clasificadas como rurales industriales debido a una importante central térmica cercana (Andorra) que ya no está en operación.

### **3.2. Respuesta de las concentraciones de O<sub>3</sub> a las reducciones de emisiones de precursores en primavera-verano 2020**

Se realizó el análisis de series temporales de niveles de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> (como precursor de éste) para el periodo de 01/01/2020 a 31/07/2020, cubriendo el periodo prepandemia del COVID-19 y dos fases pandémicas, pero con especial interés en la última de ellas, el periodo de relajamiento. Este periodo incluye el periodo anual con mayores niveles de O<sub>3</sub> (junio y julio) y el tráfico urbano en muchas ciudades se redujo aún en alrededor de -15 a -30%. Éste es un periodo de máxima fotoquímica y por tanto de elevado potencial de formación de O<sub>3</sub>, que en 2020 fue coincidente con una reducción de emisiones, principalmente por reducción del tráfico. El periodo de confinamiento, aunque con elevada reducción de tráfico urbano (alrededor del -65%) ocurrió en periodos del año con típicamente baja fotoquímica, cuando en zonas urbanas la variación de O<sub>3</sub> se ve más afectada por el consumo por titración con NO, que por generación local/regional. En España, raramente se superan los niveles guía de la OMS en marzo-abril.

Así pues, en vías de evaluar la potencial reducción de O<sub>3</sub> debido a reducciones de emisiones de sus precursores hemos aplicado herramientas estadísticas de ‘*Machine Learning*’ para entrenar los modelos estadísticos en cuanto a deducir los niveles de los dos contaminantes en base a una serie de parámetros meteorológicos para el periodo 2017-2019. Luego estos modelos obtenidos para cada estación y contaminante se han aplicado a las series de parámetros meteorológicas de 2020 y se han obtenido los niveles de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> que se hubieran registrado en el periodo de estudio en el caso de haberse producido las emisiones normales para el periodo 2017-2019, con la meteorología de 2020. A estos niveles se les refiere como niveles BaU (*‘business as usual’*) y la diferencia de éstos respecto a los medidos en cada estación refleja la disminución o el

incremento (para O<sub>3</sub> en algunos casos) de los niveles de ambos contaminantes debidos a la reducción de emisiones producidas durante el confinamiento y el relajamiento, sin influencia de la meteorología ocurrida en 2020. Los resultados detallados se encuentran descritos en un informe anexo a este documento (**INFORME ANEXO A1.2**)

Los resultados de O<sub>3</sub> están sujetos a una mayor incertidumbre que los de otros contaminantes debido a la dependencia fotoquímica del O<sub>3</sub>, los escenarios meteorológicos específicos y complejos que favorecen los episodios de O<sub>3</sub> en el Mediterráneo (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001; Millán, 2014; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019, entre otros), y la marcada variabilidad interanual. Sin embargo, los resultados sugieren una disminución, leve pero registrada en una proporción relevante de las zonas estudiadas, de la MD8h de O<sub>3</sub>, que fue más pronunciada en el este peninsular. Sin embargo, el valor guía de la OMS de 100 µg m<sup>-3</sup> para el MD8h todavía se superó, incluso cuando la movilidad se redujo en aproximadamente un -65 y un -15 a -20% durante los períodos de confinamiento y relajamiento, respectivamente. Esto ocurrió típicamente en áreas receptoras en centro y sur peninsular y en algunas áreas urbanas.

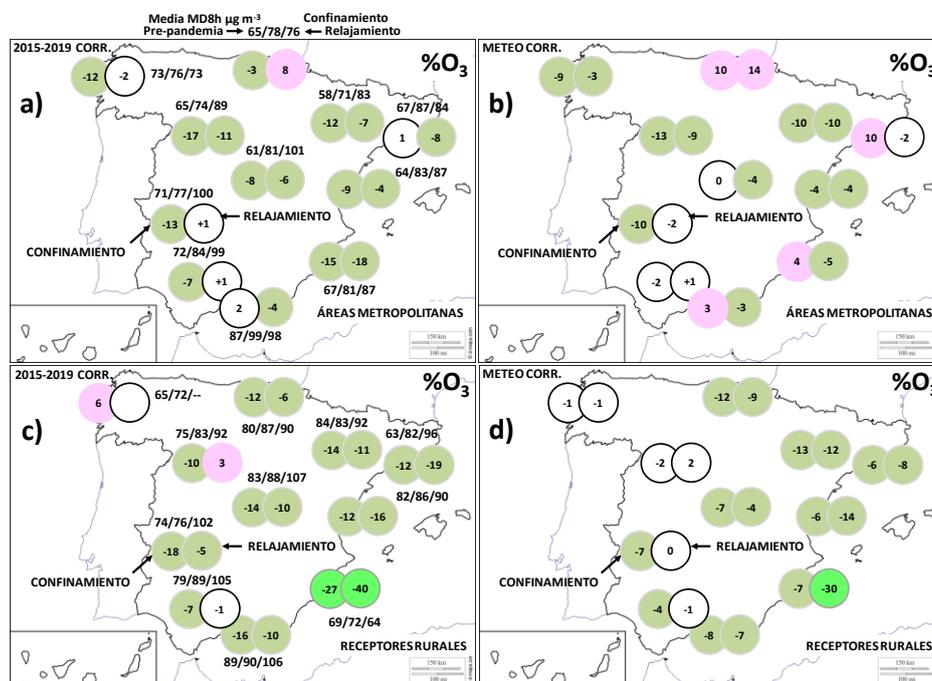
Las reducciones de las MD8h de O<sub>3</sub> en áreas metropolitana no siguieron un patrón geográfico claro, incluso en algunas ciudades se observaron incrementos o variaciones casi nulas (Figura 3.3). Estas diferencias pueden atribuirse a diferentes entornos limitantes de COVs o NO<sub>x</sub> o diferencias entre la bajada del consumo de O<sub>3</sub> por titración con NO o por ozonólisis de COVs y en la menor formación de O<sub>3</sub> por reducción de precursores (Monks et al., 2015). Ya se han evidenciado aumentos en el O<sub>3</sub> dentro de las áreas urbanas durante el confinamiento del COVID-19 en otros lugares (por ejemplo, China, + 36%; Europa, + 17%; Sicard et al., 2020), incluso después de eliminar el efecto de la meteorología (Zhao et al., 2020). Sin embargo, nuestros resultados no son directamente comparables con los resultados de Sicard et al. (2020). En particular, Sicard et al. (2020) observaron un aumento en las medias diarias, que incluyen períodos nocturnos que se ven muy afectados por la titración y la ozonólisis (y, por lo tanto, no pueden compararse directamente con nuestros datos (usando MD8h)). Además, a diferencia de esos estudios centrados en marzo-mayo, nuestros resultados incluyen datos del mes de julio, cuando la mayoría de la Península Ibérica experimenta la máxima frecuencia e intensidad de episodios de O<sub>3</sub> (Querol et al., 2016).

En verano, cuando ocurren la mayoría de los episodios agudos de O<sub>3</sub>, tanto la reducción de las emisiones de NO asociadas con las restricciones de tráfico del confinamiento COVID-19, como la formación de O<sub>3</sub> limitada por COVs podrían haber generado una anomalía neta positiva de O<sub>3</sub> en varias áreas metropolitanas (Figura 3.3). En cualquier caso, los aumentos y las disminuciones débiles son más frecuentes en entornos urbanos y de tráfico. En entornos urbanos y en la fase de relajamiento se registraron descensos de la MD8h O<sub>3</sub> respecto a los valores BaU de -4 a -9% en cinco ciudades (Madrid, Murcia, Valencia, Valladolid y Zaragoza), cambios poco relevantes en otras cinco ciudades (A Coruña, Badajoz Barcelona, Málaga y Sevilla, con -3 a +1%) y un marcado incremento en Bilbao (+14%) (Figura 3.3). Por tanto, la respuesta del O<sub>3</sub> a la disminución de emisiones de precursores en entornos urbanos fue desigual, pero con efectos de reducción ligera en el 50% de las ciudades estudiadas. Sin embargo, en lo referente a las zonas receptoras, se evidenció un claro y generalizado descenso de los niveles de O<sub>3</sub> en la mitad oriental de la Península, con siete zonas receptoras mostrando descenso entre -4 y -14% (Barcelona, Bilbao, Madrid, Málaga, Valencia y Zaragoza, además de -30% en Murcia) y cambios muy poco significativos en A Coruña, Valladolid y Sevilla (-1 a +2%) (Figura 3.3). Así el mayor potencial de reducción la MD8h O<sub>3</sub> se obtiene para las zonas receptoras (menos habitadas) y para la zona

centro y mediterránea, donde una mayor proporción del O<sub>3</sub> (más elevado, además) es formado local/regionalmente, con respecto a la mitad occidental peninsular.

Las anomalías positivas de la MD8h O<sub>3</sub> que ocurren con la reducción de precursores en áreas urbanas con poblaciones más grandes son problemáticas porque los efectos en la salud son mucho más importantes, ya que afectan a más personas. Por lo tanto, para los efectos netos de los cambios de O<sub>3</sub> en los resultados de salud, también se deben considerar las poblaciones afectadas.

Así pues, los resultados de este análisis muestran evidencias de que los valores de la MD8h O<sub>3</sub> en zonas receptoras de las plumas de contaminación metropolitanas durante la estación de O<sub>3</sub> han podido disminuir en el sector oriental peninsular, debido a la reducción de emisiones de precursores locales/regionales en las citadas áreas, y que por tanto puede haber un margen de mejora con medidas regionales y locales. Este margen es muy diferente para diferentes zonas y debe ser analizado en detalle en las diferentes cuencas atmosféricas. Indicando que las zonas mediterráneas y centrales (con mayor frecuencia e intensidad de episodios de contaminación) tienen un mayor potencial. En zonas urbanas se ha registrado una ligera disminución en nueve de las once ciudades, incrementos muy ligeros en una (Sevilla) y un marcado incremento en solamente una ciudad con niveles de O<sub>3</sub> relativamente bajos (Bilbao). La reducción media de la fase de relajamiento en zonas urbanas alcanzó -4% (excluyendo Bilbao) para reducciones de tráfico urbano de -15 a -30% que se tradujeron en reducciones de los niveles de NO<sub>2</sub> en proporciones similares. En los entornos receptores de O<sub>3</sub> se redujeron los valores de las MD8h en un -9% como media para las zonas de la mitad oriental peninsular (siete de las once zonas estudiadas, incluyendo Madrid), excluyendo Murcia (-30%) y no hubo cambios apreciables (+0.5%) en las cuatro zonas de la mitad oriental.



**Figura 3.3.** a) En círculos: cambio porcentual promedio de O<sub>3</sub> 8hDM en áreas metropolitanas en comparación con los promedios del periodo 2015-2019; por encima o por debajo de los círculos: concentraciones promedio (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durante los periodos de pre-pandemia / confinamiento / relajamiento. b) Ídem, pero los círculos indican reducciones respecto a niveles O<sub>3</sub> 8hDM BaU calculados. c) Ídem, pero los círculos indican, para las áreas receptoras, las reducciones con respecto a los promedios del periodo 2015-2019. d) Ídem, pero los círculos indican reducciones de los niveles O<sub>3</sub> 8hDM BaU calculados.

Por tanto, se concluye que, teniendo en cuenta que las incertidumbres de los métodos utilizados pueden ser elevadas, parece haber un potencial de reducción de los niveles MD8h de O<sub>3</sub> en el sector central y oriental peninsular (con niveles de O<sub>3</sub> superiores, y aportes locales/regionales claros) con medidas regionales/locales de reducción de emisión de precursores en junio-julio (plena estación de O<sub>3</sub>), mientras que en el sector occidental (donde la formación de O<sub>3</sub> local/regional es menos relevante comparado con el oriental) el potencial es menor. En zonas urbanas se registra una reducción bastante inferior, pero patente en nueve de las once ciudades.

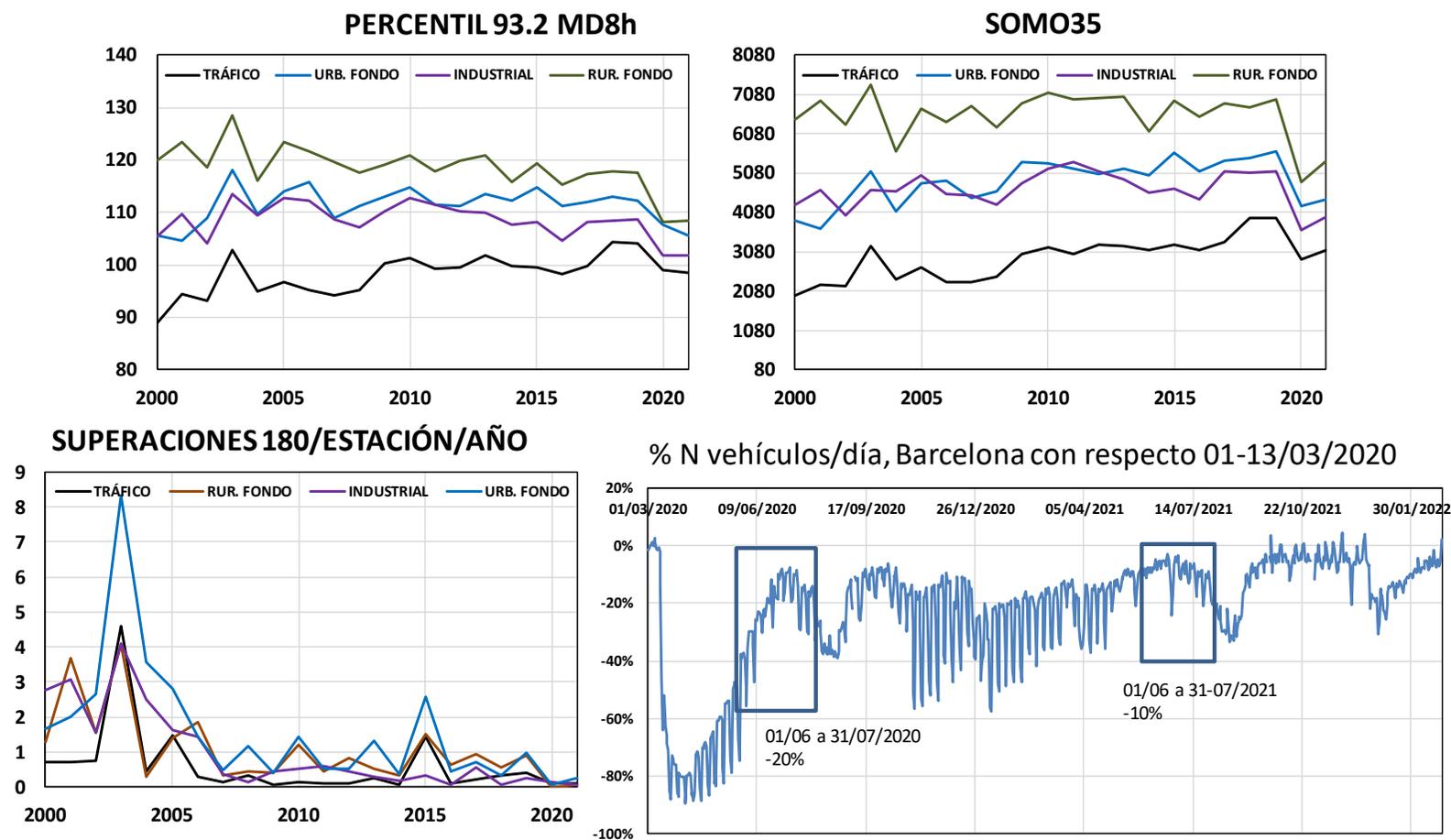
Estos resultados han sido revisados científicamente mediante la publicación de los mismos en una revista científica con evaluación por pares (Querol et al., 2021).

### **3.3. Tendencias de O<sub>3</sub> 2020-2021 comparadas con 2008-2019**

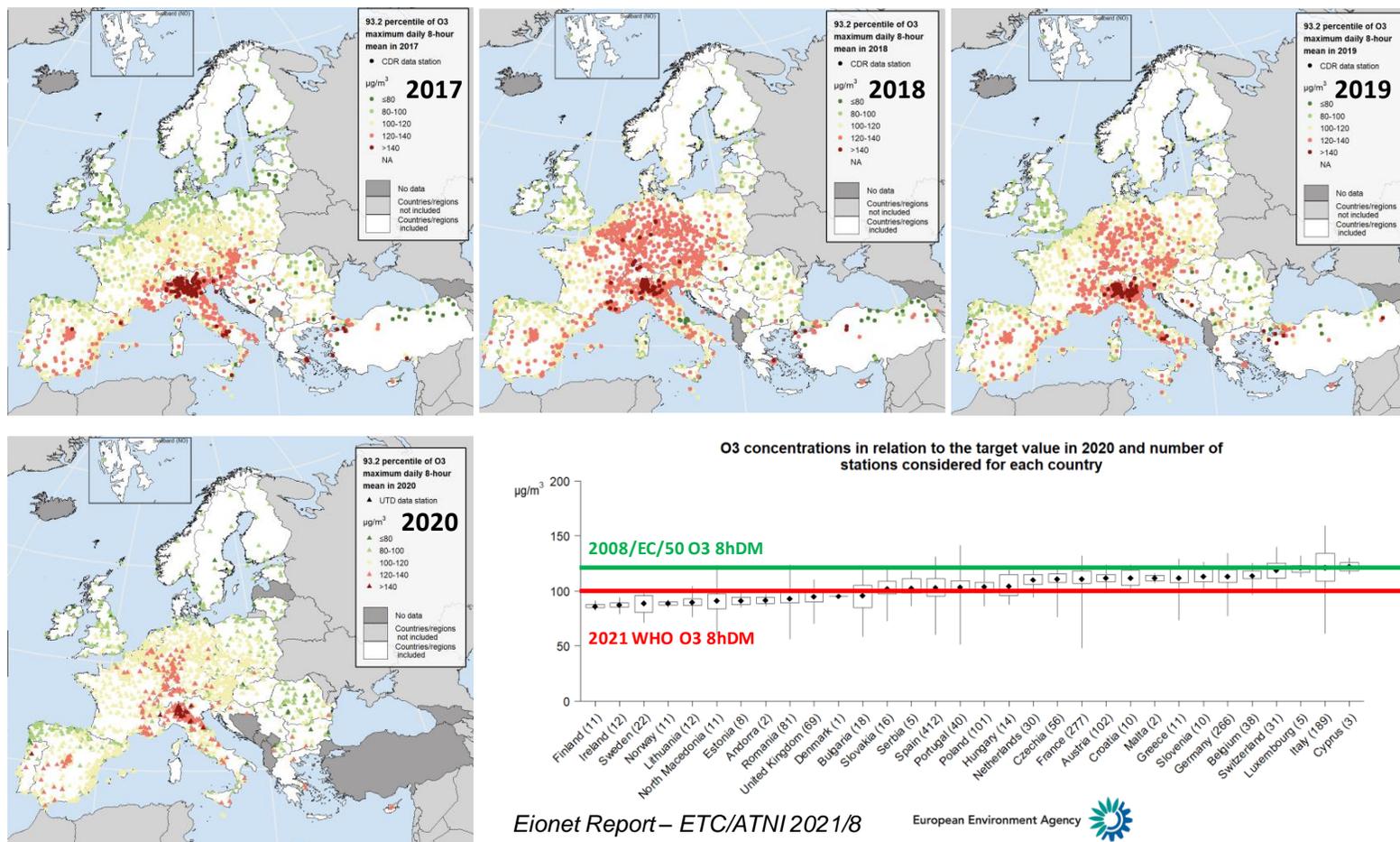
Aunque en verano de 2020 se habían desactivado los confinamientos a la población asociados al COVID-19, el tráfico urbano en once ciudades españolas todavía era del orden de un -17 a -25% más bajo de lo habitual (Querol et al., 2021; ver datos tráfico en Barcelona ciudad a modo de ejemplo en Figura 3.4). En ese periodo los niveles de O<sub>3</sub> fueron relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos) probablemente debido a la reducción de las emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris). De hecho, en 2020, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el valor guía de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O<sub>3</sub>, que no se superó el valor objetivo de protección a la salud de la Directiva (Figura 3.5), lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O<sub>3</sub> para cumplir con los valores legislados.

En 2021, la situación del O<sub>3</sub> continuó con una marcada mejora respecto a 2015-2019, de manera que la media del percentil 93.2 de los valores MD8h para las estaciones de fondo urbano alcanzó 111-112, 98 y 96  $\mu\text{g m}^{-3}$  en 2017-2019, 2020 y 2021, en el fondo rural estos mismos niveles fueron 117-118, 98 y 98  $\mu\text{g m}^{-3}$  para el mismo periodo y años (Figura 3.4). Reducciones igualmente, o incluso más, marcadas se registraron para SOMO35 y las superaciones del umbral de información (Figura 3.4). La reducción de tráfico urbano en junio-julio 2021 en Barcelona (a modo de ejemplo de ciudades españolas) se mantuvo aún sobre -10% respecto a lo habitual (Figura 3.4). Esta bajada constante tanto en 2020 y 2021 puede indicar que no se debe solo a la reducción del tráfico rodado (diferente entre 2020 y 2021) sino que otras reducciones de emisiones de precursores reducidas igualmente en 2021 que en 2020 podrían contribuir a esta reducción marcada de O<sub>3</sub>. Dado que las emisiones industriales y de generación eléctrica no se vieron tan marcadamente reducidas, podrían deberse a la reducción de emisiones de precursores (como NO<sub>x</sub>) del tráfico aéreo y marítimo (especialmente de cruceros, que se redujeron drásticamente en ambos años). Ello ayudaría también a explicar la marcada reducción de O<sub>3</sub> en las áreas mediterráneas peninsulares en 2020 y 2021. También hay que considerar que una posible meteorología favorable haya podido contribuir a reducir el O<sub>3</sub>, sin embargo, en 2000-2019, con años con meteorología similar, estos niveles tan bajos no se alcanzaron nunca.

Los resultados indican que con la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo de 2021 (no tan drásticas como en 2020) se redujeron muy marcadamente los niveles de O<sub>3</sub> respecto a 2015-2019. Futuros estudios de modelización identificarán los sectores responsables.



**Figura 3.4.** Tendencia interanual 2000-2021 de los valores medios del percentil 93.2 de las MD8h de O<sub>3</sub>, SOMO35 y superaciones del umbral de información por estación y año para medio para estaciones de tráfico, fondo urbano, industriales y fondo regional de España, mostrando un claro descenso relativo en 2020 y 2021. La figura inferior derecha muestra el porcentaje de número diario de vehículos circulantes en la ciudad comparado con la media 01-13/03/2020, evidenciando descensos relevantes en junio-julio 2020 y 2021.



<https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-8-2021-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2020-using-validated-and-up-to-date-data>

**Figura 3.5.** Mapas de valores del percentil 93.2 de las MD8h de O<sub>3</sub> para Europa de diferentes informes anuales de la Agencia Europea de Medio Ambiente, y valores de los países europeos para 2020. Obsérvese que no se llegó a superar el valor de 120 µg m<sup>-3</sup> como dicho percentil (valor objetivo de protección a la salud) en la mitad este de la Península Ibérica, ni en su tercio N, situación no alcanzada en años anteriores.

#### 4. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) OBJETIVO

En el presente capítulo se integran los informes de las campañas de mediciones de COVs con dosímetros pasivos en los meses de julio 2019, 2020, 2021 y 2022 realizadas en cinco zonas de interés por registrar episodios de O<sub>3</sub> elevados; a saber, Comunidad de Madrid 2021 y 2022, Barcelona-Vic 2019 y 2022, valle del Guadalquivir 2019 y 2021, Castilla y León 2020, Castellón-Interior 2020 y 2021, Aragón 2022, País Vasco 2022, La Rioja 2022 y Navarra 2022. A partir de los datos medios de concentración de cada COV en cada campaña se ha obtenido su potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO), multiplicando ésta por su valor de *Maximal Incremental Reactivity* (MIR) específico (Venecek et al., 2018). Los resultados de las diferentes campañas se describen y discuten detalladamente en el **INFORME ANEXO A2.1**, adjunto al presente documento.

Por otro lado, se ha obtenido el cálculo del PMFO en base a los inventarios de emisiones de cada COV por comunidad autónoma. Se ha calculado el PMFO, multiplicando los valores de emisión por el MIR (trabajo detallado en el **INFORME ANEXO A2.2**).

Una vez obtenida una lista priorizada del porcentaje de contribución al PMFO total, para cada zona y tipo de cálculo de PMFO, se ha obtenido una lista priorizada de COVs de especial interés en vías a la reducción de emisiones de precursores de O<sub>3</sub>, para cada una de las cinco zonas estudiadas. Finalmente se obtiene una lista de COVs priorizada por altas contribuciones al PMFO tomando en cuenta las cinco listas combinadas para su uso a nivel nacional. Como se ha indicado anteriormente y en los informes sobre COVs del CSIC y BSC al MITECO, los COVs pueden tener origen tanto natural (biogénico) como antrópico, y es evidente que el Plan Nacional de O<sub>3</sub> solamente puede actuar sobre las emisiones antrópicas. Sin embargo, es necesario también conocer las concentraciones de COVs biogénicos con alto PMFO en una región para poder modelizar la generación de O<sub>3</sub>.

Por otra parte, los COVs contienen tanto especies hidrogenadas o hidrocarburos (HCOVs), como oxigenadas (OCOVs). Mientras las primeras, son de origen primario (emitidas directamente a la atmósfera como tales), las segundas pueden presentar una gran proporción de fracción secundaria (generada en la atmósfera a partir de otros COVs por procesos de oxidación). Los inventarios de emisión solamente contemplan los volúmenes de emisión de COVs primarios, y no los secundarios.

Así pues, la mayoría de los COVs oxigenados (OCOVs, sobre todo aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, los dos primeros grupos con especies con muy elevados valores MIR) pueden presentar un origen secundario mayoritario. A modo de ejemplo la oxidación del tolueno (HCOV primario) mediante el radical hidroxilo (OH) genera radicales orgánicos (que son precursores de O<sub>3</sub>) y los aldehídos metilglioxal/glioxal y butendial (Wu et al., 2018). La del biogénico  $\alpha$ -pineno (HCOV biogénico) da lugar a pinonaldehído, acetona, formaldehído, ácido fórmico y nitratos (Peeters et al., 2001). Hay que considerar que tanto el tolueno y el  $\alpha$ -pineno pueden oxidarse también por O<sub>3</sub>. Esas reacciones de ozonólisis generan rápidamente radicales OH, que a su vez reaccionan rápidamente con ambos COVs y generan los mismos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos citados en cada caso. Tolueno y  $\alpha$ -pineno tienen ambos un MIR de 4.02 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV. Su oxidación con OH da lugar a radicales orgánicos que generan O<sub>3</sub> al interactuar con NO, pero además generan aldehídos y cetonas, muchos de ellos con un MIR muy superior o similar al de

los HCOVs originales, como 11.2, 8.8, 7.6 y 4.0 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV para metilglioxal, glioxal, formaldehído y pinonaldehído, respectivamente (Venecek et al., 2018).

Por todo lo expuesto las mediciones de OCOVs en aire ambiente en las campañas contienen, tanto contribuciones de COVs primarios como secundarios, mientras que los inventarios de emisión solo primarios. Además, las mediciones en aire ambiente se realizaron en el mes de julio, reflejando las concentraciones de HCOVs y OCOVs del periodo de máxima formación de O<sub>3</sub>.

Las mediciones de COVs en aire ambiente son muy complejas y costosas por lo que su existencia es muy reducida, y restringida a algunas especies concretas reguladas por la legislación o bien a algunas estaciones EMEP o de investigación en donde se generan datos al respecto.

Por otro lado, los perfiles de emisión de COVs de los diferentes sectores incluidos en los inventarios de emisión se limitan a un número limitado de especies de COVs, y no en todos los casos contienen las que pueden presentar mayores PMFO. Además, muchos de estos perfiles fueron obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EEUU, y probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.

#### **4.1. Potencial máximo de formación (PMFO) de O<sub>3</sub> en base a las mediciones de COVs en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021**

La Figura 4.1 muestra de forma gráfica la cobertura geográfica de las campañas de mediciones, así como la localización de los puntos de medida. Las localizaciones exactas, las concentraciones de COVs obtenidas y los PMFOs de cada COV por campaña, se pueden consultar en los informes entregados al respecto a MITECO.

Los niveles medios (11 a 16 días según campaña) de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> se analizaron utilizando tubos difusivos (*Gradko International Limited*). Las concentraciones de HCOVs y OCOVs fueron medidas utilizando cartuchos adsorbentes instalados en cuerpos difusivos (*Radiello* RAD165 + RAD1201 y RAD145 + RAD1202, respectivamente). Los muestreos se realizaron cubriendo los siguientes periodos con los emplazamientos señalados (Figura 4.1):

- Guadalquivir 2019 (GU19): de 27 de junio a 12 de julio de 2019, 21 emplazamientos entre Huelva y Úbeda.
- Guadalquivir 2021 (GU21): de 28 de junio a 14 de julio de 2021, 14 emplazamientos entre Huelva y Villanueva del Arzobispo.
- Barcelona-Vic 2019 y 2022 (b19 y B22): de 3 a 17 de julio de 2019, y de 1 al 18 de julio 2022, 16 emplazamientos (8 en 2022) entre Barcelona y Sant Pere de Torelló.
- Porto-Castilla y León 2020 (CyL20): de 13 a 25 de julio 2020, 18 emplazamientos entre Porto y Sepúlveda.
- Castellón-Interior 2020 y 2021 (CS20 y CS 2021): de 14 a 24 de julio 2020 y de 28 de junio a 14 de julio 2021, 19 emplazamientos entre Benicàssim y Vilafranca-Cirat.
- Madrid 2021 (M21): de 28 de junio a 14 de julio 2021, 13 emplazamientos entre El Atazar y San Pablo de los montes, y Segovia y Orusco de Tajuña.
- Zaragoza 2022 (Z22): de 1 al 18 de julio de 2022, 8 emplazamientos en la provincia, incluyendo la ciudad.
- Huesca 2022 (HU22): de 1 al 18 de julio de 2022, 3 emplazamientos en la provincia.

- Teruel 2022 (TE22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la provincia.
- Bilbao (BI22): del 1 al 18 de julio de 2022, 5 emplazamientos desde las proximidades de Petronor hasta el límite con Álava.
- Álava 2022 (VI22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la provincia.
- La Rioja (LR22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional.
- Navarra (N22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la zona sur.
- Interior de Valencia (V22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en el interior de la provincia.
- Tarragona e interior (T22): del 1 al 18 de julio de 2022, 3 emplazamientos desde las proximidades de la refinería hacia el interior de la provincia.
- Lleida (LL2): del 1 al 18 de julio de 2022 1 emplazamiento en Alcarràs.

Los dosímetros se instalaron y retiraron en las mismas mañanas del día inicial y final mediante diferentes equipos de trabajo operando simultáneamente.

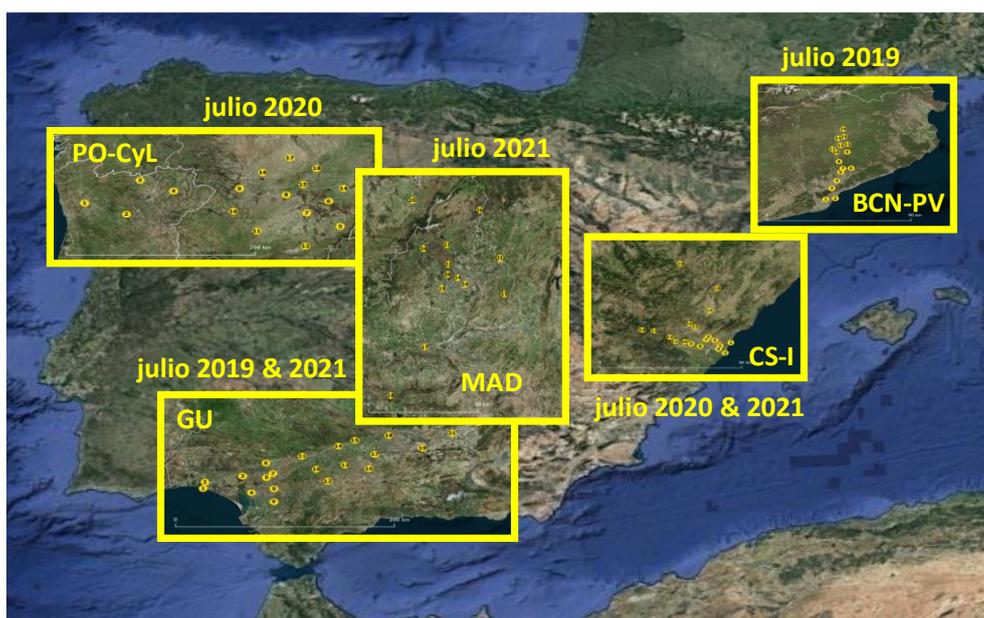
Una vez recogidos se enviaron al Centro de Estudios del Mediterráneo (CEAM) y tras realizar la desorción, los niveles de COVs se analizaron mediante Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).

Mediante el uso de dosímetros de COVs y análisis por GC-MS, se midieron las concentraciones de 116 COVs. Con el objetivo de que todas las campañas fueran comparables entre ellas, se consideraron los COVs que presentan concentraciones superiores al límite de detección en al menos uno de todos los emplazamientos muestreados. Se seleccionaron 108 compuestos, de los cuales 49 son HCOVs y 59 OCOVs. Los COVs m,p-xileno y estireno se descartaron en la campaña de Guadalquivir 2021, Madrid 2021 y Castilla y León 2020 por problemas varios. El muestreo y análisis con dosímetros pasivos y GC-MS es de coste relativamente bajo si se compara con el de las mediciones de un equipo GC-MS o PTR-MS transportado a la zona de estudio, o bien el uso de sistemas activos (bombas y trampas) para muestreo.

Hay que tener en cuenta las siguientes limitaciones del método de muestreo y medida utilizado:

- El método de dosimetría pasiva de COVs es un método indicativo y no presenta la precisión y exactitud de los métodos de referencia utilizados en calidad del aire. Así pues, dan concentraciones orientativas con baja precisión.
- El método utilizado no permite determinar las concentraciones de COVs <C5. No se pueden analizar con este método COVs relevantes para la formación de O<sub>3</sub>, como isopreno, eteno, propeno, buteno o etanol correctamente ya que es un compuesto demasiado volátil para ser adsorbido por los dosímetros; tales como eteno, propeno, buteno, penteno).
- El carácter pasivo de las muestras permite realizar una zonificación de los contaminantes, pero no tiene la resolución temporal necesaria para determinar procesos concretos y puntuales de contaminación ya que el tiempo de exposición es de 5 a 15 días.
- El muestreo pasivo por difusión se puede ver afectado por elevadas velocidades del viento y por elevadas humedades continuadas en el tiempo.

- Se determinan gran cantidad de COVs, pero no todos ellos se calibran con su standard, sino con un isómero o semejante, bien por falta del standard o por falta de existencia en botellas de calibración.
- Los factores de difusión Q (que tienen en cuenta tanto la difusión, como otros parámetros) no están determinados para todas las especies ni para todos los rangos de tiempos de exposición (5 o 15 días). En caso de no estar determinado experimentalmente, se ha utilizado el factor Q del compuesto estructuralmente más similar de los que sí tenían valor de Q experimental. En el caso de las cetonas, para las cuales no hay ningún valor de Q de referencia, se ha optado por realizar un promedio entre los aldehídos semejantes.



**Figura 4.1.** Superior: Zonas donde se realizaron las campañas de muestreo y análisis de  $O_3$ ,  $NO_2$  y COVs en julio de 2019, 2020 y 2021. Inferior: Ídem julio 2022.

#### 4.1.1. Potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) de los COVs analizados en las campañas de julio 2019-2021

Carter (1999, 2009, 2010) y Venecek et al. (2018) suministran valores de reactividad máxima de COVs (*MIR, Maximum Incremental Reactivity*) en gramos de O<sub>3</sub> formados por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs:

$$MIR_i = \frac{\Delta O_3}{\Delta COV_i}$$

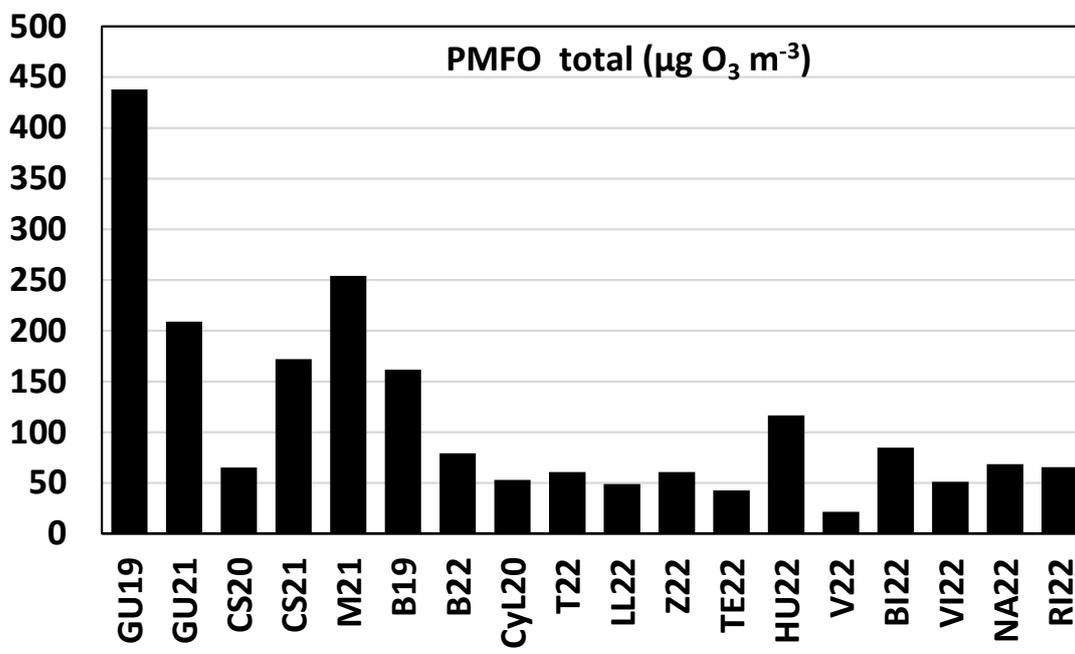
Se ha obtenido para cada COV su Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) resultante de multiplicar su concentración por su MIR. Así mismo se puede obtener el PMFO total sumando los PMFOs de los COVs analizados para cada emplazamiento de muestreo. Obviamente, este potencial de formación es máximo y no real, pues hay competencia entre los COVs y es altamente probable que no todos los compuestos alcancen un máximo de formación. Además, hay compuestos no analizados, como isopreno y algunos alcanos de bajo peso molecular que tienen alto potencial de formación y no los tenemos en cuenta. Además, debido a la fenomenología compleja de los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> en España, no existe una relación directa entre los COVs de una zona y los niveles de O<sub>3</sub> registrados simultáneamente. Así, si el O<sub>3</sub> se acumula en las cuencas atmosféricas mediterráneas por recirculación vertical de masas de aire (Millán et al., 1997, 2002, y Gangoiti et al., 2001, entre otros) y gran parte del O<sub>3</sub> en superficie proviene de la fumigación de estratos recirculados en altura cuando la capa de mezcla crece y los abate por convección, se da el caso con frecuencia de que el O<sub>3</sub> formado en otra zona y proveniente de estratos superiores, se mezcla en superficie con COVs emitidos localmente ese día por fuentes antrópicas y biogénicas. En todo caso, en estas situaciones la proporción de OCOVs (mayoritariamente secundarios de la ozonólisis de COVs primarios) incrementará por recirculación de masas de aire (mayor tiempo de reacción O<sub>3</sub>-COVs) y por los altos niveles de O<sub>3</sub> alcanzados. No obstante, nos da una idea de cuál es el potencial de formación de O<sub>3</sub> de una masa de aire, y cuales los grupos de COVs que contribuyen más a ello.

##### *4.1.1.1. Potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) total*

Las Tablas 4.1 a 4.3 y Figuras 4.2 a 4.5 resumen los resultados medios de los PMFOs obtenidos en cada campaña. Estos muestran que el PMFO total obtenido es extraordinariamente alto en GU19, alcanzando  $438 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media, con valores de  $399\text{-}873 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en los sectores de Huelva-Sevilla-Córdoba (HU-SE-CO), con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O<sub>3</sub>, y valores mucho más bajos en el sector Jaén (JA), con el PMFO próximo a  $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (Figuras 4.2 y 4.3).

En las campañas de M21, GU21, CS21 y B19 los valores alcanzados de PMFO fueron también muy elevados, pero marcadamente inferiores a los de GU19, con 254, 209, 172 y  $162 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , respectivamente. Los valores obtenidos para las ciudades de Madrid y Barcelona en 2021 y 2019, respectivamente, fueron de 355 y  $222 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , y alrededor de 180 en las ciudades de Sevilla (GU21) y Castellón (CS21). Finalmente, en las campañas CS20 y Cyl20 se obtuvieron los valores de PMFO más bajos, con 65 y  $53 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , excediendo los  $90\text{-}70 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en los sectores costeros de ambas campañas, donde se ubican complejos petroquímicos y ciudades (Castellón y Porto, con 137 y  $135 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , dentro de las ciudades).

En 2022 los valores de PMFO fueron marcadamente más bajos para B22 (79  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), T22 (61  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), LL22 (49  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Z22 (61  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), TE22 (42  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), BI22 (85  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), VI22(51  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), NA22 (68  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y RI22(66  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), con respecto a las campañas 2019-2021. Sin embargo, los valores de PMFO en HU22 alcanzaron 132  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , debido a los elevados valores registrados en Monzón (186  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Cabe resaltar que los niveles PMFO alrededor de las refinerías de Muskiz-Abanto-Zierbena y de Tarragona alcanzaron 113 y 75  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).



**Figura 4.2.** Comparación de los Valores de Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO) medios obtenidos para cada una de las siete campañas de medidas de COVs.

Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por  $\text{O}_3$ , dado que el PMFO refleja el  $\text{O}_3$  máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de  $\text{O}_3$  que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el GU19 con mayor PMFO que en B19, la advección atlántica de masas de aire con bajo  $\text{O}_3$  y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de  $\text{O}_3$  en el Guadalquivir, mientras que en el eje Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el sureste de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de  $\text{NO}_x$ , contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican solamente, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para  $\text{O}_3$ , como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de  $\text{O}_3$  con los COVs locales/regionales, que es muy inferior a la real.

**Tabla 4.1.** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV y campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JA, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior. ALC, alcanos; ALQ, alquenos; HAP, aromáticos; TER, terpenos; CET, cetonas; EST, ésteres; ALD, aldehídos; ACA, ácidos carboxílicos; SLX, siloxanos; OOH, alcoholes. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1}\text{COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Venecek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019.

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2019					2021					2020					2021				
					HU	SV	CO	JA	GU	HU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I
Total PMFO					526	604	532	108	438	241	164	171	249	209	90	64	55	36	65	184	197	158	102	172
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	20,50	21,25	15,83	1,21	<b>14,39</b>	0,55	1,07	0,84	0,54	<b>0,71</b>	1,34	1,30	0,64	0,65	<b>1,10</b>	1,67	1,79	1,59	0,33	<b>1,50</b>
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	15,09	7,19	6,06	1,21	<b>6,98</b>	0,20	1,15	1,57	0,84	<b>0,91</b>	0,64	0,76	0,43	0,24	<b>0,59</b>	0,40	0,61	0,45	0,07	<b>0,45</b>
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	7,72	10,31	12,10	1,28	<b>7,86</b>	0,54	0,47	0,33	0,46	<b>0,45</b>	0,12	0,11	0,10	0,09	<b>0,11</b>	1,79	1,44	0,69	0,03	<b>1,19</b>
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	8,03	11,14	5,95	0,84	<b>6,42</b>	3,84	0,93	0,47	1,10	<b>1,72</b>	0,05	0,02	0,02	0,02	<b>0,03</b>	0,29	0,22	0,09	1,33	<b>0,40</b>
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	3,79	3,34	2,28	0,25	<b>2,34</b>	0,11	0,11	0,08	0,24	<b>0,13</b>	0,11	0,07	0,07	0,04	<b>0,08</b>	0,15	0,16	0,11	0,06	<b>0,14</b>
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	4,44	3,91	3,63	0,41	<b>3,03</b>	1,57	1,06	0,68	0,54	<b>0,98</b>	0,24	0,32	0,16	0,15	<b>0,25</b>	0,71	0,97	0,63	0,99	<b>0,85</b>
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	5,30	6,80	3,55	0,45	<b>3,96</b>	3,12	0,51	0,30	0,64	<b>1,29</b>	0,10	0,05	0,03	0,04	<b>0,05</b>	0,74	0,42	0,23	0,40	<b>0,48</b>
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	2,60	2,27	1,98	0,22	<b>1,71</b>	1,70	0,35	0,23	0,31	<b>0,72</b>	0,16	0,13	0,06	0,07	<b>0,12</b>	0,35	0,55	0,18	3,81	<b>0,95</b>
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	3,83	2,85	1,38	0,11	<b>1,95</b>	13,04	0,52	0,22	0,47	<b>4,26</b>	0,07	0,06	0,06	0,02	<b>0,06</b>	1,10	0,39	0,20	0,69	<b>0,60</b>
Tribromometano	NA	CHBr3	ALC	A																				
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0,00	0,29	0,21	0,03	<b>0,13</b>	0,48	0,05	0,09	0,08	<b>0,21</b>	3,59	3,46	2,47	1,38	<b>3,00</b>	0,21	0,26	0,05	1,44	<b>0,40</b>
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	1,20	0,30	0,57	0,41	<b>0,69</b>	0,04	0,02	0,00	0,02	<b>0,02</b>	0,34	0,14	0,07	0,09	<b>0,18</b>
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	115,29	121,03	143,90	18,36	<b>98,83</b>	8,86	2,32	2,66	4,68	<b>4,98</b>	0,17	0,13	0,13	0,38	<b>0,17</b>	4,30	2,03	1,27	0,72	<b>2,28</b>
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	58,99	57,51	58,65	9,62	<b>45,50</b>	13,25	13,49	13,74	20,00	<b>14,98</b>	1,42	3,81	3,91	3,81	<b>3,18</b>	7,37	8,96	8,27	9,58	<b>8,51</b>
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl4	ALQ	A	1,67	2,89	1,76	0,20	<b>1,63</b>	0,16	0,17	0,12	0,16	<b>0,15</b>	0,08	0,07	0,05	0,03	<b>0,06</b>	0,19	0,13	0,10	0,13	<b>0,14</b>
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	40,84	75,38	47,36	3,86	<b>41,89</b>	68,98	33,37	20,18	55,64	<b>45,39</b>	30,51	6,07	2,81	2,33	<b>11,42</b>	38,47	17,61	10,09	0,08	<b>19,14</b>
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	13,39	15,07	12,10	1,18	<b>10,28</b>	2,26	3,27	2,28	2,28	<b>2,43</b>	0,17	0,15	0,11	0,11	<b>0,13</b>	2,41	3,96	5,07	1,33	<b>3,31</b>
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	3,17	3,97	2,80	0,18	<b>2,50</b>	0,81	0,20	0,21	0,29	<b>0,41</b>	0,12	0,08	0,06	0,05	<b>0,08</b>	0,34	0,21	0,13	0,01	<b>0,21</b>
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	18,60	29,50	24,60	1,47	<b>18,54</b>	25,58	14,08	37,76	44,19	<b>31,82</b>	5,69	3,00	1,35	1,35	<b>3,18</b>	16,28	16,46	4,77	6,12	<b>12,91</b>
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	17,57	26,17	21,15	1,43	<b>16,56</b>	25,60	15,56	25,67	32,77	<b>25,74</b>	6,17	3,15	1,51	1,51	<b>3,44</b>	18,64	18,64	5,74	13,69	<b>15,85</b>
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	21,32	27,58	18,51	1,50	<b>17,02</b>	2,62	1,50	0,84	1,31	<b>1,59</b>	1,22	1,12	0,94	0,75	<b>1,03</b>	0,84	0,94	0,37	1,03	<b>0,84</b>
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	8,30	9,50	6,98	0,73	<b>6,29</b>	4,88	3,34	2,74	4,45	<b>3,89</b>	0,68	0,47	0,34	0,34	<b>0,51</b>	2,05	2,35	1,54	0,77	<b>1,88</b>
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	11,95	19,36	16,78	1,12	<b>12,30</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	4,05	2,73	1,26	0,84	<b>2,59</b>	10,90	8,32	5,52	0,84	<b>7,34</b>
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl3	HAP	A																				
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	10,26	12,42	8,28	0,81	<b>7,83</b>	3,33	1,89	1,17	1,62	<b>2,07</b>	1,80	1,71	1,35	1,08	<b>1,62</b>	0,99	1,71	0,45	3,24	<b>1,53</b>
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	5,04	5,76	4,05	0,54	<b>3,78</b>	1,71	0,90	0,45	0,90	<b>0,99</b>	0,36	0,54	0,27	0,27	<b>0,45</b>	0,63	1,44	0,18	1,53	<b>1,08</b>
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0,98	1,27	0,85	0,07	<b>0,78</b>	0,55	0,42	0,20	0,29	<b>0,36</b>	0,10	0,10	0,03	0,07	<b>0,10</b>	0,23	0,49	0,10	0,59	<b>0,36</b>
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	¿?	1,00	1,05	0,75	0,08	<b>0,71</b>	0,17	0,13	0,08	0,08	<b>0,13</b>	0,17	0,13	0,13	0,08	<b>0,13</b>	0,08	0,17	0,04	0,04	<b>0,13</b>
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0,96	1,04	0,72	0,08	<b>0,68</b>	0,32	0,16	0,12	0,16	<b>0,20</b>	0,12	0,12	0,08	0,08	<b>0,12</b>	0,12	0,28	0,04	0,00	<b>0,16</b>
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	1,50	1,58	1,26	0,16	<b>1,10</b>	6,62	4,02	2,13	3,78	<b>4,18</b>	4,18	1,10	0,87	0,87	<b>1,81</b>	2,68	3,70	0,87	0,24	<b>2,44</b>
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A																				
Dimetilestireno	1	C10H10	HAP	A	0,08	0,09	0,06	0,01	<b>0,06</b>	0,03	0,02	0,02	0,11	<b>0,04</b>	0,04	0,04	0,05	0,02	<b>0,04</b>	0,09	0,07	0,08	0,01	<b>0,07</b>
Metilfurano	7.35	C5H6O	HAP	B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,07	0,07	0,07	0,15	<b>0,07</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,07	0,07	0,07	0,96	<b>0,22</b>
Estireno	1.7	C8H8	HAP	A	0,00	0,77	0,77	0,09	<b>0,43</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	1,04	1,70	0,87	0,51	<b>1,21</b>	2,81	2,98	4,01	0,02	<b>2,64</b>
Feniletino	NA	C8H6	HAP	A																				
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,12	0,12	0,12	0,19	<b>0,12</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,06	0,43	0,06	1,55	<b>0,43</b>

Tabla 4.1. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Gru	Origen	2019					2021					2020					2021				
					HU	SV	CO	JA	GU	HU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	17,6	21,7	15,9	1,33	<b>13,9</b>	2,13	5,39	2,65	5,55	<b>3,58</b>	2,21	6,03	7,68	1,0	<b>4,50</b>	6,6	6,39	12,2	9,61	<b>7,88</b>
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	15,5	13,6	11,6	1,05	<b>10,2</b>	2,49	9,85	5,03	3,94	<b>4,74</b>	0,36	0,68	1,05	0,4	<b>0,60</b>	11,	12,0	32,5	0,80	<b>13,47</b>
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	4,34	0,00	0,00	0,00	<b>0,89</b>	3,17	4,02	2,27	4,71	<b>3,37</b>	0,32	0,69	0,37	0,1	<b>0,45</b>	4,4	3,61	1,75	0,85	<b>3,09</b>
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	5,86	5,48	5,36	0,44	<b>4,22</b>	1,20	1,83	1,13	4,22	<b>1,95</b>	2,84	2,77	2,27	1,1	<b>2,46</b>	4,5	2,96	2,33	0,19	<b>2,84</b>
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	1,49	1,15	1,11	0,10	<b>0,94</b>	0,21	0,87	0,87	0,38	<b>0,56</b>	0,90	2,32	3,44	0,9	<b>1,91</b>	0,6	0,56	0,76	0,21	<b>0,56</b>
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0,67	0,67	0,41	0,05	<b>0,41</b>	0,36	0,21	0,15	0,21	<b>0,26</b>	0,10	0,15	0,05	0,1	<b>0,10</b>	0,2	0,46	0,05	0,15	<b>0,26</b>
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B																				
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	0,42	0,50	0,40	0,35	<b>0,42</b>	0,68	0,98	0,95	1,22	<b>0,94</b>	0,12	0,19	0,15	0,02	<b>0,14</b>	0,59	1,09	1,06	0,83	<b>0,91</b>
Sabinaketona	4.05	C9H14O	CET	B	3,24	2,96	2,11	0,24	<b>2,07</b>	2,59	3,44	2,88	3,77	<b>3,08</b>	0,93	1,66	2,51	1,38	<b>1,58</b>	3,08	2,79	2,59	0,77	<b>2,51</b>
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B																				
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0,80	0,83	1,02	1,02	<b>0,92</b>	0,00	0,00	0,00	0,03	<b>0,00</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0,59	0,42	0,66	1,11	<b>0,69</b>	0,03	0,03	0,03	0,03	<b>0,03</b>	0,31	0,31	0,31	0,31	<b>0,31</b>	0,03	0,10	0,03	0,03	<b>0,07</b>
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B																				
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0,14	0,14	0,17	0,14	<b>0,15</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>0,02</b>	0,14	0,14	0,14	0,14	<b>0,14</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>0,02</b>
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0,34	0,38	0,38	0,34	<b>0,34</b>	0,04	0,04	0,04	0,00	<b>0,04</b>	0,34	0,34	0,34	0,34	<b>0,34</b>	0,04	0,04	0,08	0,04	<b>0,04</b>
3-Buten-2-ona/Metil vinil	9.06	C4H6O	CET	A/B	0,82	0,82	0,82	0,82	<b>0,82</b>	0,09	0,09	0,18	0,91	<b>0,27</b>	0,82	0,82	0,82	0,82	<b>0,82</b>	0,09	0,09	0,18	0,09	<b>0,09</b>
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0,28	0,28	0,21	0,18	<b>0,24</b>	0,00	0,00	0,12	0,00	<b>0,03</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>	0,03	0,03	0,03	0,00	<b>0,03</b>
Biacetil/2,3-Butanediona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0,95	1,22	0,54	0,54	<b>0,81</b>	0,14	0,14	0,14	0,14	<b>0,14</b>	1,22	1,22	1,22	1,22	<b>1,22</b>	0,00	0,14	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0,12	0,15	0,15	0,15	<b>0,15</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>0,02</b>	0,15	0,15	0,15	0,15	<b>0,15</b>	0,03	0,10	0,05	0,02	<b>0,07</b>
2,3-Pentanediona	1	C5H8O2	CET	A/B	0,05	0,07	0,04	0,00	<b>0,04</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,07	0,09	0,09	0,09	<b>0,09</b>	0,00	0,04	0,04	0,00	<b>0,02</b>
Heptanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0,14	0,00	0,00	0,00	<b>0,03</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,25	0,25	0,25	0,25	<b>0,25</b>	0,00	0,03	0,00	0,00	<b>0,03</b>
Nonanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,03	0,03	0,00	0,00	<b>0,01</b>	0,12	0,12	0,12	0,12	<b>0,12</b>	0,08	0,15	0,04	0,01	<b>0,08</b>
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B																				
Nopinona	NA	C9H14O	CET	B																				
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O	CET	A/B																				
Butilacetato	1	C6H12O	EST	A/B	0,55	9,42	5,11	0,89	<b>4,17</b>	0,60	0,60	0,62	0,32	<b>0,54</b>	0,05	0,36	0,49	0,32	<b>0,29</b>	0,44	0,36	0,20	0,17	<b>0,33</b>
n-Propilacetato	0.95	C5H10O	EST	A	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,03	0,05	0,05	0,05	<b>0,04</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,04	0,07	0,02	0,11	<b>0,06</b>
1-Metoxi-2-propil acetate	1.79	C6H12O	EST	A	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,02	0,00	<b>0,02</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,04	0,00	0,04	<b>0,02</b>
Heptanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	10,4	7,03	6,99	7,03	<b>7,74</b>	1,03	0,64	1,10	0,00	<b>0,75</b>	0,32	0,32	0,32	0,32	<b>0,32</b>	2,84	9,30	7,28	1,99	<b>6,14</b>
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	10,6	9,68	11,0	7,33	<b>9,63</b>	4,07	3,27	4,58	5,44	<b>4,41</b>	1,26	1,32	1,03	0,52	<b>1,09</b>	3,55	10,8	7,85	3,32	<b>7,28</b>
Pivaldehído	4.6	C5H10O	ALD	A/B	8,10	8,00	8,74	8,56	<b>8,37</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	<b>0,05</b>	0,41	0,41	0,41	0,41	<b>0,41</b>	0,00	0,05	0,05	0,00	<b>0,00</b>
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	4,86	4,38	3,72	3,39	<b>4,05</b>	0,03	0,00	0,12	0,00	<b>0,06</b>	0,27	0,27	0,27	0,27	<b>0,27</b>	0,45	1,44	0,93	0,27	<b>0,93</b>
Glicolaldehído	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	5,05	3,51	2,53	0,98	<b>2,90</b>	1,54	0,00	0,09	0,14	<b>0,56</b>	0,42	0,42	0,42	0,42	<b>0,42</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Pinonaldehído	4	C10H16	ALD	B	3,64	1,84	1,28	1,16	<b>1,88</b>	0,12	0,00	0,00	0,00	<b>0,04</b>	0,36	0,36	0,36	0,36	<b>0,36</b>	0,04	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	3,67	3,75	3,09	3,46	<b>3,46</b>	0,50	0,29	0,38	0,00	<b>0,33</b>	0,50	0,38	0,38	0,38	<b>0,42</b>	1,00	3,88	2,75	0,71	<b>2,42</b>
Formaldehído	7.16	CH2O	ALD	A/B	5,51	6,01	6,37	5,66	<b>5,94</b>	14,8	16,68	15,3	16,3	<b>15,6</b>	2,51	1,86	1,43	0,07	<b>1,72</b>	14,8	19,6	15,6	14,6	<b>16,97</b>
Acetaldehído	6.07	C2H4O	ALD	A/B	4,07	3,64	5,04	5,52	<b>4,61</b>	9,11	10,62	12,7	17,8	<b>12,4</b>	1,27	1,03	2,31	0,55	<b>1,21</b>	7,65	13,9	10,6	9,89	<b>11,11</b>
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	1,13	0,73	0,73	0,31	<b>0,70</b>	0,03	0,03	0,06	0,00	<b>0,03</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>	0,21	0,73	0,64	0,09	<b>0,49</b>
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	1,71	1,46	1,71	1,37	<b>1,56</b>	0,29	0,15	0,20	0,00	<b>0,20</b>	0,44	0,44	0,44	0,44	<b>0,44</b>	0,20	0,68	0,59	0,24	<b>0,49</b>
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	1,52	2,06	1,85	2,93	<b>2,12</b>	0,33	0,22	0,27	0,05	<b>0,22</b>	0,49	0,49	0,49	0,49	<b>0,49</b>	0,33	0,11	0,27	0,16	<b>0,22</b>
3-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																				
4-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																				

Tabla 4.1. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2019					2021					2020					2021				
					HU	SE	CO	JA	GU	HU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0,63	0,63	0,63	0,63	<b>0,63</b>	0,07	0,14	0,28	0,28	<b>0,21</b>	0,63	0,63	0,63	0,63	<b>0,63</b>	0,07	0,07	0,07	0,07	<b>0,07</b>
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03	<b>-0,03</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03	<b>-0,03</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0,74	0,74	0,74	0,74	<b>0,74</b>	0,16	0,08	0,16	0,16	<b>0,16</b>	0,74	0,74	0,74	0,74	<b>0,74</b>	0,08	0,16	0,16	0,08	<b>0,16</b>
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0,37	0,37	0,37	0,17	<b>0,33</b>	0,00	0,00	0,00	0,91	<b>0,21</b>	0,37	0,37	0,37	0,37	<b>0,37</b>	0,00	1,12	0,00	0,00	<b>0,45</b>
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0,41	0,32	0,41	0,41	<b>0,41</b>	0,59	0,32	0,54	0,50	<b>0,50</b>	0,41	0,41	0,41	0,41	<b>0,41</b>	0,59	1,58	1,31	0,50	<b>1,08</b>
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0,42	0,42	0,42	0,42	<b>0,42</b>	0,14	0,05	0,09	0,47	<b>0,19</b>	0,42	0,42	0,42	0,42	<b>0,42</b>	0,14	0,80	0,42	0,14	<b>0,47</b>
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0,61	0,61	0,61	0,61	<b>0,61</b>	0,68	0,75	0,61	0,81	<b>0,68</b>	0,61	0,61	0,61	0,20	<b>0,54</b>	0,68	1,15	0,95	0,75	<b>0,88</b>
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0,80	0,80	0,44	0,35	<b>0,62</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,62	0,80	0,80	0,80	<b>0,80</b>	0,00	0,18	0,00	0,00	<b>0,09</b>
Metilglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	1,01	1,01	0,67	0,45	<b>0,78</b>	0,00	0,00	0,00	0,78	<b>0,22</b>	1,01	1,01	1,01	1,01	<b>1,01</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B																				
2,4-Hexadiendial	NA	C6H6O2	ALD	A/B																				
Fenilacetalddehído	NA	C8H8O	ALD	A/B																				
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																				
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	<b>-0,03</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B																				
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B																				
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	B																				
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B																				
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B																				
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	4,66	5,90	4,27	0,73	<b>3,85</b>	0,27	0,34	0,36	0,42	<b>0,35</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,39	0,53	0,43	0,46	<b>0,47</b>
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B																				
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B																				
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B																				
Ácido Ftálico	NA	C8H6O4	ACA	A																				
Hexametilciclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A																				
Octametilciclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	-0,02	-0,03	-0,02	0,00	<b>-0,02</b>	0,00	-0,01	0,00	-0,03	<b>-0,01</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	-0,01	-0,01	0,00	-0,01	<b>-0,01</b>
Benzilalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,05	1,18	0,28	0,33	<b>0,38</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,28	0,47	0,42	0,14	<b>0,38</b>
Fenol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,14	0,10	0,14	0,19	<b>0,14</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,10	0,10	0,05	0,19	<b>0,10</b>
Hexilalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,46	0,20	0,11	0,11	<b>0,23</b>	0,03	0,00	0,03	0,00	<b>0,03</b>	0,11	0,95	0,06	2,55	<b>0,83</b>

**Tabla 4.2.** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV y campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. MA, ciudad de Madrid; AMA; área metropolitana Madrid; CM, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector suroeste (San Pablo de los Montes); NE, fondo regional sector noreste (El Atazar); M, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; B, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL. ALC, alcanos; ALQ, alquenos; HAP, aromáticos; TER, terpenos; CET, cetonas; EST, ésteres; ALD, aldehídos; ACA, ácidos carboxílicos; SLX, siloxanos; OOH, alcoholes. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1}\text{COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Venecek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019.

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	M	BC	VA	CO	PV	B	PO	CC	FM	FN	CyL
<b>Total PMFO</b>					<b>355</b>	<b>233</b>	<b>198</b>	<b>168</b>	<b>278</b>	<b>254</b>	<b>222</b>	<b>183</b>	<b>137</b>	<b>131</b>	<b>162</b>	<b>79</b>	<b>44</b>	<b>44</b>	<b>51</b>	<b>53</b>
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	2,23	1,51	1,24	1,36	1,30	<b>1,61</b>	1,26	2,09	1,50	1,62	<b>1,66</b>	1,22	1,22	1,00	1,45	<b>1,26</b>
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	1,47	0,70	0,35	0,24	0,34	<b>0,76</b>	0,39	0,84	0,46	0,62	<b>0,61</b>	0,85	0,85	0,15	0,76	<b>0,76</b>
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	1,98	1,52	1,42	1,32	1,25	<b>1,57</b>	1,17	1,12	0,94	0,76	<b>0,95</b>	0,21	0,15	0,14	0,15	<b>0,17</b>
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	1,32	0,45	0,16	0,17	0,08	<b>0,54</b>	2,51	0,29	0,17	0,19	<b>0,65</b>	0,08	0,02	0,03	0,02	<b>0,03</b>
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	0,16	0,14	0,14	0,14	0,18	<b>0,14</b>	0,39	0,36	0,26	0,28	<b>0,32</b>	0,10	0,14	0,10	0,08	<b>0,12</b>
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	1,21	0,89	0,75	0,75	1,00	<b>0,94</b>	0,35	0,34	0,28	0,27	<b>0,30</b>	0,30	0,23	0,24	0,25	<b>0,26</b>
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	0,97	0,36	0,25	0,23	0,25	<b>0,47</b>	3,63	1,99	1,03	1,07	<b>1,77</b>	0,07	0,04	0,04	0,03	<b>0,04</b>
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	0,56	0,43	0,43	0,36	0,30	<b>0,44</b>	0,49	0,36	0,23	0,21	<b>0,30</b>	0,23	0,13	0,13	0,13	<b>0,15</b>
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	0,74	0,32	0,33	0,15	0,28	<b>0,41</b>	0,74	0,48	0,28	0,30	<b>0,43</b>	0,06	0,04	0,04	0,02	<b>0,04</b>
Tribromometano	NA	CHBr3	ALC	A																
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0,14	0,05	0,01	0,01	0,01	<b>0,07</b>	0,04	0,08	0,18	0,18	<b>0,13</b>	0,69	0,43	0,33	0,27	<b>0,44</b>
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0,34	0,19	0,05	0,04	0,05	<b>0,18</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,04	0,00	0,00	0,00	<b>0,02</b>
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	5,19	1,86	1,14	0,97	1,10	<b>2,36</b>	5,06	13,50	8,61	11,73	<b>10,55</b>	0,21	0,13	0,17	0,08	<b>0,17</b>
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	12,49	13,32	15,09	13,49	16,12	<b>13,63</b>	4,91	5,99	4,71	5,88	<b>5,57</b>	2,32	0,87	0,93	0,69	<b>1,18</b>
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl4	ALQ	A	0,67	0,24	0,13	0,05	0,07	<b>0,29</b>	3,02	2,17	0,90	0,78	<b>1,56</b>	0,27	0,04	0,05	0,03	<b>0,10</b>
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	75,66	35,50	19,18	16,40	12,74	<b>39,03</b>	38,87	19,50	16,96	16,60	<b>21,55</b>	12,62	2,53	3,34	2,29	<b>4,98</b>
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	5,87	3,40	2,77	2,43	3,66	<b>3,81</b>	4,95	3,40	2,02	1,78	<b>2,82</b>	0,88	0,24	0,13	0,54	<b>0,41</b>
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	0,34	0,15	0,12	0,09	0,09	<b>0,18</b>	0,32	0,32	0,42	1,22	<b>0,73</b>	0,15	0,05	0,05	0,04	<b>0,07</b>
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	79,68	53,98	48,04	40,02	40,58	<b>56,92</b>	17,81	6,98	5,02	5,14	<b>7,96</b>	7,34	2,57	2,14	5,57	<b>4,04</b>
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	67,25	41,80	34,42	29,76	29,18	<b>44,67</b>	15,92	9,32	4,73	4,59	<b>7,89</b>	8,17	3,51	3,08	7,03	<b>4,95</b>
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	2,34	0,94	0,65	0,65	1,22	<b>1,22</b>	8,42	4,02	2,43	1,96	<b>3,74</b>	2,52	1,40	1,31	2,34	<b>1,78</b>
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	7,96	4,19	3,34	2,70	3,12	<b>4,71</b>	1,71	1,16	0,77	0,68	<b>1,03</b>	4,11	0,81	0,51	1,97	<b>1,67</b>
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	15,24	7,69	5,59	5,38	<b>7,83</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl3	HAP	A																
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	2,52	1,08	0,54	0,72	1,17	<b>1,35</b>	3,24	1,98	1,08	0,90	<b>1,62</b>	4,14	1,80	2,16	2,97	<b>2,52</b>
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	1,17	0,54	0,27	0,36	0,72	<b>0,63</b>	1,80	0,90	0,54	0,45	<b>0,81</b>	1,17	1,08	1,17	0,99	<b>1,08</b>
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0,42	0,20	0,10	0,20	0,20	<b>0,23</b>	0,36	0,23	0,13	0,13	<b>0,20</b>	0,81	0,23	0,23	0,26	<b>0,36</b>
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	¿?	0,13	0,08	0,04	0,08	0,08	<b>0,08</b>	0,21	0,13	0,08	0,08	<b>0,13</b>	0,21	0,08	0,13	0,17	<b>0,13</b>
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0,20	0,12	0,08	0,08	0,12	<b>0,12</b>	0,28	0,16	0,08	0,08	<b>0,16</b>	0,28	0,12	0,08	0,24	<b>0,16</b>
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	5,44	2,21	1,10	1,42	2,60	<b>2,76</b>	0,47	0,39	0,24	0,24	<b>0,32</b>	2,13	0,95	0,87	3,15	<b>1,42</b>
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A																
Dimetilestireno	1	C10H10	HAP	A	0,05	0,03	0,03	0,02	0,58	<b>0,08</b>	0,03	0,04	0,07	0,03	<b>0,04</b>	0,04	0,03	0,02	0,02	<b>0,03</b>
Metilfurano	7.35	C5H6O	HAP	B	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	<b>0,07</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Estireno	1.7	C8H8	HAP	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	1,28	1,17	0,61	0,61	<b>0,87</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Feniletino	NA	C8H6	HAP	A																
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	<b>0,06</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>

Tabla 4.2. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	M	BC	VA	CO	PV	B	PO	CC	FM	FN	CyL
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	5,91	4,58	6,15	3,74	20,10	<b>6,27</b>	3,06	6,91	6,91	4,90	<b>5,31</b>	2,53	1,81	2,69	0,72	<b>1,85</b>
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	13,51	9,17	9,93	6,99	21,11	<b>11,06</b>	3,34	9,97	9,81	3,58	<b>5,91</b>	2,49	2,09	1,77	0,68	<b>1,93</b>
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	6,17	2,56	2,31	1,58	13,72	<b>4,14</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,77	0,41	0,24	0,20	<b>0,49</b>
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	2,14	1,13	1,13	0,82	24,32	<b>3,15</b>	1,64	1,76	1,95	1,01	<b>1,45</b>	2,21	1,26	1,07	0,88	<b>1,45</b>
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	1,01	0,83	0,66	0,73	5,38	<b>1,18</b>	0,28	0,38	0,49	0,28	<b>0,35</b>	0,62	0,35	0,21	0,10	<b>0,35</b>
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0,26	0,15	0,10	0,10	0,15	<b>0,15</b>	0,05	0,05	0,00	0,10	<b>0,05</b>	0,10	0,05	0,05	0,10	<b>0,10</b>
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B																
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	1,18	1,00	0,79	1,10	0,66	<b>0,99</b>	0,39	0,38	0,37	0,44	<b>0,40</b>	0,23	0,18	0,36	0,19	<b>0,20</b>
Sabinaketona	4.05	C9H14O	CET	B	3,65	2,31	2,19	2,03	4,25	<b>2,71</b>	0,53	0,65	0,61	0,45	<b>0,53</b>	0,85	0,73	0,85	0,61	<b>0,77</b>
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B																
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	1,11	1,20	1,20	1,08	<b>1,14</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	<b>0,03</b>	0,42	0,52	0,49	0,24	<b>0,38</b>	0,31	0,31	0,31	0,31	<b>0,31</b>
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B																
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	<b>0,02</b>	0,14	0,20	0,11	0,05	<b>0,11</b>	0,14	0,14	0,14	0,14	<b>0,14</b>
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	<b>0,04</b>	0,11	0,11	0,11	0,19	<b>0,15</b>	0,11	0,23	0,04	0,34	<b>0,23</b>
3-Buten-2-ona /Metil vinil cetona	9.06	C4H6O	CET	A/B	0,27	0,18	0,09	0,09	0,18	<b>0,18</b>	0,27	0,27	0,27	0,27	<b>0,27</b>	0,82	0,82	0,82	0,82	<b>0,82</b>
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,09	0,09	0,09	0,09	<b>0,09</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>
Biacetil/2,3-Butanediona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,41	0,41	0,41	0,41	<b>0,41</b>	1,22	1,22	1,22	1,22	<b>1,22</b>
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>0,02</b>	0,03	0,03	0,05	0,05	<b>0,05</b>	0,15	0,08	0,15	0,15	<b>0,12</b>
Heptanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	<b>0,00</b>	0,00	0,03	0,05	0,03	<b>0,03</b>	0,25	0,25	0,25	0,25	<b>0,25</b>
2-Pentanona	3.06	C5H10O	CET	A/B	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	<b>0,03</b>	0,09	0,09	0,09	0,09	<b>0,09</b>	0,15	0,21	0,06	0,28	<b>0,18</b>
Nonanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,12	0,12	0,12	0,12	<b>0,12</b>
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B																
Nopinona	NA	C9H14O	CET	B																
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O2	CET	A/B																
Butilacetato	1	C6H12O2	EST	A/B	1,62	0,68	0,27	0,20	0,22	<b>0,76</b>	7,23	7,75	2,31	1,60	<b>4,28</b>	0,27	0,11	0,20	0,22	<b>0,16</b>
n-Propilacetato	0.95	C5H10O2	EST	A	0,08	0,04	0,02	0,01	0,03	<b>0,04</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,01	0,00	0,00	<b>0,00</b>
1-Metoxi-2-propil acetate	1.79	C6H12O3	EST	A	0,20	0,07	0,02	0,00	0,00	<b>0,09</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
Heptanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	0,67	1,46	1,14	0,53	3,30	<b>1,31</b>	9,19	7,10	10,51	12,07	<b>10,12</b>	0,32	0,32	0,32	0,32	<b>0,32</b>
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	4,70	7,22	5,79	4,13	14,67	<b>6,76</b>	11,40	9,63	4,58	5,73	<b>7,62</b>	2,12	1,72	2,69	0,52	<b>1,78</b>
Pivaldehído	4.6	C5H10O	ALD	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	<b>0,00</b>	8,74	7,45	5,01	6,03	<b>6,76</b>	0,41	0,41	0,41	0,41	<b>0,41</b>
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	0,09	0,48	0,24	0,15	0,15	<b>0,30</b>	5,43	4,08	3,51	3,84	<b>4,17</b>	0,27	0,27	0,27	0,27	<b>0,27</b>
Glicolaldehído	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	0,05	0,00	0,00	0,00	5,76	<b>0,47</b>	8,85	11,04	3,09	3,04	<b>6,13</b>	0,42	0,42	0,42	0,42	<b>0,42</b>
Pinonaldehído	4	C10H16O2	ALD	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	3,76	3,56	2,92	2,68	<b>3,12</b>	0,36	0,36	0,36	0,36	<b>0,36</b>
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	0,42	0,96	0,75	0,33	2,29	<b>0,88</b>	3,42	3,34	3,25	3,21	<b>3,29</b>	0,46	0,50	0,54	0,50	<b>0,46</b>
Formaldehído	7.16	CH2O	ALD	A/B	15,25	14,32	14,89	15,82	17,40	<b>14,96</b>	7,88	7,23	5,08	5,51	<b>6,30</b>	2,36	1,72	2,79	1,72	<b>1,93</b>
Acetaldehído	6.07	C2H4O	ALD	A/B	15,11	14,75	14,45	11,11	17,48	<b>14,69</b>	4,07	5,10	5,77	3,22	<b>4,19</b>	1,15	1,34	0,55	1,03	<b>1,27</b>
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0,03	0,06	0,03	0,00	0,15	<b>0,06</b>	0,89	0,67	0,58	0,58	<b>0,67</b>	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	0,15	0,34	0,24	0,15	1,07	<b>0,29</b>	1,95	1,66	1,46	1,37	<b>1,56</b>	0,44	0,44	0,44	0,44	<b>0,44</b>
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	0,33	0,43	0,71	0,49	0,22	<b>0,43</b>	0,60	1,25	1,57	1,95	<b>1,47</b>	0,49	0,49	0,49	0,49	<b>0,49</b>
3-Hidroxi-benzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																
4-Hidroxi-benzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																

Tabla 4.2. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	M	BC	VA	CO	PV	B	PO	CC	FM	FN	CyL
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0,21	0,21	0,14	0,14	0,14	0,14	0,21	0,70	2,16	0,63	0,77	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0,16	0,25	0,16	0,16	0,00	0,16	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,12	0,12	0,08	0,12	0,12	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0,50	0,86	0,63	0,41	1,49	0,77	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0,19	0,19	0,14	0,09	0,47	0,19	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0,81	1,22	0,88	0,68	2,92	1,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,68	0,61	0,61	0,68	0,68
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,27	0,18	0,27	0,27	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Metilglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B																
2,4-Hexadiendial	NA	C6H6O2	ALD	A/B																
Fenilacetaldehído	NA	C8H8O	ALD	A/B																
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B																
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B																
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	B																
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B																
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B																
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	0,43	0,42	0,74	0,76	0,58	0,51	0,32	0,41	0,66	0,55	0,49	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B																
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B																
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B																
Ácido Ftálico	NA	C8H6O4	ACA	A																
Hexametilciclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A																
Octametilciclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzilalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0,75	0,42	0,28	0,57	0,38	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0,10	0,12	0,12	0,10	0,34	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexilalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0,14	0,14	0,11	0,11	0,17	0,14	0,14	0,23	0,14	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabla 4.3.** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV en las campañas de julio 2022. B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca; V, Valencia interior; BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón. ALC, alcanos; ALQ, alquenos; HAP, aromáticos; TER, terpenos; CET, cetonas; EST, ésteres; ALD, aldehídos; ACA, ácidos carboxílicos; SLX, siloxanos; OOH, alcoholes. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Venecek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019.

Julio 2022																		
Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	B22	T22	P-T	LL22	Z22	TE22	HU22	MON	V22	BI22	P-BI	VI22	NA22	LR22
Total PMFO					79	61	75	49	61	42	117	186	22	85	113	51	68	66
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	0.14	0.33	0.58	0.13	0.22	0.13	0.23	0.06	0.08	0.16	0.21	0.12	0.27	0.24
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	0.03	0.08	0.07	0.05	0.06	0.08	0.06	0.08	0.02	0.08	0.03	0.06	0.04	0.10
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	0.13	0.40	0.94	0.10	0.15	0.09	0.16	0.25	0.05	0.13	0.18	0.13	0.13	0.12
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	0.03	0.05	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.05	0.02	0.04	0.02
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	0.04	0.05	0.09	0.05	0.06	0.02	0.07	0.06	0.02	0.05	0.04	0.02	0.03	0.07
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	0.14	0.23	0.49	0.08	0.10	0.05	0.25	0.58	0.03	0.17	0.44	0.06	0.07	0.09
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	0.05	0.11	0.06	0.03	0.04	0.01	0.06	0.09	0.01	0.23	0.75	0.03	0.04	0.03
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	0.04	0.07	0.07	0.04	0.04	0.02	0.08	0.19	0.02	0.09	0.27	0.03	0.03	0.03
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	0.07	0.18	0.08	0.04	0.05	0.04	0.06	0.08	0.04	0.67	2.82	0.04	0.05	0.04
Tribromometano	NA	CHBr3	ALC	A														
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.02	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	0.23	0.23	0.06	0.17	0.18	0.06	0.18	0.26	0.17	0.64	1.72	0.16	0.16	0.25
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	0.73	1.00	0.66	1.23	1.68	1.01	1.45	2.29	0.70	1.58	2.66	1.25	1.20	1.52
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl4	ALQ	A	0.09	0.03	0.03	0.04	0.06	0.02	0.09	0.03	0.02	0.11	0.06	0.04	0.03	0.04
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	8.43	10.85	21.43	2.40	3.45	1.05	3.49	3.55	1.12	9.83	20.57	2.53	6.03	3.04
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	0.52	0.18	0.15	0.18	0.21	0.12	1.55	4.24	0.07	0.40	0.80	0.12	0.20	0.17
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	0.39	1.19	1.31	0.51	0.45	0.26	0.31	0.27	0.30	1.27	0.19	1.10	0.63	0.51
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	3.33	2.13	1.69	1.43	2.05	0.70	13.20	36.07	0.61	3.55	7.26	0.85	3.09	1.74
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	4.39	1.65	1.33	1.31	1.84	0.53	10.97	29.75	0.48	3.05	6.30	0.80	2.54	1.59
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	3.88	0.57	0.40	0.77	0.76	0.29	8.41	23.54	0.25	1.50	3.04	0.39	0.69	0.67
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	0.42	0.17	0.13	0.21	0.19	0.11	1.29	3.46	0.08	0.33	0.65	0.12	0.17	0.17
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	2.49	4.27	2.43	1.79	2.10	0.65	6.80	17.05	0.60	3.22	5.64	1.18	2.90	1.79
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl3	HAP	A														
Trimetilbenceno isomero 1	9	C9H12	HAP	A	0.60	0.20	0.16	0.23	0.23	0.10	1.71	4.64	0.07	0.46	0.95	0.13	0.22	0.20
Trimetilbenceno isomero 2	9	C9H12	HAP	A	0.73	0.14	0.09	0.21	0.17	0.04	1.61	4.48	0.05	0.31	0.63	0.08	0.14	0.15
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.02	0.33	0.92	0.01	0.10	0.18	0.02	0.04	0.04
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	¿?	0.19	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	0.33	0.92	0.01	0.07	0.13	0.02	0.03	0.03
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.08	0.18	0.01	0.08	0.06	0.02	0.02	0.03
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	0.09	0.06	0.07	0.05	0.09	0.05	0.23	0.60	0.02	0.16	0.16	0.03	0.04	0.05
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A														
Dimetilestireno	1	C10H10	HAP	A	0.02	0.03	0.05	0.00	0.04	0.01	0.02	0.06	0.01	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02
Metilfurano	7.35	C5H6O	HAP	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Estireno	1.7	C8H8	HAP	A	0.34	0.83	0.69	0.66	0.46	0.23	0.45	0.66	0.07	0.41	0.52	0.39	1.31	0.39
Feniletino	NA	C8H6	HAP	A														
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0.61	0.50	0.27	0.30	0.30	0.26	0.15	0.00	0.15	0.30	0.33	0.43	0.34	0.26

Tabla 4.3. (Continuación 1/2).

Junio 2022																		
Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	B22	T22	P-T	IL22	Z22	TE22	HU22	MON	BI	P-BI	VI	V	NA22	LR22
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	1.31	1.14	1.33	0.20	0.71	1.15	1.67	4.17	0.51	1.06	2.36	3.13	0.80	0.61
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	1.49	1.75	2.45	0.08	0.50	0.39	1.59	4.13	0.21	0.52	2.25	2.56	1.06	0.35
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	0.31	0.22	0.26	0.06	0.37	0.14	0.75	2.02	0.06	0.18	1.88	0.21	0.17	0.17
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	0.87	0.71	0.82	0.26	1.37	0.59	0.78	1.40	0.21	0.71	2.62	0.38	0.34	0.63
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	0.19	0.13	0.21	0.02	0.06	0.08	0.29	0.81	0.01	0.20	0.77	0.20	0.06	0.06
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0.22	0.04	0.03	0.07	0.05	0.02	0.38	1.01	0.02	0.12	0.08	0.02	0.05	0.04
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B														
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	0.99	0.63	0.95	0.88	0.95	0.81	0.60	0.85	0.45	1.03	0.84	0.54	0.72	0.73
Sabinaketona	4.05	C9H14O	CET	B	0.32	0.33	0.33	0.32	0.58	1.14	0.51	0.74	0.21	0.33	0.35	0.48	0.40	0.66
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B														
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	2.47	1.77	2.04	2.31	2.51	1.66	1.77	2.39	0.85	3.83	3.03	1.75	2.81	2.71
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0.32	0.20	0.26	0.25	0.56	0.29	0.19	0.24	0.10	0.30	0.33	0.18	1.15	1.20
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B														
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0.48	0.22	0.32	0.32	0.36	0.27	0.22	0.29	0.13	0.48	0.36	0.21	0.31	0.35
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0.05	0.03	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06	0.04	0.00	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04
3-Buten-2-ona /Metil vinil cetona	9.06	C4H6O	CET	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.07	0.08	0.12
Biacetil/2,3-Butanediona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0.08	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.14	0.14	0.14	0.07	0.07
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0.15	0.11	0.09	0.10	0.16	0.11	0.10	0.13	0.05	0.18	0.25	0.06	0.13	0.15
Heptanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0.16	0.17	0.25	0.15	0.09	0.14	0.09	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
2-Pentanona	3.06	C5H10O	CET	A/B	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05
Nonanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0.01	0.06	0.08	0.00	0.11	0.07	0.06	0.05	0.01	0.08	0.09	0.13	0.12	0.13
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B														
Nopinona	NA	C9H14O	CET	B														
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O2	CET	A/B														
Butilacetato	1	C6H12O2	EST	A/B	0.10	0.05	0.03	0.04	0.08	0.02	0.07	0.06	0.02	0.08	0.09	0.10	0.15	0.09
n-Propilacetato	0.95	C5H10O2	EST	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-Metoxi-2-propil acetate	1.79	C6H12O3	EST	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	0.49	0.51	0.33	0.53	0.62	0.49	0.60	0.55	0.19	0.93	0.67	0.57	0.80	1.03
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	10.83	4.74	5.12	5.38	7.06	6.46	5.54	5.96	2.49	7.73	6.69	4.29	6.65	9.14
Pivaldehído	4.6	C5H10O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	0.12	0.26	0.37	0.25	0.83	0.61	0.25	0.38	0.11	0.82	0.92	1.33	1.20	1.04
Glicolaldehído	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pinonaldehído	4	C10H16O2	ALD	B	2.85	1.34	2.34	1.08	1.39	1.47	0.95	1.08	0.92	2.99	2.96	3.66	1.84	1.47
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	5.29	4.12	4.46	4.73	5.51	4.45	4.35	4.72	1.81	5.83	5.06	4.17	5.97	7.50
Formaldehído	7.16	CH2O	ALD	A/B	8.74	7.79	8.34	8.49	9.39	8.78	8.78	9.21	3.26	11.53	10.06	8.03	10.83	9.43
Acetaldehído	6.07	C2H4O	ALD	A/B	5.41	3.89	5.17	5.35	5.53	4.37	4.00	4.85	2.23	8.60	6.40	3.53	4.57	5.25
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0.00	0.10	0.00	0.03	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.03	0.07	0.08	0.12
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	1.89	1.50	1.53	1.32	2.01	1.93	1.75	1.75	0.77	1.99	1.78	1.48	1.95	2.49
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	1.31	0.14	0.31	0.06	0.15	0.08	0.08	0.09	0.03	0.16	0.25	0.11	0.21	0.20
3-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B														
4-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B														

Tabla 4.3. (Continuación 2/2).

Junio 2022																		
Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	B22	T22	P-T	LL22	Z22	TE22	HU22	MON	BI	P-BI	VI	V	NA22	LR22
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0.24	0.20	0.24	0.27	0.30	0.20	0.22	0.29	0.08	0.27	0.27	0.14	0.31	0.34
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	-0.05	-0.04	-0.06	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	-0.04	-0.02	-0.05	-	-0.03	-0.04	-0.05
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0.36	0.17	0.22	0.22	0.46	0.21	0.19	0.25	0.13	0.51	0.57	0.29	0.57	0.63
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.00	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0.32	0.46	0.58	0.71	0.65	0.53	0.54	0.80	0.24	0.84	0.69	0.44	0.58	0.65
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	2.53	1.68	1.89	2.41	2.84	2.19	2.13	2.47	0.90	3.91	2.97	1.74	2.30	3.10
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0.44	0.26	0.34	0.33	0.89	0.34	0.21	0.30	0.10	0.33	0.25	0.34	0.95	0.98
Metilglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	0.12	0.11	0.11	0.11	0.16	0.11	0.11	0.11	0.06	0.11	0.12	0.11	0.16	0.17
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B														
2,4-Hexadiendial	NA	C6H6O2	ALD	A/B														
Fenilacetaldéhid	NA	C8H8O	ALD	A/B														
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B														
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-	0.00	-0.01	-0.01
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B														
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B														
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	B														
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B														
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B														
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B														
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B														
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B														
Ácido Ftálico	NA	C8H6O4	ACA	A														
Hexametildiclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A														
Octametildiclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-0.01
Benzilalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.07	0.02	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.03	0.10
Fenol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.08	0.03	0.02	0.01	0.02
Hexilalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0.11	0.14	0.16	0.12	0.17	0.15	0.14	0.19	0.08	0.14	0.13	0.12	0.13	0.16

#### 4.1.1.2. Potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) por grupos de COVs

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figuras 4.3 a 4.5 y Tablas 4.4 y 4.5) muestra que en GU19, GU21 y M21 los hidrocarburos antropogénicos fueron los que contribuyeron a la mayor parte del PMFO (77, 72 y 71%). Sin embargo, las contribuciones de alcanos, alquenos y aromáticos difirieron sustancialmente en GU19 (11, 33 y 32%, respectivamente) respecto a GU21 y M21, en donde el dominio de los aromáticos era muy marcado (6 y 3%, 10 y 7%, y 57 y 61%, para alcanos, alquenos y aromáticos, respectivamente). Las contribuciones relativas al PMFO de aldehídos y cetonas fueron muy similares, y bastante reducidas, en las tres campañas (13-18 %, y 2%). Las contribuciones de los terpenos biogénicos fueron también relativamente similares (7-10%), con valores ligeramente superiores en M21, sobre todo debido al elevado PMFO obtenido para los terpenos en el fondo regional noreste (El Atazar, 85  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30%). Además cabe recordar que en GU19 los valores del PMFO fueron muy elevados, y que en los sectores HU-SE-CO, tanto el PMFO, como la contribución elevada de alquenos y alcanos, fueron constantes, con un claro cambio en el sector Monturque a Úbeda (sector JA, en donde los niveles de terpenos biogénicos se redujeron mucho, como se ha dicho anteriormente, probablemente debido a las bajas emisiones de los mismos por los olivos), con niveles de PMFO muy bajos, sobre todo por un descenso de los hidrocarburos (Figura 4.3). Sin embargo, en GU21, el PMFO de alquenos y alcanos se redujo a valores comparables a los de campañas de otras cuencas. Así pues, los niveles tan elevados de PMFO de alcanos y alquenos de GU19 se atribuyen sobre todo al impacto de emisiones de COVs del complejo petroquímico de Huelva; lo cual no fue observado en GU21. El dominio del PMFO de los aromáticos con contribuciones mucho más reducidas de alquenos en el caso de M21 y GU21, así como los niveles muy inferiores a GU19, se atribuyen a un dominio de los COVs derivados de las emisiones del tráfico rodado y otras fuentes urbanas, sin descartar algunos focos industriales. Así, en la estación de tráfico de Escuelas Aguirre de M21, se alcanzó una contribución de hidrocarburos al PMFO del 84%, de los que 77% se debía a aromáticos, 3% alcanos y 44% alquenos.

CS20, CS21, CyL20 y B19 presentan una contribución de hidrocarburos antropogénicos al PMFO muy inferior a la descrita para las tres campañas anteriores, con 56% en la primera, y 51-54 % en el resto (respecto a 71-76% en GU19, GU21, M21). En todo caso, y al igual que se describió para M21 y GU21, presentan una contribución al PMFO total de hidrocarburos dominada por los aromáticos (36% en BCN19, y 41-45% en el resto). En CS21, CyL20 y B19 hay que destacar también unas contribuciones relativas al PMFO total superiores de aldehídos (25, 29 y 36%, respectivamente), respecto a GU19, GU21, M21, y CS20 (13-19%).

Las mayores contribuciones relativas al PMFO total de los aldehídos (OCOVs generalmente secundarios procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de ellos) en CS21, CyL20 y B19 pueden indicar mayores transportes externos, o recirculación vertical (en el sentido de Gangoit et al., 2001), de masas de aire con COVs envejecidos, y por tanto oxidado; reduciéndose así la contribución relativa de hidrocarburos primarios e incrementando la de los OCOVs. Además, la mayor contribución de PMFO de aldehídos, y menor de hidrocarburos antropogénicos en B19 pudo también deberse a los elevados niveles de O<sub>3</sub> de esta campaña. Pero a su vez estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un elevado PMFO que hace incrementar los niveles de O<sub>3</sub> muy marcadamente. Así

pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros COVs primarios y generan O<sub>3</sub> una vez formados.

Además, es de destacar una contribución relativa al PMFO superior de cetonas en CS20 y CyL20 (9% frente a 2% en las otras cinco campañas, Figura 4.3), probablemente debido a los PMFOs totales reducidos de estas dos campañas. Así mismo, los ésteres contribuyeron con un 3% del PMFO en B19, mientras que en el resto de campañas solo alcanzaron 0-1%), probablemente debido a emisiones industriales. La gradación de estas contribuciones de ésteres a los COVs totales desde el área metropolitana de BCN y el Vallés hasta Vic (Figura 4.4), y el máximo de las contribuciones (8-14%) en Parets del Vallés, Montcada y la Garriga parecen indicar un origen industrial.

A destacar también las marcadas diferencias observadas dentro de cada campaña entre las contribuciones de PMFO de terpenos biogénicos en emplazamientos de fondo regional. Así en El Atazar (Noreste (NE) en M21) se alcanzaron 85 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 30% del PMFO; mientras que, en la misma campaña, en San Pablo de los Montes, Suroeste (SW) se alcanzaron solamente 14 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 8% del PMFO. En Els Ports, norte de CS21 (Vilafranca del Cid, VI) se alcanzaron 14 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 17% del PMFO, mientras que en dos emplazamientos equivalentes del sector oeste (Cirat, CI) se alcanzaron 56-61 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 34-37%, de manera simultánea en 2021; y 4 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 10% y 12-19 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 22-33%, respectivamente en 2020. En Peñausende en PO-CyL20 se alcanzaron 15 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, 30%, valores muy superiores al resto de emplazamientos de fondo regional de esta campaña.

En las campañas de julio de 2022 se evidencia un mayor predominio de los aldehídos, cetonas y ésteres respecto a las campañas de 2020 y 2021 (Figura 4.5 y Tabla 4.4), probablemente debido a los mayores niveles de O<sub>3</sub> que resultaron en un mayor consumo de COVs primarios por procesos de ozonólisis y generación de OCOVs. Así en la Cuenca del Ebro (LL22 y Z22, los aldehídos, cetonas y ésteres alcanzan 71-73% del PMFO total. Igual ocurre en NA22, LR22 y V22 (66-76%). En HU22, dominan los aromáticos, con un 56% de los PMFO total, debido a los altos niveles registrados en Monzón. Los terpenos, alquenos y alcanos analizados en este estudio contribuyen muy poco al PMFO total, destacando la contribución algo superior de los terpenos en VI22 (13% del PMFO total). Además, hay que destacar la alta contribución de los hidrocarburos aromáticos al PMFO de Zaragoza ciudad y proximidades de petroquímicas de Abanto y Tarragona (38-41% del PMFO), aún siendo muy importante las acetaldehídos, cetonas y ésteres (47-55 %). Además, en Monzón los aromáticos contribuyen con un 70% al PMFO y los OCOVs citados solo con el 20%).

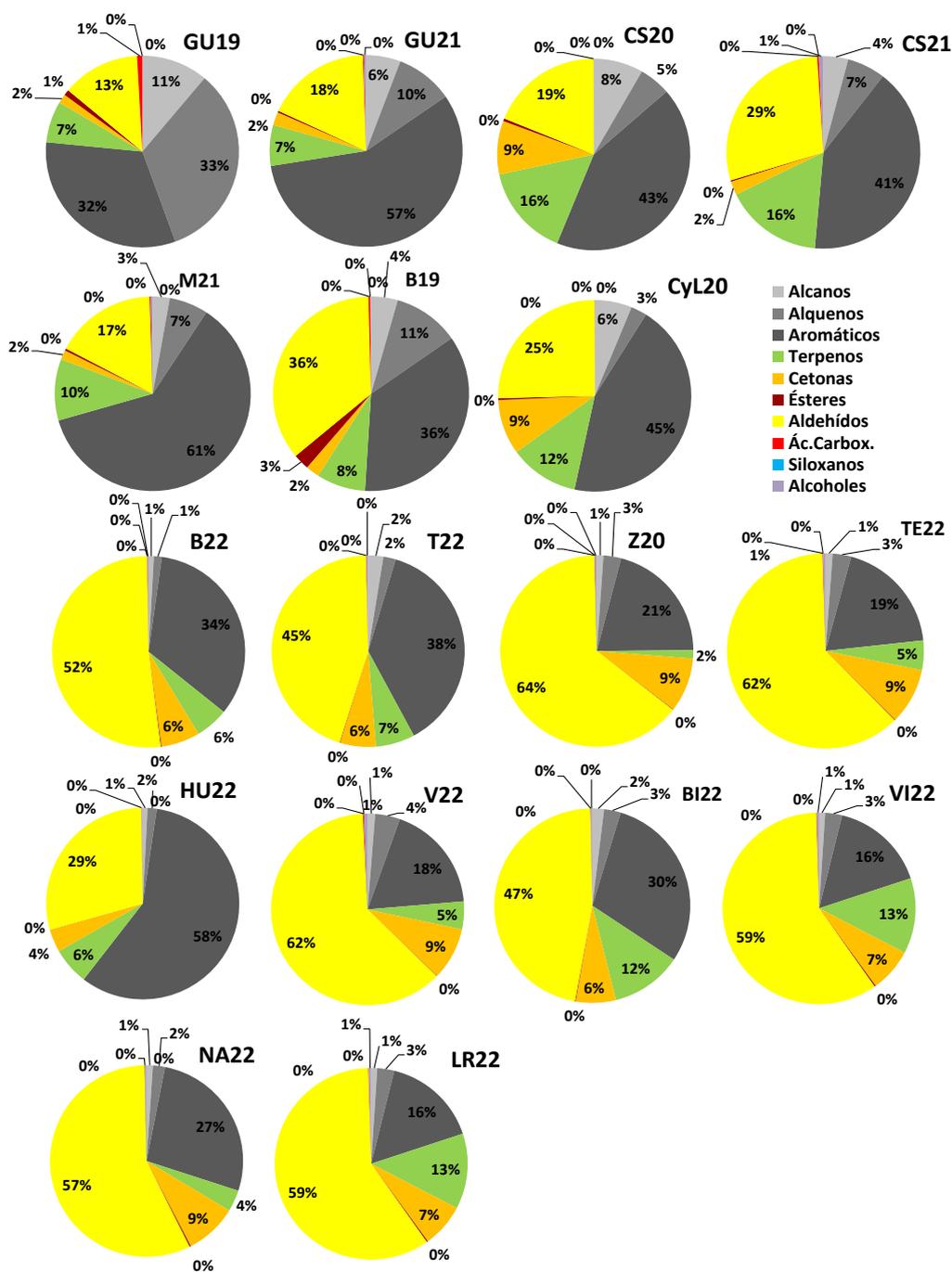
**Tabla 4.4.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JE, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior. MA, ciudad de Madrid; AM; área metropolitana Madrid; CM, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector suroeste San Pablo de los Montes); NE, fondo regional sector noreste (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; BCN, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL.

	2019					2021					2020					2021				
	HU	SE	CO	JA	GU	HU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I
Alcanos	71	69	53	6	49	26	7	5	6	12	6	6	4	3	5	8	7	4	10	7
Alquenos	176	181	204	28	146	22	16	17	25	20	2	4	4	4	3	12	11	10	10	11
Aromáticos	155	230	167	13	141	144	79	94	148	119	56	22	12	10	28	98	80	39	31	70
Terpenos	45	43	34	3	31	10	22	12	19	14	7	13	15	4	10	28	26	50	12	28
Cetonas	8	8	6	5	7	4	5	4	6	5	5	6	7	6	6	4	5	4	2	4
Ésteres	1	9	5	1	4	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aldehídos	65	57	57	51	57	34	33	37	44	37	13	13	13	9	12	33	66	50	33	49
Ác.Carbox.	5	6	4	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Siloxanos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcoholes	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	2	1	3	1
<b>COVs total</b>	<b>526</b>	<b>604</b>	<b>532</b>	<b>108</b>	<b>438</b>	<b>241</b>	<b>164</b>	<b>171</b>	<b>249</b>	<b>209</b>	<b>90</b>	<b>64</b>	<b>56</b>	<b>36</b>	<b>65</b>	<b>184</b>	<b>197</b>	<b>158</b>	<b>102</b>	<b>172</b>

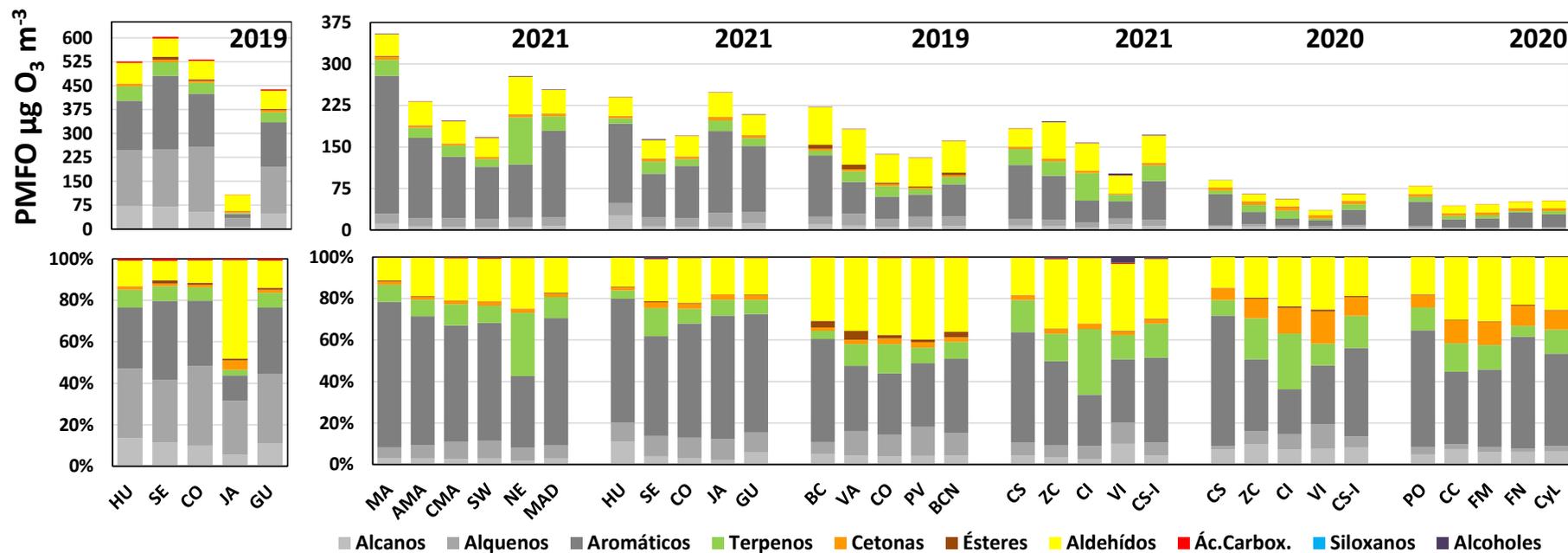
	2021						2019					2020				
	MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
Alcanos	11	7	5	5	5	7	11	8	5	5	7	4	3	3	3	3
Alquenos	18	15	16	15	17	16	13	22	14	18	18	3	1	1	1	1
Aromáticos	249	144	111	95	96	156	111	57	41	40	58	45	15	17	28	23
Terpenos	29	18	20	14	85	26	8	19	19	10	13	9	6	5	3	6
Cetonas	5	4	3	3	5	4	4	4	4	3	4	5	5	5	5	5
Ésteres	2	1	0	0	0	1	7	8	2	2	4	0	0	0	0	0
Aldehídos	39	43	40	34	68	43	68	64	51	51	58	14	13	14	12	13
Ác.Carbox.	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
Siloxanos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcoholes	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>COVs total</b>	<b>355</b>	<b>233</b>	<b>198</b>	<b>168</b>	<b>278</b>	<b>254</b>	<b>222</b>	<b>183</b>	<b>137</b>	<b>131</b>	<b>162</b>	<b>79</b>	<b>44</b>	<b>46</b>	<b>51</b>	<b>53</b>

**Tabla 4.5.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca, V, Valencia interior, BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón.

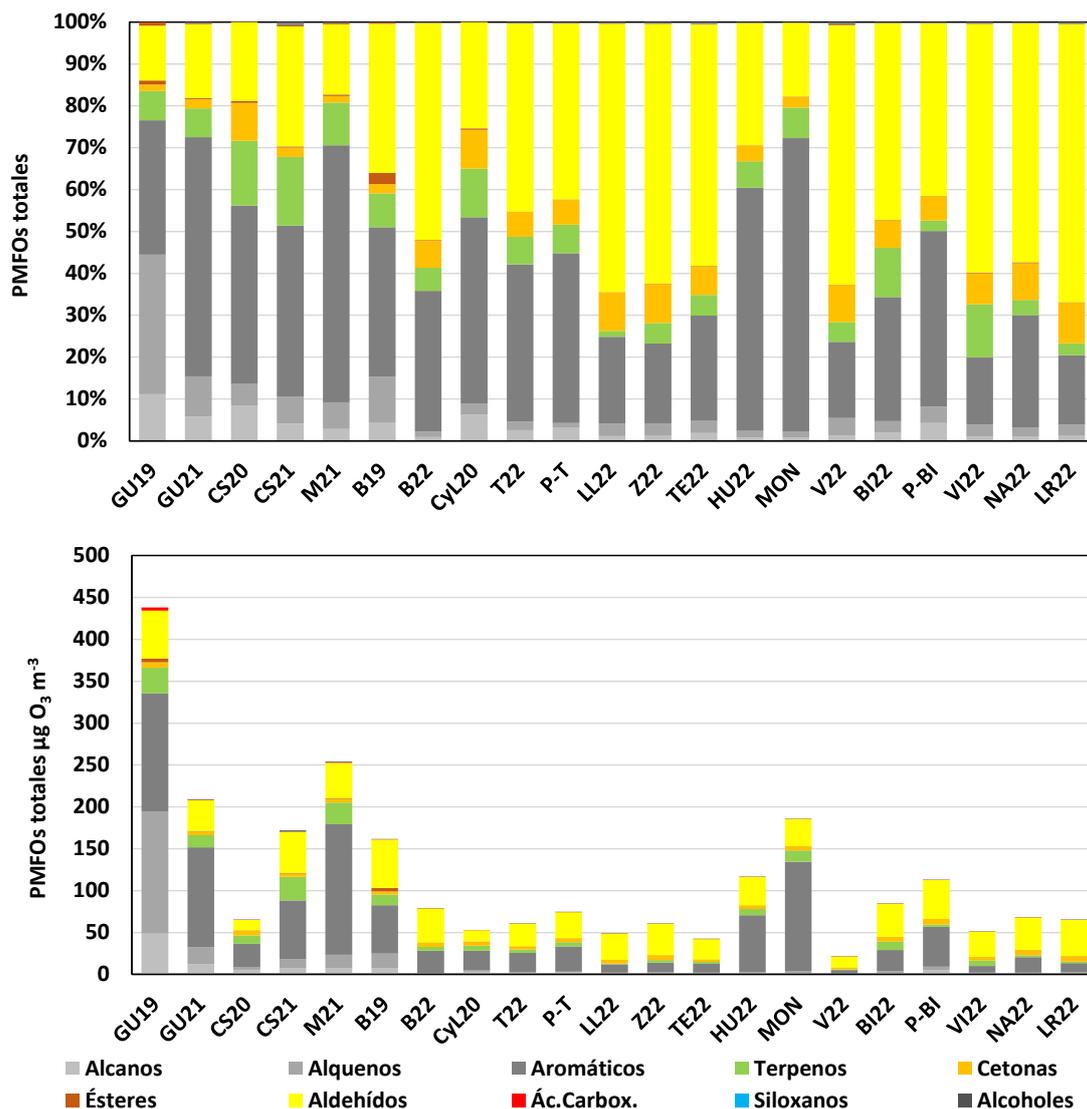
	GU19	GU21	CS20	CS21	M21	B19	B22	CyL20	T22	P-T	LL22	Z22	TE22	HU22	MON	V22	BI22	P-BI	VI22	NA22	RI22
Alcanos	49	12	5	7	7	7	1	3	2	2	1	1	1	1	1	0	2	5	1	1	1
Alquenos	146	20	3	11	16	18	1	1	1	1	1	2	1	2	3	1	2	4	1	1	2
Aromáticos	141	119	28	70	156	58	27	23	23	30	10	12	11	68	130	4	25	47	8	18	11
Terpenos	31	14	10	28	26	13	4	6	4	5	1	3	2	7	14	1	10	3	7	2	2
Cetonas	7	5	6	4	4	4	5	5	4	4	4	6	3	4	5	2	6	7	4	6	6
Ésteres	4	1	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aldehídos	57	37	12	49	43	58	41	13	27	31	31	38	24	34	33	13	40	47	30	39	44
Ác.Carbox.	4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Siloxanos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcoholes	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PMFO total	438	209	65	172	254	162	79	53	61	75	49	61	42	117	186	22	85	113	51	68	66



**Figura 4.3.** Contribuciones de los diferentes grupos de COVs al valor medio de Potencial Máximo de Formación de  $O_3$  (PMFO en  $\mu gO_3 m^{-3}$ ) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en  $g O_3$  potencialmente formado por  $g$  COV en condiciones de formación de  $O_3$  sensitivas a los COVs) según Venecek et al (2018) y las concentraciones medias de cada COV; para cada una de las siete campañas de medida. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T; Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca, V, Valencia interior, BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra.



**Figura 4.4.** Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JA, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior. MA, ciudad de Madrid; AM; área metropolitana Madrid; CM, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector suroeste (San Pablo de los Montes.); NE, fondo regional sector noreste (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; BCN, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL. Inferior: ídem, pero en cuanto a contribución relativa de los grupos de COVs a los niveles de PMFO totales.



**Figura 4.5.** Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T; Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca, V, Valencia interior, BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón. Inferior: ídem, pero en cuanto a contribución relativa de los grupos de COVs a los niveles de PMFO totales.

#### 4.1.2. Conclusiones: COVs con alta contribución al potencial máximo de formación de $\text{O}_3$

A modo de conclusiones, se listan en este apartado los COVs identificados con mayor potencial impacto en la formación de  $\text{O}_3$  en las diferentes campañas y en común para las 5 zonas de estudio. Pero antes de ello debemos recordar los siguientes aspectos:

- Nuestro sistema de muestreo y análisis es un método indicativo.
- El método utilizado no permite determinar las concentraciones de COVs <C5. No se pueden analizar con este método COVs relevantes para la formación de  $\text{O}_3$ , como isopreno, eteno, propeno, buteno o etanol.

- El Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) de un COV determinado resulta de multiplicar la su concentración por el *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Venecek et al., 2018, en g de O<sub>3</sub> que puede formar como máximo por g del COV específico). Así pues, el PMFO no depende solo de su concentración sino también de su valor MIR.
- El PMFO no muestra el O<sub>3</sub> real que se forma a partir de cada COV, sino el máximo que se podría formar en caso de que toda su concentración se consumiera en la formación de O<sub>3</sub>, y que no hubiera competencia entre COVs para ello. Por tanto, no debe utilizarse a nivel cuantitativo sino para identificar los COVs con mayor potencial de formación de O<sub>3</sub>, cruzando sus concentraciones con los valores MIR.
- En algunas campañas se han registrado altos niveles de octeno y hepteno, compuestos muy reactivos que generalmente se encuentran en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Creemos que sus altas concentraciones se deben a problemas en las mediciones y por tanto no se tienen en cuenta en las conclusiones finales de este estudio.

También es importante destacar que:

- Algunos de los COVs con alto PMFO, como pineno, camfeno, cimeno, sabinketona, entre otros, son de origen biogénico y por tanto sus emisiones no son reducibles, pero sí que hay que tener en cuenta sus concentraciones a la hora de evaluar el potencial máximo de reducción de O<sub>3</sub> en el Plan Nacional.
- Algunos compuestos pueden proceder de emisiones tanto antropogénicas como biogénicas. Así, a modo de ejemplo el isopreno en ambientes urbanos puede proceder de ambos orígenes.
- La mayoría de los COVs oxigenados (OCOVs, sobre todo aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, los dos primeros grupos con especies con muy elevados valores MIR) pueden presentar un origen secundario mayoritario. Además de ser predominantemente secundarios, algunos aldehídos y cetonas pueden presentar origen tanto biogénico como antropogénico pues resultan de la oxidación de hidrocarburos de ambos orígenes.
- Estos OCOVs pueden también tener origen primario y ser emitidos directamente por la vegetación o por fuentes antropogénicas.
- Las masas de aire envejecidas que son transportadas a largas distancias se caracterizarán por mayor proporción de OCOVs/COVs, pero altos niveles de O<sub>3</sub> locales pueden acelerar la oxidación de HCOVs a OCOVs e incrementar también OCOVs/COVs.

Teniendo en cuenta las limitaciones expuestas, los COVs antropogénicos que se identifican aquí como aquellos con mayores valores de PMFO son los que el Plan Nacional de O<sub>3</sub> debe tomar medidas para reducir al máximo sus emisiones antrópicas en las cuencas estudiadas.

En las Tabla 4.6 y 4.7 se muestra para cada campaña de mayor a menor los PMFOs determinados para cada COV analizado. Se han incluido en cada caso solamente los COVs con PMFO > 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>. Se han coloreado las diferentes especies de COVs para que puedan ser identificadas más rápidamente en las siete listas.

Teniendo en cuenta que no se han podido analizar COVs con posible elevado PMFO (como isopreno, eteno, propeno, buteno, entre otros), a continuación, se resumen los precursores COVs de O<sub>3</sub> con mayor concentración y PMFO en general y posteriormente para cada cuenca aérea estudiada.

- **o,m,p-xileno. Los isómeros de xileno** son los primeros o segundos en todas las campañas.

- **Tolueno** se evidencia también como un alto contribuidor al PMFO, ocupando también la segunda o primera posición en todas las campañas.
- **Etilbenceno** figura entre segundo y quinto contribuidor al PMFO en todas las campañas.
- Deben también considerarse **isopreno, eteno, propeno y buteno**, no medidos en estas campañas, pero con alto MIR.
- **Camfeno y  $\alpha$ - y/o  $\beta$ -pineno (biogénicos)** figuran entre los 10 COVs con mayores contribuidores al PMFO en todas las campañas.
- **1,3,5-, 1,2,4- y 1,2,3-trimetoilbenceno** en sus diferentes isómeros están entre los 10 primeros contribuidores al PMFO en la mayoría de las campañas.
- **Propilbenceno** ocupa la posición 8 y 11 en dos campañas y 20 en otra.
- **4-etiltolueno** también está entre los 10 primeros contribuidores en bastantes campañas.
- **Butanal, acetaldehído y formaldehído (parcialmente secundarios)** figuran entre las primeras 10 posiciones en casi todas las campañas.

Además de estos hay algunos COVs específicamente enriquecidos en alguna de las campañas/cuencas que se identifican en los apartados siguientes.

#### 4.1.2.1. Guadalquivir julio de 2019 y 2021

Los COVs con mayores PMFO en GU19 fueron **una relativa amplia variedad de aromáticos (tolueno, 42  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; 1,3,5,-trimetilbenceno, 17; o,m,p-xileno, 29; y 1,3,5 trimetilbenceno, 8), terpenos (camfeno y  $\alpha$ -pineno, 14 y 10), alcanos (dodecano y decano, 10 y 8) y aldehídos (butanal, pivaldehído y heptanal, 10, 8 y 8)**. Ver primera columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre 7 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En GU21 estos fueron **aromáticos (o,m,p-xileno, 52  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; tolueno, 45; etilbenceno, 32; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; y 4-etiltolueno, 4), aldehídos (formaldehído, 16; acetaldehído, 12; y butanal, 4), terpenos ( $\alpha$ -pineno y camfeno, 5 y 4) y metilciclohexano (4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ )**. Ver segunda columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre  $\mu\text{g 4 y 1 O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Así pues, **o,m,p-xileno, tolueno, etilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, o- y m, p-xileno, 4-etiltolueno,  $\alpha$ -pineno y camfeno coinciden entre los primeros en orden de contribuciones a PMFO tanto en GU19 como en GU21**. Dado que se no se detectan los alquenos <C6, **eteno a hexeno**, con MIR entre 5.1 y 9.3  $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ COV}$ , cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C5, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

El hecho de que las concentraciones de estos COVs en GU19 sean muy superiores a las obtenidas en GU21 y resto de campañas, además de presentar una concentración muy elevada en HU-SE-CO y no en JA, indica que su fuente principal es con mucha probabilidad el complejo petroquímico de HU, y más específicamente algunas plantas que no estén en las instalaciones petroquímicas de Porto y Castellón. Igualmente, los alcanos y alquenos con muy elevada concentración en HU-SE-CO durante GU19 y no en GU21, pueden atribuirse a emisiones del mismo complejo petroquímico. Aunque por lo general sus fuentes principales son algunos combustibles y procesos, así como los vehículos, los niveles muy superiores de estos alquenos y alcanos en GU19 apuntan al origen petroquímico de los COVs principales precursores de  $\text{O}_3$ .

La hexanona con muy elevados niveles en el sector JA en GU19, y no en GU21, tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, que podría estar relacionado con las plantas orujeras.

Hay un gran número de compuestos biogénicos, como son los terpenos, las cetonas biogénicas, así como otros compuestos carboxílicos que tienen su origen en la oxidación de terpenos, como metacroleína, pinonaldehído, nonpinona, acetona, endolim, entre otros. Muchos de los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provienen tanto de la oxidación de compuestos biogénicos como antrópicos.

#### 4.1.2.2. Castellón-interior julio de 2020 y 2021

Los niveles de PMFO en CS20 fueron muy bajos si se comparan con el resto de las campañas (excepto PO-CyL20), y destacan por su mayor contribución a PMFO los **aromáticos (tolueno, 11  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno 3; y 1,2,4-trimetilbenceno y 1,2,3-trimetilbenceno 4), los terpenos (camfeno, m-cimeno y  $\beta$ -pineno, 8 en conjunto, muy elevados en la zona rural de Cirat y mucho menos en la de Vilafranca), 2,2 dimetilbutano (3), formaldehído (2) y sabinketona (2)**. Ver tercera columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En CS21 los valores de PMFO obtenidos fueron muy superiores y comparables a los obtenidos en B19, GU21 y M21. Así en 2021 los COVs con mayor contribución al PMFO fueron: **aromáticos (o,m,p-xileno, 23  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; tolueno, 19; etilbenceno, 13, propilbenceno, 3 y estireno,3), aldehídos (formaldehído, 17, acetaldehído, 11; butanal, 7; y heptanal, 6), terpenos ( $\alpha$ -pineno, 14; camfeno, 8, m-cimeno, 3 y limoneno, 3), y sabinketona (3)**. Ver cuarta columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Así pues, en CS21, hay una mayor contribución de xileno y etilbenceno probablemente debido a una mayor influencia de emisiones de procesos específicos del complejo petroquímico, y de mayores niveles de algunos aldehídos. El etilbenceno está asociado a emisiones de procesos que usan combustibles fósiles, como los vehículos, mientras que las elevadas concentraciones de aldehídos se pueden deber a mayores concentraciones de  $\text{O}_3$  en CS21 respecto a 2020 que hayan oxidado más intensamente los COVs primarios. Por otra parte, un número elevado de aldehídos y el octeno parecen presentar mayores concentraciones en la zona cerámica de L'Alcora y podrían estar relacionados con emisiones de este sector.

En CS21 los principales COVs, con mayor contribución al PMFO fueron una relativa amplia variedad de aromáticos, como tolueno, etilbenceno y o-xileno, presentes en los derivados del petróleo, lo cual se debe a una mayor contribución del complejo petroquímico. A estos les siguen aldehídos como formaldehído, acetaldehído, heptanal, nonal, etc., provienen sobre todo de reacciones secundarias de ozonólisis de COVs primarios, y también probablemente de la industria cerámica, pues estos son usados como productos de base solvente para la decoración digital. Hay aportes de PMFO también de un gran número de compuestos biogénicos, como son los terpenos y las cetonas biogénicas. Muchos aldehídos y cetonas provienen tanto de la oxidación de compuestos antrópicos como biogénicos.

**Tolueno, o-, y m,p-xileno, etilbenceno entre los aromáticos, los terpenos biogénicos camfeno y cimeno y formaldehído y sabinketona, figuran entre los COVs con mayor PMFO en las dos campañas de CS-I.** Al igual que en otras campañas, dado que se no se detectan los alquenos <C6, eteno a hexeno, con elevado MIR, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan

relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C5, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

#### 4.1.2.3. Madrid julio de 2021

Los valores de PMFO medidos en M21 fueron relativamente altos. Los COVs con mayor contribución al PMFO medio de la cuenca de Madrid fueron **aromáticos (o,m,p-xileno 72  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; etilbenceno, 57; y tolueno, 39, además de 4-etilbenceno, 5; propilbenceno 4, y 1,3,5, trimetilbenceno, 3), seguidos a mucha distancia por aldehídos (formaldehído y acetaldehído, 15 en cada caso; y butanal, 7), terpenos biogénicos ( $\alpha$ -pineno, 11; camfeno, 6 y m-cimeno, 3) y sabinketona (3). Ver quinta columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Es importante remarcar que 156  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  del PMFO se aporta por 4 compuestos aromáticos específicos, y derivados probablemente de las emisiones del tráfico rodado.**

Al igual que en otras campañas, dado que se no se detectan los alquenos <C6, **eteno a hexeno**, con elevado MIR, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C5, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

Las contribuciones al PMFO de M21 (71% hidrocarburos, 17% aldehídos, 10% terpenos y 2% de cetonas) son similares a GU21 (73, 18, 7, y 2%, respectivamente), y superiores en hidrocarburos respecto a CS20 (58, 19, 16 y 9%) y PO-CyL20 (54, 25, 12 y 9%), y especialmente a las de B19, con mayor peso de aldehídos (51, 36, 8 y 2%). A su vez son inferiores en hidrocarburos (alcanos y alquenos) a las de GU19 (75, 15, 7 y 2%) cuando las emisiones del complejo petroquímico de Huelva tuvieron un impacto probablemente muy relevante en los perfiles de COVs. **Merece destacar que en El Atazar el perfil de PMFO (43% hidrocarburos, 24% aldehídos, 30% terpenos y 2% cetonas) es marcadamente diferente (por enriquecimiento en terpenoides biogénicos) al resto de los emplazamientos estudiados en la campaña, incluido S. Pablo de los Montes, con una proporción mucho menor de PMFO de terpenos.**

#### 4.1.2.4. Barcelona-Vic julio de 2019 y 2022

Esta cuenca se caracteriza por un marcado incremento de la contribución de OCOVs al PMFO total, en cuyos cálculos de PMFO destacan por sus mayores contribuciones los **aromáticos (tolueno, 22  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 16; etilbenceno, 8; y 1,3,5 trimetilbenceno, 44), múltiples aldehídos (heptanal, 10; butanal, 8; formaldehído, 6; glicolaldehído, 6, pivaldehído, 7; acetaldehído, 4; y nonanal, 4), los terpenos ( $\alpha$ -pineno, 6; y camfeno, 5) y un éster (butilacetato, 4). Al igual que en otras campañas, dado que se no se detectan los alquenos <C6, **eteno a hexeno**, con elevado MIR, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C5, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.**

La mayor concentración de aldehídos (generalmente OCOVs secundarios procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de estos), es probablemente resultado de los elevados niveles de  $\text{O}_3$  de esta zona respecto al resto de las cuencas aéreas estudiadas. Pero a su vez estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un

elevado PMFO que hace incrementar los niveles de O<sub>3</sub> muy marcadamente. Así pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros COVs primarios y generan O<sub>3</sub> una vez formados.

En la campaña de 2022 el PMFO se reduce mucho al bajar los niveles de COVs respecto a 2019, e incrementa marcadamente la fracción de OCOVs. Destacan por su contribución al PMFO los **aromáticos (tolueno, 8 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>; o,m,p-xileno, 6; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; etilbenceno, 3; y 1,2,3 trimetilbenceno, 2), múltiples aldehídos (butanal, 11; formaldehído, 9; acttaldehído 5; hexanal, 5; pinonaldehído, 3; propanal, 3)**. Así pues, se repiten mucho VOCs respecto a 2019.

#### 4.1.2.5. Castilla y León julio de 2020

EL PMFO de esta campaña fue muy inferior al del resto (excepto los valores similares de CS20). Destacan por su contribución al PMFO también los **aromáticos, con o,m,p-xileno, tolueno, trimetilbenceno (varios isómeros), etilbenceno y etiltolueno, con 2-6 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup> cada uno, seguidos de los terpenos camfeno, α-pineno y m-cimeno, con 6 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup> en su conjunto, los aldehídos formaldehído, acetaldehído y butanal, con PMFO, con 6 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup> entre los tres**. Ver séptima columna de la Tabla 4.5 para PMFOs entre 2 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

#### 4.1.2.6. Tarragona y Lleida julio de 2022

Los PMFOs de las campañas de 2022 fueron inferiores a las de 2019-2020, y con un mayor peso de los OCOVs, aldehídos y cetonas, respecto a hidrocarburos antrópicos. Destacan por su contribución al PMFO de T22, también los **aromáticos (tolueno, 11 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup>; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno, 2) y los aldehídos (formaldehído, 8; butanal, 5; hexanal, 4; acetaldehído 4; pentanal, 2) e hidroxiacetona (2)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

Los resultados obtenidos para LL22 son similares, pero con concentraciones de hidrocarburos inferiores. Destacan por su contribución al PMFO de LL22, también los **aromáticos (tolueno, 2 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup> y o,m,p-xileno, 3) y los aldehídos (formaldehído, 8; butanal, 5; hexanal, 5; acetaldehído 5; propanal, 2) e hidroxiacetona (2)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

#### 4.1.2.7. Zaragoza, Huesca, Teruel y Valencia interior julio de 2022

Como en el resto de las campañas de julio 2022 el PMFO está muy dominado por los OCOVs, de origen mayoritariamente secundario (derivados de la oxidación de hidrocarburos primarios) por ozonólisis. Destacan por su contribución al PMFO de Z22, también los **aromáticos (tolueno, 3 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup>; o,m,p-xileno, 3 y etilbenceno, 2), pero sobretudo los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 7; hexanal, 6; acetaldehído, 6; propanal 3; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

En HU22, debido a los relativamente elevados niveles de hidrocarburos en Monzón, los aportes de aromáticos al PMFO son muy superiores. Destacan por su contribución al PMFO de HU22, los **aromáticos (o,m,p-xileno 18 µg O<sub>3</sub> m<sup>3</sup>; etilbenceno, 13; 1,3,5 trimetilbenceno y 1,2,3 trimetilbenceno, 12 entre los dos; y tolueno 3), los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 6; hexanal, 4; acetaldehído 4; propanal, 2; pentanal, 2) e hidroxiacetona (2), además de terpenos (canfeno, 3 y α-pineno, 2)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>. La contribución de

los aromáticos es muy diferente a la de los ambientes urbano, con una ratio tolueno/xileno muy bajo, lo cual refleja un origen industrial o de talleres de pintura en lo referente a los relativamente altos niveles de Monzón.

En TE22 (emplazamientos de fondo regional) el dominio por los OCOVS es absoluto, con los hidrocarburos individualmente aportando  $<1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ , y destacando **los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 6; hexanal, 4; acetaldehído 4; propanal, 2) e hidroxiacetona (2)**.

En V22 (también emplazamientos de fondo regional), los resultados son muy similares a los de TE22, con los hidrocarburos individualmente aportando  $<1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ , y destacando **los aldehídos (formaldehído, 3; butanal, 2; hexanal, 2; acetaldehído 2)**.

#### 4.1.2.8. Vizcaya y Álava julio de 2022

En Vizcaya se incrementa la contribución de hidrocarburos al PMFO por incluir el estudio de estaciones en la ciudad de Bilbao y en las proximidades de la refinería de Abanto. Destacan por su contribución al PMFO de BI22, también los **aromáticos (tolueno,  $10 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ; o,m,p-xileno, 6 y etilbenceno, 4)**, **los aldehídos (formaldehído, 10; butanal, 7; acetaldehído 6; hexanal, 5; propanal, 3; pinonaldehído, 3; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3)**, pero también la suma de **terpenos (m-cimeno+canfeno+a-pineno+limoneno, 9)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y  $1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ .

Los resultados obtenidos par Álava son bastante diferentes al tratase de emplazamientos de fondo regional. En VI22 los resultados son muy similares a los de TE22 y V22, con solamente tolueno aportando un PMFO de  $3 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ , y el resto de hidrocarburos individualmente aportando  $<1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ , y destacando **los aldehídos (formaldehído, 8; butanal, 4; hexanal, 4; pinonaldehído, 4; acetaldehído 4; propanal), hidroxiacetona (2); pero con mayor contribución de terpenos (canfeno+a-pineno, 6)**.

#### 4.1.2.9. La Rioja y Navarra julio de 2022

Los resultados obtenidos para LR22 y NA 22 son intermedios entre los de VI22 y BI22, pero con menor aporte de terpenos al PMFO. Destacan por su contribución al PMFO de NA22, también los **aromáticos (tolueno,  $6 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno, 3)**, **los aldehídos (formaldehído, 11; butanal, 7; hexanal, 6; acetaldehído 5; propanal, 2; pinonaldehído, 2; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3)**. En LR 22 destacan menos **los aromáticos (o,m,p-xileno,  $4 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ; tolueno, 3 y etilbenceno, 2)**, **los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 9; acetaldehído 5; propanal, 3)**. Ver la Tabla 4.7 para PMFOs entre 2 y  $1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ .

**Tabla 4.6.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación (PMFO,  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para COVs con Mayor PMFO ( $>1 \mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio 2019 a 2021 (se indica el año en cada caso). El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. Se han coloreado los HCOVs para que se pueda observar fácilmente el cambio de orden en cuanto a PMFO en cada campaña. Los OCOVs (aldehídos, cetonas, ésteres, silxano y ácidos carboxílicos no se han coloreado).

GUADALQUIVIR		CASTELLÓN-INTERIOR		MADRID	BARCELONA-VIC	PORTUGAL-CyL
2019	2021	2020	2021	2021	2019	2020
Tolueno 42	o,m,p-Xileno 52	Tolueno 11	Tolueno 19	o,m,p-Xileno 72	Tolueno 22	o,m,p-Xileno 8
o,m,p-Xileno 29	Tolueno 45	o,m,p-Xileno 6	o,m,p-Xileno 23	Etilbenceno 57	o,m,p-Xileno 16	Tolueno 5
Etilbenceno 19	Etilbenceno 32	Camfeno 4	Formaldehído 17	Tolueno 39	Heptanal 10	Etilbenceno 4
1,3,5-Trimetilben. 17	Formaldehído 16	Etilbenceno 3	$\alpha$ -pineno 13	Formaldehído 15	Etilbenceno 8	1,2,3-Trimetilben. 3
Dodecano 14	Acetaldehído 12	2,2-Dimetilbutano 3	Etilbenceno 13	Acetaldehído 15	Butanal 8	Formaldehído 2
Camfeno 14	$\alpha$ -pineno 5	m-Cimeno 2	Acetaldehído 11	$\alpha$ -pineno 11	Pivaldehído 7	$\alpha$ -pineno 2
1,2,3-Trimetilben. 12	Butanal 4	$\beta$ -Pineno 2	Camfeno 8	Butanal 7	Formaldehído 6	Camfeno 2
Propilbenceno 10	Metilciclohexano 4	1,2,4-Trimetilben. 2	Butanal 7	Camfeno 6	Glicolaldehído 6	Butanal 2
$\alpha$ -pineno 10	1,2,4-Trimetilben. 4	Formaldehído 2	Heptanal 6	4-Etiltolueno 5	$\alpha$ -pineno 6	1,3,5-Trimetilben. 1.7
Butanal 10	4-Etiltolueno 4	1,2,3-Trimetilben. 2	1,2,3-Trimetilben. 3	Limoneno 4	Camfeno 5	4-Etiltolueno 2
Pivaldehído 8	Camfeno 4	Sabinaketona 2	Propilbenceno 3	Propilbenceno 4	Butilacetato 4	m-Cimeno 1
Decano 8	1,2,3-Trimetilben. 3	Acetaldehído 1	Limoneno 3	m-Cimeno 3	Acetaldehído 4	1,2,4-Trimetilben. 1
Heptanal 8	Limoneno 3	2,3-Butanediona 1	m-Cimeno 3	1,2,4-Trimetilben. 3	Nonanal 4	Acetaldehído 1
Tetradecano 7	Sabinaketona 3	Estireno 1	Estireno 3	Sabinaketona 3	1,3,5-Trimetilben. 4	Dodecano 1
Hexano 6	Propilbenceno 2	Butanal 1	Sabinaketona 3	1,2,3-Trimetilben. 2	1,2,3-Trimetilben. 3	2,3-Butanediona 1
4-Etiltolueno 6	m-Cimeno 2	Dodecano 1	Hexanal 2	Dodecano 2	Hexanal 3	Metilgloxal 1
Formaldehído 6	Hexano 2	1,3,5-Trimetilben. 1	1,2,4-Trimetilben. 2	Decano 2	Pinonaldehído 3	Metil vinil cetona 1
Acetaldehído 5	1,3,5-Trimetilben. 2	Metilgloxal 1	4-Etiltolueno 2	Heptanal 1	Propilbenceno 3	Gloxal 1
m-Cimeno 4	Heptano 1	Metil vinil cetona 1	Dodecano 1	1,3,5-Trimetilben. 1	Heptano 2	Sabinaketona 1
Butilacetato 4	Nonano 1	Gloxal 1	Decano 1	$\beta$ -Pineno 1	Dodecano 2	Tetradecano 1
Nonanal 4	Acetona 1	Crotonaldehído 1	Isobutanal 1	Propanal 1	Tetracloroetileno 2	Crotonaldehído 1
Heptano 4	Tetradecano 1	Acroleína 1	Octano 1	Acetona 1	Pentanal 2	Propanal 1
Ácido propanoico 4	Heptanal 1	$\alpha$ -pineno 1	Nonanal 1	Nonano 1	Metacroleína 1	Acroleína 1
Hexanal 3	Octano 1	Tetradecano 1	Propanal 1	Hexanal 1	m-Cimeno 1	
Nonano 3	Dodecano 1	Propanal 1	Acetona 1	Butilacetato 1	Hidroxiacetona 1	
Glicolaldehído 3	Propanal 1		Nonano 1	Isobutanal 1	4-Etiltolueno 1	
Benceno 2	2-Metilpentano 1		1,3,5-Trimetilben. 1	Tetradecano 1	Decano 1	
Undecano 2	$\beta$ -Pineno 1		Metilciclohexano 1	Hexano 1	Estireno 1	
Metacroleína 2	Butilacetato 1		$\beta$ -Pineno 1	Ácido propanoico 1	Acroleína 1	
Sabinaketona 2	Glicolaldehído 1				Benceno 1	
Metilciclohexano 2	Isobutanal 1					

**Tabla 4.6. (Continuación).**

GUADALQUIVIR		CASTELLÓN-INTERIOR		MADRID	BARCELONA-VIC	PORTUGAL-CYL
2019	2021	2020	2021	2021	2019	2020
Pinonaldehído	2				Octanal	1
Octano	2				Hexano	1
Tetracloroetileno	2				Tetradecano	1
Pentanal	2				Sabinaketona	1
1,2,4-Trimetilben.	1					
β-Pineno	1					
Hidroxiacetona	1					
Limoneno	1					
Metil vinil cetona	1					
Indano	1					
2,3-Butanediona	1					
Metilglioxal	1					
Crotonaldehído	1					
Hexanona	1					
Octanal	1					
o-Propiltolueno	1					
m-Propiltolueno	1					
Acroleina	1					
Propanal	1					
Glioxal	1					

**Tabla 4.7.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación (PMFO,  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para COVs con Mayor PMFO ( $>1 \mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio 2019 a 2021 (se indica el año en cada caso). El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. Se han coloreado los HCOVs para que se pueda observar fácilmente el cambio de orden en cuanto a PMFO en cada campaña. Los OCOVs (aldehídos, cetonas, ésteres, silxano y ácidos carboxílicos no se han coloreado).

	B22	T22	LL22	ZA22	TE22	HU22	V22	BI22	VI22	NA22	LR22
Butanal	11 Tolueno	11 Formaldehído	8 Formaldehído	9 Formaldehído	9 Etilbenceno	13 Formaldehído	3 Formaldehído	10 Formaldehído	8 Formaldehído	11 hidrociact 3 pe	9
Formaldehído	9 Formaldehído	8 Butanal	5 Butanal	7 Butanal	6 o-Xileno	11 Butanal	2 Tolueno	10 Butanal	4 Butanal	7 Butanal	9
Tolueno	8 Butanal	5 Acetaldehído	5 Acetaldehído	6 Hexanal	4 Formaldehído	9 Acetaldehído	2 Butanal	7 Hexanal	4 Tolueno	6 Hexanal	8
Acetaldehído	5 m,p-Xileno	4 Hexanal	5 Hexanal	6 Acetaldehído	4 1,3,5-Trimetilb	8 Hexanal	2 Acetaldehído	6 Pinonaldehído	4 Hexanal	6 Acetaldehído	5
Hexanal	5 Hexanal	4 Propanal	2 Tolueno	3 Propanal	2 m,p-Xileno	7 Tolueno	1 Hexanal	5 Acetaldehído	4 Acetaldehído	5 Propanal	3
o-Xileno	4 Acetaldehído	4 Tolueno	2 Propanal	3 Pentanal	2 Butanal	6 Pinonaldehído	1 Etilbenceno	4 Camfeno	3 Etilbenceno	3 Tolueno	3
1,3,5-Trimetilb	4 Etilbenceno	2 Hidroxiacetona	2 Hidroxiacetona	3 Hidroxiacetona	2 Hexanal	4 Propanal	1 m,p-Xileno	3 a-pineno	3 m,p-Xileno	3 Hidroxiacetona	3
Etilbenceno	3 Hidroxiacetona	2 m,p-Xileno	2 m,p-Xileno	2 Pinonaldehído	1 Acetaldehído	4 Hidroxiacetona	1 o-Xileno	3 Tolueno	3 Hidroxiacetona	3 Pentanal	2
Pinonaldehído	3 a-pineno	2 Etilbenceno	1 Etilbenceno	2 Camfeno	1 Tolueno	3 Pentanal	1 Hidroxiacetona	3 Hidroxiacetona	2 o-Xileno	3 m,p-Xileno	2
Propanal	3 Propanal	2 Pentanal	1 Pentanal	2 Sabinaketona	1 Propanal	2 Etilbenceno	1 Propanal	3 Propanal	2 Propanal	2 Etilbenceno	2
m,p-Xileno	2 o-Xileno	2 o-Xileno	1 o-Xileno	2 Tolueno	1 Hidroxiacetona	2 m,p-Xileno	1 Pinonaldehído	3 Pentanal	1 Pentanal	2 o-Xileno	2
Hidroxiacetona	2 Pentanal	1 Pinonaldehído	1 Pinonaldehído	1 Acetona	1 Pentanal	2 Camfeno	1 m-Cimeno	3 Nonanal	1 Pinonaldehído	2 Pinonaldehído	1
Pentanal	2 Pinonaldehído	1 Acetona	1 m-Cimeno	1 Etilbenceno	1 Trimetilbencer	2	Camfeno	2 m,p-Xileno	1 Estireno	1 Hexanona	1
a-pineno	1 Benceno	1 1,3,5-Trimetilb	1 Acetona	1 m,p-Xileno	1 Camfeno	2	a-pineno	2 Benceno	1 Nonanal	1 Nonanal	1
Metacroleína	1 Camfeno	1 Isovaleraldehíd	1 Glioxal	1 Nonanal	1 Trimetilbencer	2	Limoneno	2 Etilbenceno	1 Hexanona	1 Heptanal	1
Camfeno	1 Estireno	1 Estireno	1 Nonanal	1 m-Cimeno	1 a-pineno	2	Pentanal	2 o-Xileno	1 a-pineno	1 Glioxal	1
Acetona	1 m-Cimeno	1 Heptanal	1 1,3,5-Trimetilb	1 o-Xileno	1 Propilbenceno	2	1,3,5-Trimetilb	1 Heptanal	1 Glioxal	1 Acetona	1
m-Cimeno	1 Acetona	1 Benceno	1 Camfeno	1 Isovaleraldehíd	1 4-Etiltolueno	1	Benceno	1 Acetona	1 Heptanal	1 1,3,5-Trimetilb	1
Trimetilbencer	1 1,3,5-Trimetilb	1	Isovaleraldehíd	1	Pinonaldehído	1	Nonanal	1	Camfeno	1 Sabinaketona	1
Metoxibencer	1 Heptanal	1	Heptanal	1	m-Cimeno	1	Acetona	1	Acetona	1 Isovaleraldehíd	1
Trimetilbencer	1 Metoxibencer	1	Sabinaketona	1	Limoneno	1	$\beta$ -Pineno	1	1,3,5-Trimetilb	1 Crotonaldehíd	1
Propilbenceno	1		Hexanona	1	Acetona	1	Isovaleraldehíd	1	Benceno	1 m-Cimeno	1
					Heptanal	1	Metilciclohexa	1	Isovaleraldehíd	1 Camfeno	1
					Isovaleraldehíd	1	Heptanal	1	Crotonaldehíd	1 Benceno	1

## 4.2. Potencial máximo de formación (PMFO) de O<sub>3</sub> en base a inventarios de emisión de COVs

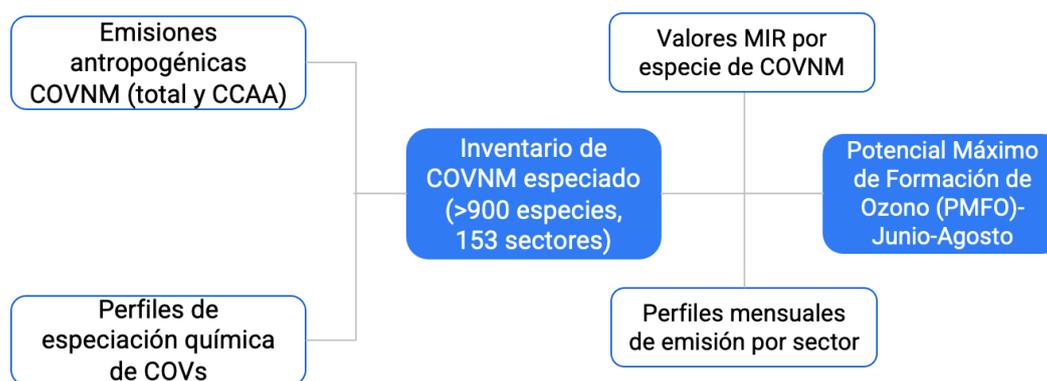
Como se ha expuesto anteriormente el método de medida de COVs utilizado en las campañas de medida expuestas en el apartado anterior presenta limitaciones, como el no poder analizar los niveles de alquenos y alcanos de bajo peso molecular que pueden contribuir marcadamente a incrementar el PMFO, y su carácter de medida indicativa, entre otros. Por otro lado, los inventarios de emisión presentan limitaciones en cuanto al detalle de los perfiles de especiación de COVs y la necesidad de actualizarlos. Por ello, se ha considerado relevante, calcular el PMFO por estas dos vías, compararlos y crear unas contribuciones al PMFO resultantes de la fusión de ambos tipos de resultados que se expone en la sección 4.3. Por ello, y como complemento a las campañas de medida de COVs 2019-2021 descritas en el apartado anterior, en este apartado se describe el trabajo de caracterización e identificación de las principales especies de COVs y fuentes de emisión que contribuyen al PMFO en España para el año 2019 y se compara con las proyecciones de emisiones para el 2030.

El cálculo del PMFO asociado a cada especie individual de COVs de los inventarios de emisión se realiza mediante dos pasos:

- Desagregación de las emisiones de COVs totales a especies químicas individuales mediante el uso de perfiles de especiación química.
- Asignación de un valor de MIR a cada una de las especies individuales.

Los resultados del cálculo del PMFO en base al inventario de emisiones de COVs se describen y discuten en detalle en el **INFORME ANEXO A2.2**, adjunto al presente informe.

Como resultado de estos dos pasos se obtiene la contribución de cada especie de COVs al total de PMFO en España o por comunidad autónoma. La Figura 4.6 muestra el flujo de trabajo.



**Figura 4.6.** Flujo de trabajo para el cálculo del potencial máximo de formación de ozono (PMFO) por especie de COVs y actividad.

Las emisiones de COVs especiadas que se estiman en este trabajo utilizan como base la edición 2021 del inventario nacional de emisiones antropogénicas de COVs para el año 2019 reportado en el marco del Convenio sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia (CLRTAP) y la Directiva de la Unión Europea 2016/2284 relativa a la reducción de las emisiones

nacionales. Estas emisiones se reportan tanto para el total de España como para cada una de las CCAA de manera individual.

Para desagregar las emisiones de COVs totales a especies químicas individuales, se asignan perfiles de especiación específicos a un total de 153 actividades contaminantes, que se reportan en el inventario siguiendo la Nomenclatura Seleccionada para el reporte de Contaminantes Atmosféricos (SNAP). Se excluyen del proceso de especiación aquellas actividades SNAP relacionadas con las emisiones de COVs biogénicos procedentes de cultivos (SNAP100102 y SNAP100105) u otras fuentes naturales (SNAP11), así como las emisiones relacionadas con tráfico marítimo (SNAP080402, SNAP080403, SNAP080404) y tráfico aéreo por encima de los 1000m de altura (SNAP080503 y SNAP080504).

Los perfiles de especiación se obtienen de distintas fuentes de información, incluyendo principalmente la base de especiación norteamericana SPECIATEv5.1 (Bray et al., 2019) y las bases de especiación europeas de Theloke y Friedrich (2007) y Passant (2002). Para las actividades de emisión que contribuyen más al total de COVs se ha intentado trabajar en la medida de lo posible con perfiles de especiación europeos basados en literatura actual y que cumplen con el estado del arte. Entre estas actividades se incluyen el uso doméstico de solventes, así como las emisiones de motocicletas y coches. También se han considerado perfiles de especiación sin georeferenciar derivados de las encuestas de COVs recopilados por el MITECO (a nivel de CCAA) en el marco del Real Decreto 117/2003 y que incluyen información sobre especies de COVs individuales asociadas a actividades industriales y comerciales específicas como son, por ejemplo, la imprenta o el lavado en seco.

Una vez compilados los perfiles de especiación química para cada actividad SNAP, las emisiones totales de cada especie individual de COV se estiman de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{i,j} = E_{COV,j} * R_{i,j}$$

donde  $E_{i,j}$  es la emisión de la especie individual de COV  $i$  asociada a la actividad SNAP  $j$  (kt),  $E_{COV,j}$  es la emisión total de COV asociada a la actividad SNAP  $j$  (kt) y  $R_{i,j}$  es la fracción del total de COV que se corresponden a la especie individual  $i$  para la actividad SNAP  $j$  (%).

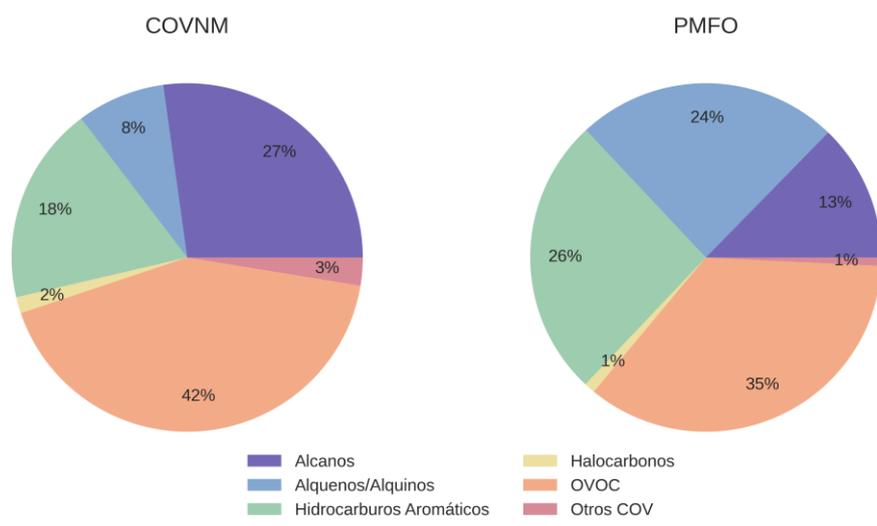
El inventario de emisiones de COVs especiado resultante presenta un total de más de 900 especies individuales.

Los valores de PMFO asociados a cada especie se calcularon como se ha expuesto anteriormente multiplicando para cada especie de COVs su emisión por su correspondiente valor MIR. Se han tenido en cuenta las emisiones de COVs para el periodo comprendido entre los meses de junio y agosto, cuando los niveles de  $O_3$  son máximos. Para ello, las emisiones totales anuales de COVs se desagregaron a nivel mensual haciendo uso de los perfiles temporales de emisión del modelo HERMESv3 (Guevara et al., 2020), y que se basan en datos de actividad asociados a cada sector contaminante, como son datos estadísticos de producción de energía, conteos de tráfico o índices de producción industrial.

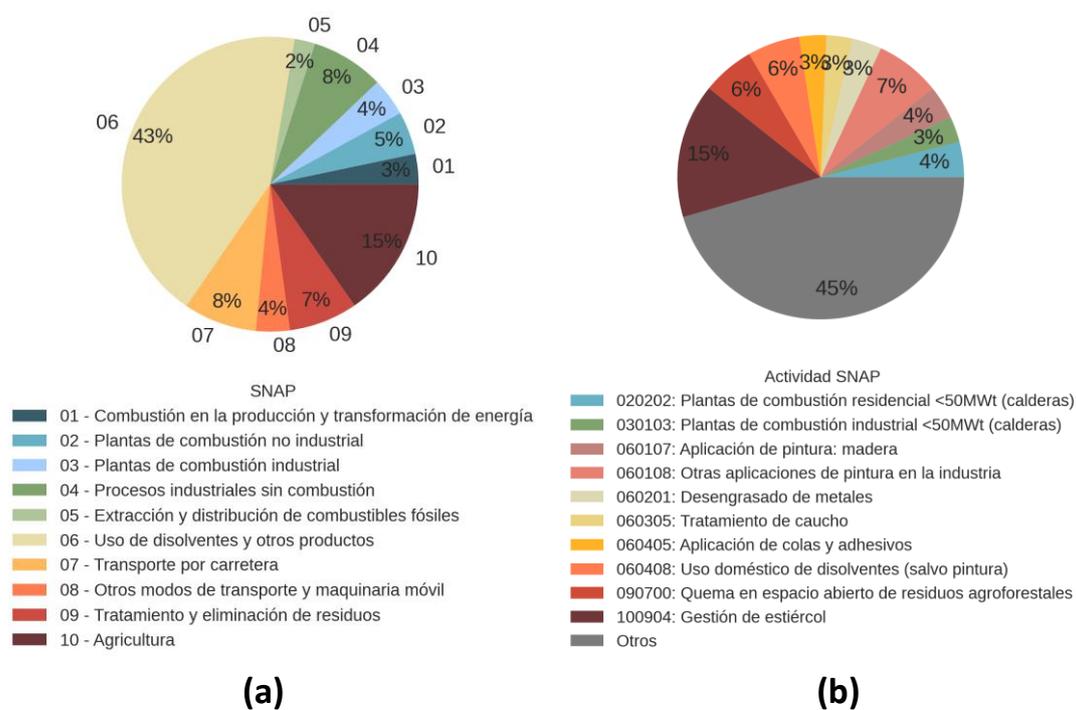
#### 4.2.1. Resumen de los resultados y conclusiones

La Figura 4.7 muestra la contribución de los distintos grupos de COVs al total de emisiones (kt) y al PMFO derivado de las mismas (kt), para el año de 2019 (junio a agosto). La Figura 4.8

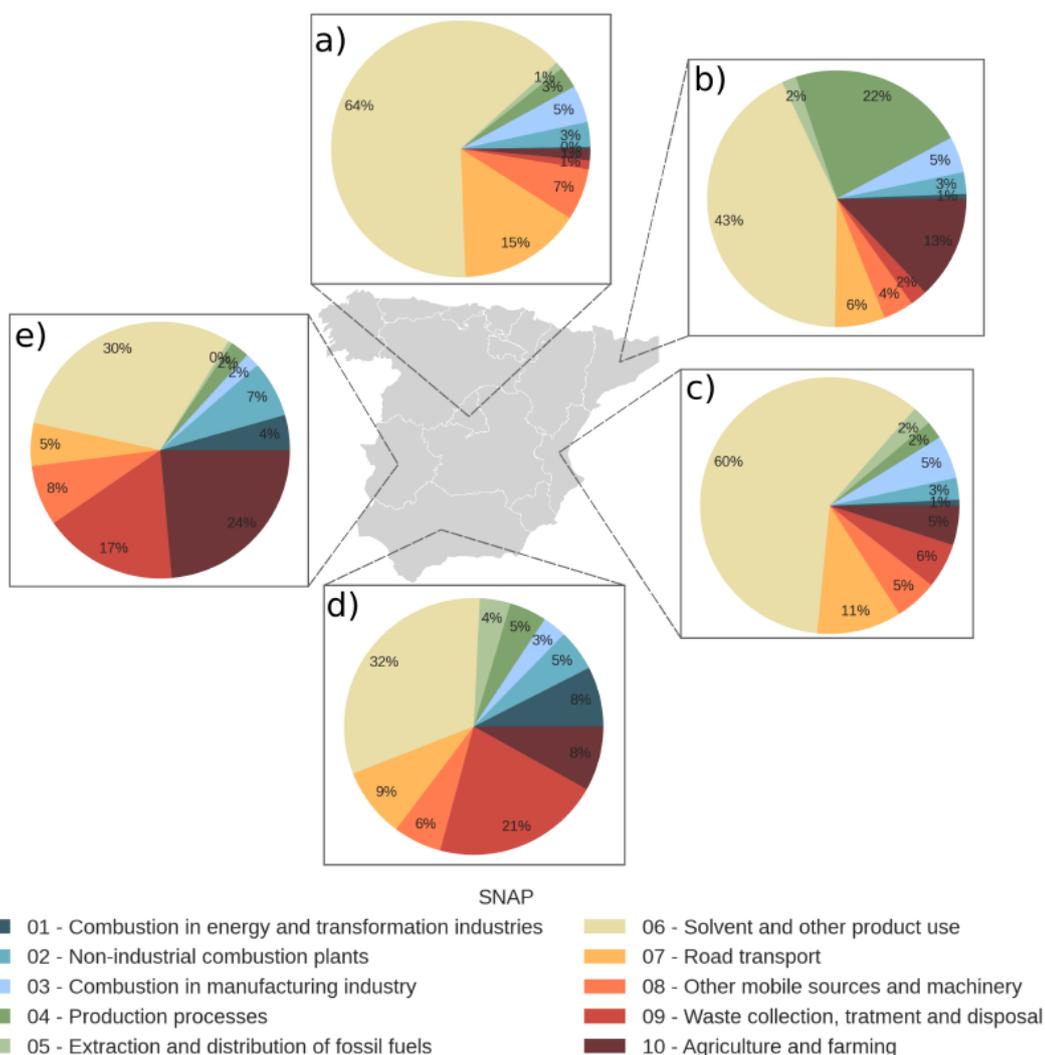
muestra la contribución de cada sector SNAP (kt) a las emisiones de COVs y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019 (Oliveira et al.,2022). Finalmente, la Figura 4.9 muestra las contribuciones al PMFO de diferentes sectores SNAP para cinco CCAA, observando grandes diferencias en cuanto al origen de los posibles aportes de O<sub>3</sub> en base a los COVs del inventario de emisiones.



**Figura 4.7:** Contribución de los distintos grupos químicos al total de COVs (kt) y del PMFO (kt) para el año de 2019 (junio a agosto) (Oliveira et al., 2022).



**Figura 4.8:** a) Contribución de cada sector SNAP (kt) a las emisiones de COVs y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019 (Oliveira et al.,2022).

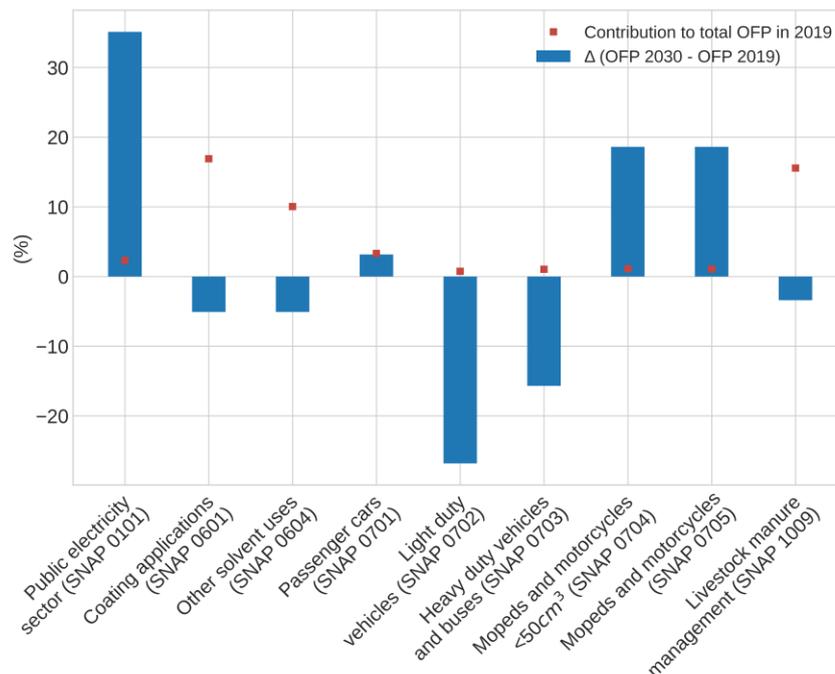


**Figura 4.9:** Contribución sectorial al PMFO para cinco CCAA entre junio y agosto para 2019, donde: a) Madrid, b) Cataluña, c) Valencia, d) Andalucía, y e) Extremadura (Oliveira et al., 2022).

Los resultados del trabajo permiten concluir que:

- Las 10 principales especies de COVs que contribuyen al PMFO en España según los inventarios de emisión son: **etanol, eteno, propeno, formaldehído, tolueno, isómeros del xileno, 1,3-butadieno, estireno, n-butano y ciclopentano**, que en conjunto son responsables del 54% del PMFO total obtenido a partir del inventario.
- Las principales especies identificadas en todas las CCAA son: **eteno, etanol, formaldehído, propeno, isómeros del xileno y tolueno**. Excepto en Extremadura, donde el n hexano es la segunda especie más importante para el PMFO con 9.7% del total, que se origina principalmente de la extracción de grasas y aceites.
- Las principales actividades que actualmente contribuyen al PMFO en España son el sector de los **disolventes, principalmente para múltiples aplicaciones de pinturas (18%), y el uso doméstico de disolventes (6%), la gestión de estiércol (15%), y la quema de residuos agrícolas (6%)**.

- El impacto de estos sectores cambia de manera significativa cuando se analizan los resultados en las CCAA que presentan más problemas de O<sub>3</sub>. Las tres actividades SNAP que más contribuyen al PMFO de cada comunidad autónoma son:
  - **Madrid:** Otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (14.8%), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (10.4%), y vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana (SNAP 070103) (7.4%).
  - **Cataluña:** Gestión de estiércol (SNAP 100904) (13%), industria química orgánica: polipropileno (SNAP 040509) (13%), y otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (9.2%).
  - **Valencia:** otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (11.2%), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (7.9%), y aplicación de pintura: madera (SNAP 060107) (7.3%).
  - **Andalucía:** Quema de residuos agrícolas (SNAP 0907) (20.4%), gestión de estiércol (SNAP 100904) (7.7%), y uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP060408) (7%).
  - **Extremadura:** Gestión de estiércol (SNAP 100904) (23.4%), quema de residuos agrícolas (SNAP 0907) (16.3%), y extracción de grasas y aceites (SNAP 060404) (9.4%).
- Las proyecciones de emisiones para el 2030 señalan un aumento significativo (+37%) del PMFO del sector de la generación de electricidad (Figura 4.10), debido principalmente al aumento previsto en el uso de biomasa para la generación de electricidad.
- De manera similar, el rol de las emisiones procedentes de motocicletas y ciclomotores (Figura 4.10), para las que se estima un incremento del PMFO del 16%, puede volverse más relevante en el futuro.



**Figura 4.10:** Variación del PMFO (%) en 2030 respecto a 2019 para sectores seleccionados (Oliveira et al., 2022)

#### 4.2.2. Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos de identificación de principales actividades y especies de COVs que contribuyen al PMFO, se proponen las siguientes recomendaciones:

- **El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20% del PMFO total en España.** El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. **El uso de productos en aerosol o con bajo contenido de solventes podría reducir las emisiones generales de COVs en un 40-65%** (EEA, 2019). Derwent et al. (2007) mostraron **que la sustitución de los xilenos en el uso de solventes conduciría a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de solventes. Así la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios** (Bockemeier, 2020).
- **La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6%).** Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular (MPR, 2022), esta actividad quedaba totalmente prohibida, pero la enmienda posterior del artículo 3 (que elimina “con carácter general, no está permitida la quema de residuos vegetales generados en el entorno agrario y silvícola...”) permite otra vez este tipo de actividad, con el consiguiente efecto negativo para los niveles de PM y precursores de O<sub>3</sub>. **Por lo tanto, una recomendación importante es prohibir dichas actividades en la estación de O<sub>3</sub>, o al menos durante los episodios.**
- El uso doméstico de solvente es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (es decir, productos cosméticos, domésticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden ser productos en aerosol o no. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en aerosol ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. **Reemplazar el propulsor de GLP con propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVs entre un 30 y un 52%** (Nourian et al., 2021).
- Las **operaciones de gestión de estiércol** tienen una contribución significativa al PMFO total. Como se identifica en Pedersen et al. (2021), se necesita más investigación para estimar con precisión los factores de emisión de COVs de este sector, y así identificar medidas de mitigación efectivas. Sin embargo, algunas medidas, que ya están definidas en EMEP (2019), pueden ser **el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, y el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVs.**
- Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña **la producción de polipropileno** (13% de contribución al total de PMFO) o la **extracción de grasas y aceites** (9%) en Extremadura. Las reducciones en estos sectores pasan por la aplicación de **tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y métodos**

**modernos de reducción disponibles.** Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de solventes, Kumar et al. (2017) señala que **combinar solventes verdes con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.**

- El análisis de contribución por especies y fuentes de emisión se realiza a nivel nacional y por comunidades autónomas. Un análisis a un nivel espacial más detallado (ej. Valle del Guadalquivir, ciudades grandes españolas) podría permitir identificar otras fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios, como por ejemplo la industria petroquímica de Huelva (Massagué et al., 2021) o las emisiones fugitivas que ocurren durante el repostaje de vehículos en gasolineras (Huy and Kim Oanh, 2020).
- Con respecto a las **proyecciones para 2030, el aumento esperado en las emisiones de COVs de la combustión de biomasa en las centrales eléctricas se espera que tenga un elevado impacto en el PMFO, por lo que se recomienda aplicar la obligatoriedad de controles de emisiones de COVs las futuras plantas.** Por otra parte, el sector del transporte muestra una tendencia creciente de las emisiones de COVs procedentes de ciclomotores y motocicletas a gasolina, principalmente en entornos urbanos. La promoción y consolidación de modelos de movilidad eléctrica que ya han empezado a establecerse en algunas ciudades como Barcelona (e.g. Motosharing) puede ayudar a reducir las emisiones de este sector.

#### 4.2.3. Limitaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo tienen asociadas una serie de limitaciones que hay que considerar, incluyendo:

- Los perfiles de especiación utilizados contienen en algunos casos un número limitado de especies de COVs, y no en todos los casos contienen las que pueden presentar mayores PMFO.
- Algunos de estos perfiles fueron obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EEUU, y probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.
- Las emisiones de especies de COVs oxigenados (OCOVs) incluidas en el estudio solamente contienen las emisiones de OCOVs primarios, mientras que en aire ambiente existe una gran proporción de OCOVs secundarios generados a partir de los COVs halogenados (HCOVs) primarios. Es el caso, por ejemplo, del formaldehído, cuya producción secundaria representa más del 90% (Su et al., 2019). Por tanto, las contribuciones de OCOVs al PMFO estarán en muchos casos infravaloradas respecto a las correspondientes al PMFO de los OCOVs medidos en aire ambiente.
- El estudio se focaliza sobre las especies y fuentes de emisión de COVs antropogénicos, ya que son sobre los que principalmente se puede actuar. No se incluyen ni las emisiones biogénicas procedentes de ecosistemas (bosques, cultivos) ni de zonas o infraestructuras verdes urbanas, sobre las que sí hay un margen de actuación a través de la gestión de las denominadas Soluciones Basadas en la Naturaleza (nature-based solution).
- Según el Informe de Inventario Informativo Español (MITECO, 2021), se estima que las emisiones de COVs en España tienen una incertidumbre del orden del  $\pm 52\%$ . Esta incertidumbre es mucho mayor que la estimada para otros contaminantes como NOx ( $\pm 16\%$ ) o SOx ( $\pm 19\%$ ). Esto se relaciona principalmente con la gran incertidumbre en los factores de

emisión de COVs asociados a ciertos sectores clave como las aplicaciones de recubrimiento ( $\pm 58\%$ ) o el uso doméstico de solventes ( $\pm 67\%$ ). Es necesario reducir la incertidumbre sobre los COVs para reducir la de los ejercicios de modelización para identificar las medidas con menor coste y mayor efectividad para reducir los niveles de  $O_3$  en España.

- Las emisiones en cuanto a volumen y especies se calculan en base al 'normal funcionamiento' de una planta industrial, vehículo, central térmica, caldera, etc. Es evidente que en episodios determinados las citadas fuentes pueden tener escapes, mal funcionamiento, u otras causas que hagan que tanto el perfil de emisión como el volumen de la misma disten de las condiciones normales.
- En general, la formación de  $O_3$  es más sensible a las emisiones de COVs para regímenes limitados por este contaminante, que son comúnmente áreas urbanas. Por lo tanto, abordar las fuentes de COVs con estrategias reactivas puede ser más eficiente, pero según el régimen de formación puede tener un impacto limitado. De aquí que las recomendaciones proporcionadas en este estudio deben combinarse con otras medidas que aborden otros precursores de emisiones de  $O_3$ , principalmente  $NO_x$ , que tienen un rol clave en los niveles de  $O_3$  rurales, donde el régimen de formación está limitado por este contaminante.
- Los valores MIR utilizados para calcular el PMFO de cada especie de COV se cuantifican en condiciones específicas que pueden no ser representativas de las condiciones ambientales. Realizar una modelización de calidad del aire permitiría cuantificar el impacto que los diferentes sectores pueden tener en condiciones ambientales.

Los resultados de emisión derivados del presente trabajo se han combinado con los trabajos de campañas de medición de COVs en aire ambiente realizados durante julio 2019-2021 por el CSIC, con el objetivo de elaborar unas listas priorizadas de especies de COVs a tener en cuenta en los planes de reducción de emisiones dentro del Plan Nacional de  $O_3$ .

#### **4.3. Listas priorizadas de COVs en base a su máximo potencial de formación de $O_3$ (PMFO)**

Las Tablas 4.6 a 4.17 muestran la priorización de COVs objetivo de reducción de emisiones en base a las respectivas contribuciones al PMFO, combinando criterios del estudio del PMFO calculado a partir de los inventarios de emisión y de las campañas de mediciones de COVs en aire ambiente en julio 2019-2021. Para evaluar el efecto cuantitativo de posibles reducciones de COVs en los niveles de  $O_3$  de zonas determinadas es necesario aplicar ejercicios de modelización adecuados con inventarios de emisión detallados, lo cual no es posible realizarlo aquí a nivel local. Así pues, sin poder evaluar el efecto cuantitativo, **los COVs que ocupan los primeros puestos en el ranking de PMFO pueden específicamente ser objetivo de reducción, especialmente en zonas con incremento de  $O_3$  derivado de la reducción de  $NO_x$  en un entorno de formación de  $O_3$  limitado por los COVs.**

Anexo al presente documento se adjunta el **INFORME ANEXO A2.3** que muestra con detalle los resultados de dicho análisis. A continuación, se presenta un resumen de los resultados y conclusiones.

Además de las limitaciones indicadas para cada una de las dos vías del cálculo del PMFO, es importante resaltar que en este apartado comparamos los resultados del cálculo del PMFO de los COVs del inventario de emisiones de una comunidad autónoma, mientras que los obtenidos

a partir de las mediciones de COVs en aire ambiente se centran en mediciones de una determinada zona que no cubre en su totalidad la comunidad autónoma.

Además, como se ha expuesto anteriormente, el PMFO no se alcanza pues supondría que todo el COV es utilizado para la generación de O<sub>3</sub>, lo cual no ocurre. Sin embargo, sí que permite identificar aquellos COVs que por su concentración y MIR específico son susceptibles de generar más O<sub>3</sub>.

#### 4.3.1. Cuenca de Madrid

La Tabla 4.8 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la Comunidad de Madrid y de las concentraciones de COVs medias obtenidas en la campaña de julio 2021 en la Cuenca de Madrid. Los 14 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **isómeros o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etiltolueno, acetato de etilo, propeno, 1,3,5-trimetilbenceno**. Es de destacar, además, que algunos **COVs biogénicos en la Cuenca de Madrid aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas, especialmente en el sector noreste (El Atazar)**. La mayor contribución de butanal en el PMFO de las campañas respecto al inventario puede deberse a su origen parcialmente secundario.

La Tabla 4.9 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

#### 4.3.2. Cataluña/ Barcelona-Vic

La Tabla 4.10 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Cataluña y de las concentraciones de COVs medias obtenidas en la campaña de Julio 2019 en la Cuenca Barcelona-Vic. Los 16 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **Propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3-butadieno, 1,3,5-trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4-trimetilbenceno, propilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno**. Además, **butanal, heptanal, nonanal, hexanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que debido a los altos niveles de O<sub>3</sub> en la cuenca Barcelona-Vic, los HCOVs se oxidan rápidamente y el PMFO se caracteriza por **altas contribuciones de OCOVs al PMFO comparado con otras zonas estudiadas. Alto O<sub>3</sub> genera más OCOVs, que a su vez tienen generalmente mayor capacidad de formación de O<sub>3</sub>**. La mayor contribución de butanal en el PMFO de las campañas respecto al inventario puede deberse a su origen parcialmente secundario.

La Tabla 4.11 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

**Tabla 4.8.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad de Madrid y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en la Cuenca de Madrid, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna ‘Combinados’ se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
o,m,p-xileno	11	1	o,m,p-xileno	26	1	o,m,p-xileno	1	1	1
Tolueno	7	2	Etilbenceno	21	2	Etilbenceno	27	2	2
Etanol	7	3	Tolueno	14	3	Tolueno	2	3	3
Formaldehído	5	4	Formaldehído	5	4	Formaldehído	4	4	4
Eteno	4	5	Acetaldehído	5	5	Acetaldehído	11	5	5
Ciclopentano	4	6	α-pineno	4		Eteno	5	?	6
Estireno	4	7	Butanal	3	6	Ciclopentano	6	?	7
Butano	4	8	Camfeno	2		Estireno	7	?	8
1,2,4, trimetilben.	4	9	4-Etiltolueno	2	7	Butano	8	?	9
Acetato de etilo	2	10	Limoneno	1		Butanal	58	6	10
Acetaldehído	2	11	Propilbenceno	1	8	Etiltolueno	66	7	11
Propeno	2	12	m-Cimeno	1		Acetato de etilo	10	20	12
1,3,5 trimetilben.	2	13	1,2,4-Trimetilben.	1	9	Propeno	12	?	13
Isobutano	1	14	Sabinaketona	1		1,3,5 trimetilben.	13	15	14
1,2,3 trimetilben.	1	15	Dodecano	1	10	Propilbenceno	18	8	15
Vinil-cloruro	1	16	Decano	1	11	1,2,4, trimetilben.	9	9	16
Derivados etilenglicol	1	17	1,2,3, trimetilben.	1	12	1,2,3, trimetilben.	15	12	17
Isopropilben.	1	18	Heptanal	0	13	Dodecano	173	10	18
1,3-butadieno	1	19	1,3,5-trimetilben.	0	14	Decano	47	11	19
Metil-isobutil-cetona	1	20	β-Pineno	0		isobutano	14	?	20
			Propanal	0	15	Vinil-cloruro	16	?	21
			Acetona	0	16	Derivados etilenglicol	17	?	22
			Nonano	0	17	1,3, butadieno	19	?	23
			Hexanal	0	18	Metil-isobutil-cetona	20	?	24

**Tabla 4.9.** Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en la Comunidad de Madrid. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4.6).

Ranking PMFO	1_sector	2_sector	3_sector
Isómeros xileno	060107: Aplicación de pintura: madera	060109: Otras aplicaciones no industriales	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
Etilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060304: Tratamiento de espuma de	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
Tolueno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060107: Aplicación de pintura: madera	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
Formaldehído	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no	020105: Motores estacionarios en el sector comercial e
Acetaldehído	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	0810: Otros modos de maquinaria móvil no	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)
Eteno	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aeropuerto (altura < 1000 m)
Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje de vehículos)
Butanal	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aeropuerto (altura < 1000 m)
Etiltolueno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060201: Desengrasado de metales
1,2,4-trimetilben.	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	070103: Vehículos pasajeros en pauta	060201: Desengrasado de metales
1,2,3-trimetilben.	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)

**Tabla 4.10.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Cataluña y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2019 en la Cuenca de Barcelona-Plana de Vic, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En anaranjado se marcan los COVs de origen mayoritariamente secundario que se originan de la oxidación de otros COVs. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 24, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
Propeno	15	1	Tolueno	13	1	Propeno	1	?	1
Etanol	9	2	o,m,p xileno	10	2	Etanol	2	?	2
Eteno	8	3	Heptanal	6	3	Eteno	3	?	3
o, m, p xileno	7	4	Etilbenceno	5	4	Tolueno	5	1	4
Tolueno	6	5	Butanal	5	5	o, m, p xileno	4	2	5
Formaldehído	4	6	Pivalaldehído	4		Heptanal	18	3	6
Estireno	3	7	Formaldehído	4	6	Etilbenceno	30	4	7
Butano	2	8	Glicolaldehído	4		Butanal	64	5	8
1,3-butadieno	2	9	a-pineno	4		Formaldehído	6	6	9
1,2,4-trimetilben-	2	10	Butilacetato	3	7	Estireno	7	25	10
Ciclopentano	2	11	Acetaldehído	3	8	Butil/Etil acetato	19	7	11
Heptano	2	12	Nonanal	3	9	Acetaldehído	17	8	12
Hexanal	2	13	1,3,5-Trimetilbenceno	2	10	Nonanal	14	9	13
Nonanal	1	14	Hexanal	2	11	Butano	8	?	14
2-fenil-2propanol	1	15	Pinonaldehído	2		1,3, butadieno	9	?	15
Metil-isobutil-cetona	1	16	Propilbenceno	2	12	1,3,5 trimetilbenceno	21	10	16
Acetaldehído	1	17	1,2,3-trimetilbenceno	2	13	Ciclopentano	11	?	17
Heptanal	1	18	Heptano	1	14	Hexanal	13	11	18
Etil acetato	1	19	Dodecano	1	15	1,2,4-trimetilbenceno	10	?	19
Isobutano	1	20	Tetracloroetileno	1	16	Propilbenceno	57	12	20
			Pentanal	1	17	1,2,3-trimetilbenceno	?	13	21
			Metacroleína	1	18	Heptano	94	14	22
			m-Cimeno	1		Dodecano	?	15	23
			Hidroxiacetona	1	19	Tertracloroetileno	202	16	24
			Etiltolueno	1	20	Pentanal	86	17	25
			Decano	1	21	Macroleína	?	18	26
			Estireno	1	22	Hidroxiacetona	?	19	27
						Etiltolueno	38	20	28

**Tabla 4.11.** Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Cataluña. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4.8).

Ranking PMFO	1_sector	2_sector	3_sector
Propeno	040509: Polipropileno	040501: Etileno	040506: Polietileno baja densidad
Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040605: Pan	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
Eteno	040506: Polietileno baja densidad	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50	040507: Polietileno alta densidad
Tolueno	060307: Fabricación de pinturas	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060107: Aplicación de pintura: madera
o, m, p xileno	060107: Aplicación de pintura: madera	060307: Fabricación de pinturas	060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura
Heptanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	040509: Polipropileno
Etilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	040510: Estireno	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno
Butanal	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada 030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0806: Agricultura
Formaldehído		0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030105: Motores estacionarios de combustión industrial
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
Butil/Etil acetato	060403: Imprentas	060307: Fabricación de pinturas	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
Acetaldehído	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)
Nonanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	060602: Consumo de tabaco	
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	050401: Terminales marítimas	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
1,3, butadieno	060305: Tratamiento de caucho	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50	040512: Estireno-butadieno
1,3,5 trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	050401: Terminales marítimas
Hexanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt	030105: Motores estacionarios de combustión industrial
1,2,4, trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios
Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales
1,2,3, trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)

#### 4.3.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior

La Tabla 4.12 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en las campañas de Julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior. Los 16 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **tolueno, o,m,p-xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3-trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4-trimetilbenceno, ciclopentano, metil-isobutil-cetona, propeno, propilbenceno, 1,3-butadieno**. Además, **butanal y heptanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que algunos **COVs biogénicos en la Cuenca de Castellón-Interior aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas**.

La Tabla 4.13 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

#### 4.3.4. Andalucía / Guadalquivir

La Tabla 4.14 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la comunidad autónoma de Andalucía y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en las campañas de julio 2020 y 2021 en Guadalquivir. Los 21 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **Eteno, etanol, propeno, o,m,p-xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4-trimetilbenceno, , etiltolueno, butano, baicetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3-trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno, estireno**.

La Tabla 4.15 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

#### 4.3.5. Castilla y León

La Tabla 4.16 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Castilla y León y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en la campaña de julio 2020 en la misma comunidad autónoma. En este caso se han excluido las mediciones hechas en territorio portugués.

En este caso los COVs y órdenes de contribución al PMFO por mediciones en aire ambiente y por inventario de emisiones son menos coincidentes que en los casos anteriores y por ello la lista de COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo es muy superior (27) al resto de los casos. Estos son: **Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p xileno, etilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, estireno, propeno, biacetil/2,3-butanediona, etiltolueno, dodecano, acetaldehído, 2-fenil-isopropanol, hexano, octeno, ciclopentano y metil vinil cetona**. Además, **butanal, hexanal, heptanal, metilglioxal, nonanal y glioxal** también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la

oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.

La Tabla 4.17 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

**Tabla 4.12.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
o,m,p-xileno	11	1	Tolueno	14	1	Tolueno	2	1	1
Tolueno	7	2	o,m,p-xileno	13	2	o,m,p-xileno	1	2	2
Etolol	7	3	Formaldehído	8	3	Formaldehído	4	3	3
Formaldehído	5	4	Etilbenceno	7	4	Etolol	3	?	4
Eteno	5	5	<u>α-pineno</u>	6		Etilbenceno	28	4	5
Estireno	5	6	Camfeno	6		Acetaldehído	12	5	6
Butano	3	7	Acetaldehído	6	5	Eteno	5	?	7
Ciclopentano	3	8	Butanal	4	6	Butanal	62	6	8
1,2,4-trimetilben.	3	9	Heptanal	3	7	Heptanal	45	7	9
Metil-isobutil-cetona	2	10	m-Cimeno	2		1,2,3-trimetilben.	17	8	10
Propeno	2	11	1,2,3 trimetilbenceno	2	8	Estireno	6	10	11
Acetaldehído	2	12	1,2,4 trimetilbenceno	2	9	Butano	7	?	12
1,3-butadieno	2	13	Sabinaketona	2		1,2,4-trimetilben.	9	9	13
Isobutano	1	14	Estireno	2	10	Ciclopentano	8	?	14
Etil acetato	1	15	Limoneno	2		Metil-isobutil-cetona	10	?	15
1,3,5-trimetilben.	1	16	Propilbenceno	2	11	Propeno	11	?	16
1,2,3-trimetilben.	1	17	2,2 Dimetilbutano	1	12	Propilbenceno	57	11	17
Isopentano	1	18	Hexanal	1	13	1,3 butadieno	13	?	18
Isopropilben.	1	19	Dodecano	1	14	2,2 dimetil butano	184	12	19
Vinil-cloruro	1	20	<u>β-Pineno</u>	1		Hexanal	27	13	20
			4-Etiltolueno	1	16	Dodecano	128	14	21
			1,3,5-trimetilben.	1	17	Etiltolueno	40	16	22
			Propanal	1	18	1,3, 5 trimetilbenceno	16	17	23
			Nonano	1	19	Isobutano	14	?	24
			Biacetil/2,3-Butanodiona	1	20	Etil-acetato	15	?	25
			Decano	1	21	Propanal	75	18	26

**Tabla 4.13.** Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Castellón-Interior/Comunidad Valenciana. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4.10).

Especie	1_sector	2_sector	3_sector
Tolueno	060107: Aplicación de pintura: madera	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060307: Fabricación de pinturas
o, m, p xileno	060107: Aplicación de pintura: madera	060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
Formaldehído	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)
Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040605: Pan	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
Etilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno
Acetaldehído	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
Eteno	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	0907: Quema en espacio abierto de residuos agroforestales (ex. 10.03)
Butanal	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión industriales < 50 MWt (calderas)	0806: Agricultura
Heptanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	050401: Terminales marítimas	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
1,2,4, trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	
Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	050401: Terminales marítimas
Metil-isobutil-cetona	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060107: Aplicación de pintura: madera	060307: Fabricación de pinturas
Propeno	0704: Motocicletas y ciclomotores < 50 cm3	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
2,2, Dimetil butano	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos	050401: Terminales marítimas	050603: Redes de distribución

**Tabla 4.14.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Andalucía y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en el Valle del Guadalquivir y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna ‘Combinados’ se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
Eteno	9	1	o,m,p-xileno	23	1	Eteno	1	?	1
Etanol	8	2	Tolueno	20	2	Etanol	2	?	2
Formaldehído	7	3	Etilbenceno	14	3	Propeno	3	?	3
Propeno	5	4	Formaldehído	7	4	o,m,p-xileno	5	1	4
o,m,p-xileno	5	5	Acetaldehído	5	5	Tolueno	7	2	5
Acetaldehído	4	6	a-pineno	2		Etilbenceno	46	3	6
Tolueno	4	7	Butanal	2	6	Formaldehído	3	4	7
Butano	3	8	Metilciclohexano	2	7	Acetaldehído	6	5	8
Baicetil	3	9	1,2,4 trimetilbenceno	2	8	Buatal	60	6	9
Ciclopentano	3	10	4-Etiltolueno	2	9	Metilciclohexano	95	7	10
Buteno	3	11	Camfeno	2		1,2,4 trimetilbenceno	17	8	11
Hexano	3	12	Limoneno	1		Etiltolueno	94	9	12
Estireno	2	13	Sabinaketona	1		Butano	8	?	13
Furfural	1	14	1,2,3 trimetilbenceno	1	10	Baicetil	9	?	14
Acroleina	1	15	Propilbenceno	1	11	Ciclopentano	10	?	15
Isobutano	1	16	m-Cimeno	1		Buteno	11	?	16
1,2,4	1	17	Hexano	1	12	1,2,3 trimetilbenceno	?	10	17
Metil-glioxal	1	18	1,3,5-Trimetilbenceno	1	13	Propilbenceno	67	11	18
1,3-butadieno	1	19	Heptano	1	14	Hexano	12	12	19
Isopentano	1	20	Nonano	0	15	1,3,5-Trimetilbenceno	31	13	20
			Tetradecano	0	16	Estireno	13	?	21
			Heptanal	0	17	Heptano	76	14	22
			Dodecano	0	18	Nonano	87	15	23
			Benceno	0	19	Tetradecano	298	16	24
			β-Pineno			Heptanal	32	17	25
			Butilacetato	0	20	Dodecano	170	18	26

**Tabla 4.15.** Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Guadalquivir/Andalucía. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4.12).

Especie	1_sector	2_sector	3_sector
Eteno	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040608: Licores	040605: Pan
Propeno	010103: Plantas de combustión centrales térmicas < 50 MWt (calderas)	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50 MWt (calderas)
o, m, p, xileno	060107: Aplicación de pintura: madera	060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura	060106: Aplicación de pintura: construcción de barcos
Tolueno	060107: Aplicación de pintura: madera	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)
Etilbenceno	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
Formaldehído	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Acetaldehído	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	0806: Agricultura
Buatalan	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	0806: Agricultura	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)
Metilciclohexano	050401: Terminales marítimas	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos	060102: Aplicación de pintura: reparación de vehículos
1,2,4 trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	
Etiltolueno	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	050401: Terminales marítimas	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
Baicetil	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	060602: Consumo de tabaco
Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	050401: Terminales marítimas
Buteno	010103: Plantas de combustión centrales térmicas < 50 MWt (calderas)	0704: Motocicletas y ciclomotores < 50 cm3	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)
1,2,3 trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060201: Desengrasado de metales
Hexano	060404: Extracción de grasas y aceites (	050401: Terminales marítimas	070503: Motos en pauta de conducción urbana
1,3,5-Trimetilbenceno	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	010103: Plantas de combustión centrales térmicas < 50 MWt (calderas)

**Tabla 4.16.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Castilla y León y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en Portugal-Castilla y León y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna ‘Combinados’ se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
Etanol	15	1	o,m,p-xileno	16	1	Etanol	1	?	1
1,3-butadieno	11	2	Etilbenceno	7	2	1,3-butadieno	2	?	2
Etheno	8	3	1,2,3-Trimetilbenceno	7	3	Eteno	3	?	3
o,m,p xileno	5	4	Tolueno	5	4	o,m,p xileno	4	1	4
Formaldehído	4	5	Formaldehído	4	5	Etilbenceno	35	2	5
Hexanal	3	6	Camfeno	3	6	1,2,3-Trimetilbenceno	?	3	6
Tolueno	3	7	1,3,5-Trimetilbenceno	3	7	Formaldehído	5	5	8
Estireno	3	8	1,2,4-Trimetilbenceno	3	8	Tolueno	7	4	7
Propeno	3	9	Butanal	3	9	1,3,5-Trimetilbenceno	?	6	9
Nonanal	3	10	α-pineno	3	10	1,2,4 trimetilbenceno	14	7	10
2-fenil-isopropanol	3	11	Dodecano	2	11	Butanal	48	8	12
Hexano	2	12	Biacetil/2,3-Butanediona	2	12	Estireno	8	?	13
Heptanal	2	13	Etiltolueno	2	13	Propeno	9	?	14
1,2,4-	2	14	m-Cimeno	2	14	Biacetil/2,3-Butanediona	65	10	19
Acetaldehído	2	15	Metilglioxal	2	15	Etiltolueno	58	8	15
Ciclopentano	2	16	Acetaldehído	2	16	Dodecano	175	9	16
Butano	1	17	Octeno	2	17	Acetaldehído	15	13	25
Octanal	1	18	Metil vinil cetona	2	18	Hexanal	6	21	18
Buetano	1	19	Glioxal	2	19	2-fenil-isopropanol	11	?	11
Methyl-isobutil-	1	20	Crotonaldehído	1	20	Hexano	12	10	21
			Sabinaketona	1	21	Heptanal	13	?	22
			Propanal	1	22	Metilglioxal	95	12	23
			Acroleína	1	23	Nonanal	10	38	24
			Tetradecano	1	24	Octeno	503	13	17
			Hexanal	1	25	Ciclopentano	16	?	26
			Metacroleína	1	26	Metil vinil cetona	?	15	27
			Pentanal	1	27	Glioxal	?	16	28

**Tabla 4.17.** Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Castilla y León. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4.14).

Especie	1_sector	2_sector	3_sector
Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040608: Licores	040605: Procesos en las industrias de pan
1,3-butadieno	060305: Tratamiento de caucho	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	020304: Motores estacionarios plantas combustión en agricultura
Etheno	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0806: Agricultura	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
o,m,p xileno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación pintura: fabricación automóviles	060102: Aplicación de pintura: reparación de vehículos
Etilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación pintura: fabricación automóviles	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno
1,2,3-Trimetilbenceno	X	x	x
Formaldehído	0806: Agricultura	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Tolueno	060107: Aplicación de pintura: madera	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas
1,3,5-Trimetilbenceno	X	x	x
1,2,4-Trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación pintura: fabricación automóviles	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Butanal	0806: Agricultura	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060305: Tratamiento de caucho	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno
Propeno	010103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	
Biacetil/2,3-Butanediona	0907: Quema en espacio abierto de residuos agroforestales (ex. 10.03)	060602: Consumo de tabaco	060104: Aplicación de pintura: uso doméstico (excepto 06.01.07)
4-Etiltolueno	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060201: Desengrasado de metales	070103: Vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana
Dodecano	030319: Ladrillos y tejas	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Acetaldehído	0806: Agricultura	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Hexanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	030105: Motores estacionarios de combustión industrial
2-fenil-isopropanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	x	x
Hexano	060404: Extracción de grasas y aceites (comestibles y no comestibles)	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	070501: Pauta de conducción interurbana
Heptanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	x
Metilglioxal	0907: Quema en espacio abierto de residuos agroforestales (ex. 10.03)	060602: Consumo de tabaco	070103: Vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana
Nonanal	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	060602: Consumo de tabaco	x
Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040608: Licores	040605: Procesos en las industrias de pan
1,3-butadieno	060305: Tratamiento de caucho	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	020304: Motores estacionarios de plantas de combustión en agricultura

#### 4.3.6. COVs comúnmente con altos PMFO en las cinco zonas estudiadas en 2019-2021

La Tabla 4.18 muestra una comparación de las listas priorizadas por porcentaje de contribución al PMFO de las cinco zonas estudiadas, teniendo en cuenta la combinación de los resultados de los cálculos realizados en base a las mediciones de campo en julio 2019-2021 y en base a los inventarios de emisión. Los COVs con mayores contribuciones están coloreados para poder identificarlos con mayor facilidad en cada lista e identificar fácilmente cuales coinciden como altos contribuidores al PMFO en varias zonas.

La Tabla 4.19 muestra finalmente la lista priorizada de los 17 COVs (y sus principales sectores de emisión) que aportan más PMFO teniendo en cuenta las cinco zonas y los resultados de mediciones de COVs en aire ambiente y el inventario de emisiones. Según estos resultados, **los COVs con mayor contribución a la formación de O<sub>3</sub> en España, y sobre los que hay que realizar esfuerzos para reducir sus emisiones son: o,m,p xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3, trimetilben., 1,3,5 trimetilben., 1,2,4 trimetilben., etiltolueno y propilbenceno.**

**Tabla 4.18.** Comparación de listas de COVs ordenadas por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021 en Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-Interior, Guadalquivir y Castilla y León.

Ranking PMFO	M	B	CS	GUA	CyL				
o, m, p xileno	1	Propeno	1	Tolueno	1	Eteno	1	Etanol	1
Etilbenceno	2	Etanol	2	o, m, p xileno	2	Etanol	2	1,3-butadieno	2
Tolueno	3	Eteno	3	Formaldehído	3	Propeno	3	Eteno	3
Formaldehído	4	Tolueno	4	Etanol	4	o, m, p, xileno	4	o,m,p xileno	4
Acetaldehído	5	o, m, p xileno	5	Etilbenceno	5	Tolueno	5	Etilbenceno	5
Eteno	6	Heptanal	6	Acetaldehído	6	Etilbenceno	6	1,2,3-trimetilbenc.	6
Ciclopentano	7	Etilbenceno	7	Eteno	7	Formaldehído	7	Formaldehído	7
Estireno	8	Butanal	8	Butanal	8	Acetaldehído	8	Tolueno	8
Butano	9	Formaldehído	9	Heptanal	9	Butanal	9	1,3,5-trimetilbenc.	9
Butanal	10	Estireno	10	Estireno	10	Metilciclohexano	10	1,2,4-trimetilbenc.	10
Etiltolueno	11	Butil/Etil acetato	11	Butano	11	1,2,4-trimetilbenc.	11	Butanal	11
Propilbenceno	12	Acetaldehído	12	1,2,4-trimetilbenc.	12	Etiltolueno	12	Estireno	12
1,2,4-trimetilbenc.	13	Nonanal	13	Ciclopentano	13	Butano	13	Propeno	13
1,2,3-trimetilbenc.	14	Butano	14	Metil-isobutil-cetona	14	Biacetil	14	Biacetil	14
Dodecano	15	1,3, butadieno	15	Propeno	15	Ciclopentano	15	Etiltolueno	15
Decano	16	1,3,5-trimetilbenc.	16	Propilbenceno	16	Buteno	16	Dodecano	16
Butil/Etil acetato	17	Ciclopentano	17	2,2, Dimetil butano	17	1,2,3-trimetilbenc.	17	Acetaldehído	17
Propeno	18	Hexanal	18	Hexanal	18	Propilbenceno	18	Hexanal	18
1,3,5-trimetilbenc.	19	1,2,4-trimetilbenc.	19	Dodecano	19	Hexano	19	2-Fenil-isopropanol	19
Isobutano	20	Propilbenceno	20	Etiltolueno	20	1,3,5-trimetilbenc.	20	Hexano	20

**Tabla 4.19.** Lista de COVs ordenados por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021 que aparecen entre los principales contribuidores al PMFO en Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-Interior, Guadalquivir y Castilla y León. Así mismo se, añaden los sectores SNAP con mayores contribuciones al inventario.

	Especie	1_sector	2_sector	3_sector
1	<b>o,m,p xileno</b>	060107: Aplicación de pintura: madera	060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
2	<b>Tolueno</b>	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060107: Aplicación de pintura: madera	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
3	<b>Etanol</b>	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040605: Pan	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
4	<b>Eteno</b>	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aerop. (altura < 1000 m)
5	<b>Propeno</b>	040509: Polipropileno	040501: Etileno	040506: Polietileno baja densidad
6	<b>Etilbenceno</b>	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
7	<b>Formaldehído</b>	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020105: Motores estacionarios en el sector comercial e institucional
8	<b>Ciclopentano</b>	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos
9	<b>Acetaldehído</b>	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)
10	<b>Butanal</b>	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aerop. (altura < 1000 m)
11	<b>Estireno</b>	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
12	<b>Butano</b>	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
13	<b>1,2,3, trimetilben.</b>	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
14	<b>1,3,5 trimetilben.</b>	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
15	<b>1,2,4 trimetilben.</b>	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales
15	<b>Etiltolueno</b>	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
17	<b>Propilbenceno</b>	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060201: Desengrasado de metales

## 5. FENOMENOLOGÍA DE EPISODIOS DE CONTAMINACIÓN DE O<sub>3</sub> EN CUENCAS ATMOSFÉRICAS ESPAÑOLAS

Como se ha descrito en el capítulo 3 de este documento, y tal como ya apuntaron Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2023), los episodios más agudos de contaminación en O<sub>3</sub> claramente se registran en la Cuenca de Madrid y el Norte de Barcelona, seguidos a cierta distancia por la Cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la Comunidad Valenciana y norte de Tarragona, y regiones colindantes con las dos primeras zonas y con el Norte de Portugal. En la Cuenca de la Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, las emisiones atmosféricas locales/regionales urbanas e industriales contribuyen marcadamente a la generación de episodios de O<sub>3</sub> en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la Comunidad Valenciana y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el O<sub>3</sub> formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o de otras CCAA; y esta contribución genera máximos de O<sub>3</sub> bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros).

Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de O<sub>3</sub>, zonas colindantes a ellas y al Norte de Portugal como el Oeste y Sur de Castilla y León, Norte de Castilla La Mancha, Extremadura, y Cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto más diluido y registrar episodios de O<sub>3</sub>, pero de un grado muy inferior a las citadas anteriormente. Finalmente, la Cornisa Cantábrica, debido a su climatología específica, registra niveles inferiores y los aportes principales son externos a sus cuencas.

Se han realizado y entregado a MITECO informes de fenomenología de episodios de contaminación por O<sub>3</sub> en diferentes cuencas aéreas españolas, más concretamente para: Cuenca de Madrid, Cuenca de Barcelona-Vic, Cuenca del Guadalquivir, Castilla y León, Castellón costa a interior, Puertollano y País Vasco. En un informe de síntesis adjunto al presente documento (**INFORME ANEXO A3**) se muestra una síntesis de los resultados.

En el presente documento se presenta un resumen de la fenomenología que causa los episodios en cada una de estas zonas del territorio español, y se identifican los parámetros y escenarios principales que los inducen.

### 5.1. Cuenca de Madrid

La fenomenología de los episodios de O<sub>3</sub> en la Cuenca atmosférica de Madrid se describe en detalle en informes entregados a MITECO, la Comunidad de Madrid y el Ayuntamiento de Madrid, en Plaza et al. (1997), Diéguez et al. (2009a y 2014) y más recientemente en Querol et al. (2018). Todos estos trabajos concuerdan en que los episodios de O<sub>3</sub> en la Cuenca están relacionados en parte con precursores emitidos en la Cuenca de Madrid y en que están modulados por la compleja dinámica atmosférica regional. Los perfiles verticales (hasta 1200 m sobre el nivel del mar), obtenidos mediante globos cautivos e instrumentación miniaturizada, así como los sondeos libres de O<sub>3</sub> de AEMET, durante julio de 2016, mostraron cuán complejo es el O<sub>3</sub> en espacio y tiempo en la cuenca.

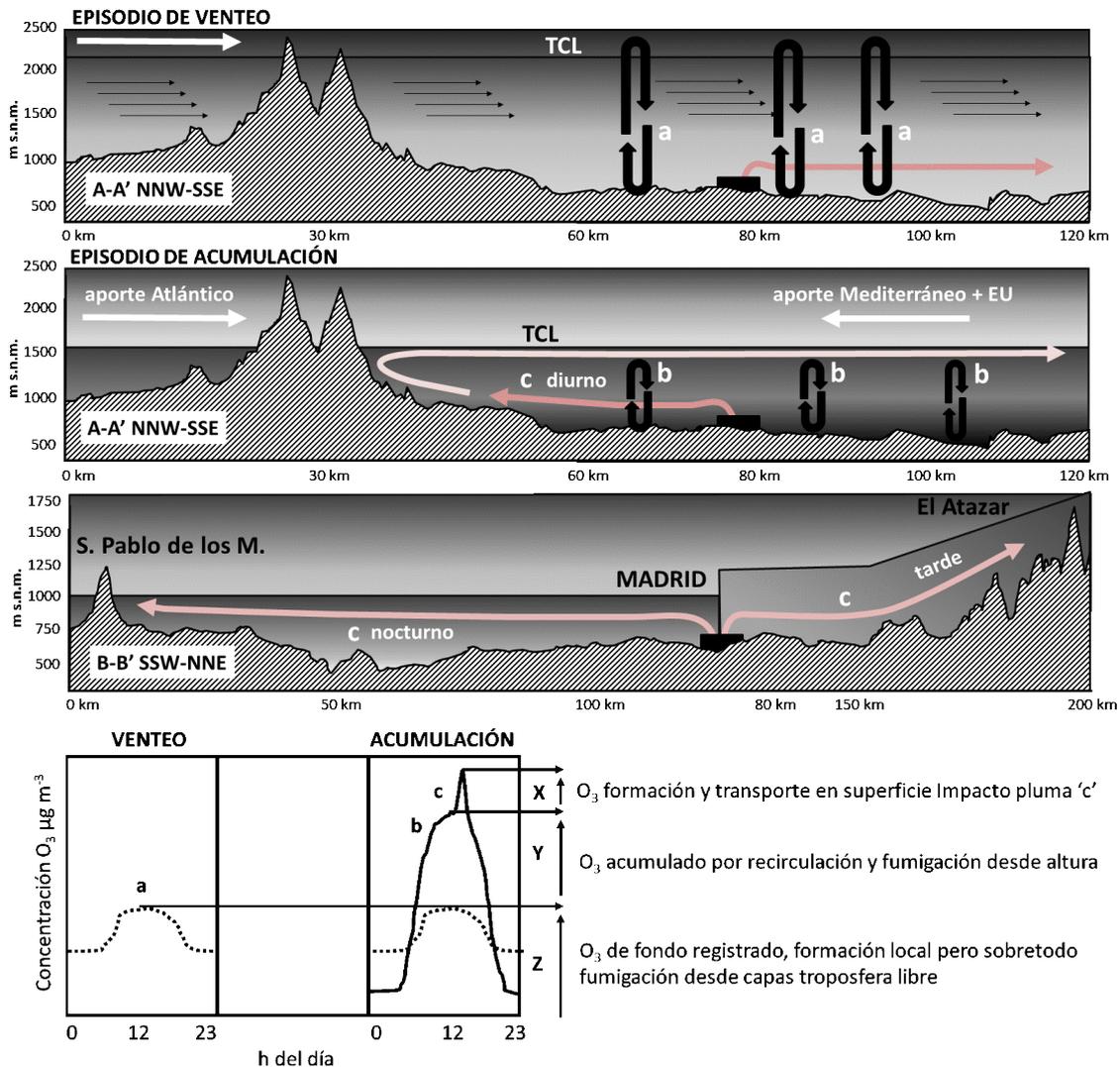
La mayor frecuencia e intensidad de episodios se registran en julio. En verano, el modelo conceptual presentado por Querol et al. (2018) para los episodios de O<sub>3</sub>, se basa en la concatenación de episodios cortos con relativamente bajo O<sub>3</sub> (ventilación) que separan episodios más largos con altas concentraciones (acumulación). En la cuenca atmosférica de Madrid, durante ambos tipos de episodios, la fumigación en la superficie desde capas altas con elevadas concentraciones en O<sub>3</sub> (capas de alto O<sub>3</sub> de transporte a gran escala o estratos de reserva generados por recirculación-vertical, para venteo y acumulación, respectivamente) aporta una fracción relevante a las concentraciones de O<sub>3</sub> superficial en ambos tipos de episodios.

El modelo conceptual para el desarrollo de episodios agudos de acumulación (por recirculación vertical) se muestra en la Figura 5.1. A continuación, se resumen sus características principales.

- Los episodios de acumulación son activados por una capa de mezcla relativamente más delgada (<1500 m s.n.m. al mediodía) de lo normal para esta época estival, con vientos sinópticos ligeros y el desarrollo de vientos anabáticos a lo largo de la vertiente Sureste de la Sierra de Guadarrama W y NW de la Cuenca, con elevaciones de > 2400 m s.n.m.). Una altura relativamente reducida de la capa de mezcla para el verano, más baja que la altura de la Sierra, y el desarrollo de las brisas de la montaña, provocan la recirculación vertical de masas de aire atrapadas por la capa límite y la orografía, que causan el enriquecimiento en O<sub>3</sub> en la troposfera inferior, así como la formación de capas de reserva, desde las cuales se fumiga la superficie por la convección diurna ('b' en la Figura 5.1 **Figura** ).
- Esta recirculación se produce, con una pluma de contaminación nocturna ('c nocturno' en Figura 5.1) que transporta O<sub>3</sub> y precursores, en dirección SW hacia los Montes de Toledo con vientos de derrame de las laderas de la Sierra de Guadarrama, con componente NE. A medida que se calientan las vertientes sureste de Guadarrama y se desarrollan las brisas de ladera, la pluma gira hacia el NW-N-NE ('c diurno' en Figura 5.1) inyectando O<sub>3</sub> y precursores en altura que si la capa límite es baja se recirculan verticalmente. Al mismo tiempo dicha pluma afecta El Pardo, Colmenar Viejo, y, a última hora de la tarde, el Atazar ('c tarde' en Figura 5.1), cuando la pluma se transporta en dirección NE. Finalmente con los vientos de derrame nocturnos se produce un giro horario y se restablece el régimen de transporte nocturno, hacia el SW
- Durante los episodios de venteo, los vientos sinópticos son más intensos, y el techo de la capa límite generalmente alcanza > 2000 m s.n.m, la cual alcanza capas con alto O<sub>3</sub> transportadas desde el Atlántico o el Mediterráneo y Europa, que por fumigación afectan la superficie ('a' en Figura 5.1).
- En los episodios de venteo los perfiles verticales de O<sub>3</sub> se caracterizaron por un aumento ascendente en las concentraciones, mientras que en la acumulación se caracterizan por una 'barriga', con los máximos de O<sub>3</sub> a bajas alturas, paralela al perfil de partículas ultrafinas, que en este caso evolucionan de manera paralela al O<sub>3</sub>, acumulándose en la Cuenca y en capas bajas.



- a) Formación local y fumigación de capas de la troposfera libre con aportes de O<sub>3</sub> del Atlántico o del Mediterráneo + EU
- b) Formación local y fumigación de estratos de reserva generados por recirculación de masas de aire de la cuenca con capas límite a mediodía relativamente delgadas
- c) Impacto de la pluma de Madrid en diferentes periodos del día  
TCL Techo de la capa límite a mediodía



**Figura 5.1.** Modelo conceptual de los episodios de venteo (bajo O<sub>3</sub>) y acumulación (O<sub>3</sub> muy alto) en la cuenca atmosférica de Madrid.

- Así pues, en episodios agudos de O<sub>3</sub> se distinguen los aportes en altura hemisféricos, estratosféricos y europeos que por fumigación conectiva diurna afectan a la superficie ('Z' en Figura ), la fumigación desde estratos de reserva inyectados por recirculación de masas de aire

de la Cuenca atrapadas por la capa límite y la orografía ('Y' en Figura 5.1), y el transporte en superficie de la pluma de Madrid ('X' en Figura 5.1) que gira según las agujas del reloj desde el SW nocturno al norte a mediodía y noreste por la tarde. Las contribuciones relativas de estos aportes a las concentraciones absolutas de O<sub>3</sub> varían muy marcadamente en el tiempo y el espacio, pero para episodios agudos, el aporte por recirculación de masas de aire de la Cuenca y por impacto de la pluma ('X+Y') se consideran muy relevantes.

- Si los análisis de sensibilidad por modelización demuestran que la reducción de precursores específicos tendría un efecto importante en la reducción de los picos de O<sub>3</sub>, entonces las estrategias de reducción (extensión geográfica, tiempo, etc.) para disminuir los componentes Z de los de X e Y son muy diferentes. Las medidas para disminuir Z deben aplicarse a escala estatal, europea y hemisférica, mientras que los de X+Y tienen escala de cuenca aérea.
- Para aplicar medidas para reducir X+Y se pueden aplicar medidas estructurales de reducción de precursores de mayo a julio, o bien pronosticar los escenarios meteorológicos que causan los episodios de acumulación de verano en Madrid (altas temperaturas, vientos sinópticos débiles y techo de capa límite a mediodía < 1500 m s.n.m.) para aplicar medidas unos días antes y durante el episodio.

El modelo conceptual descrito en este estudio para episodios de O<sub>3</sub> en la Cuenca de Madrid confirma la relevancia de las recirculaciones verticales (además del alto fondo atmosférico de O<sub>3</sub>, y múltiples fuentes de precursores en la cuenca) que Millán et al. (1997, 2000), Gangoiti et al. (2001), Millán (2014) y Diéguez et al., (2009a, 2014) describieron, controlado en este caso por condiciones sinópticas específicas y altura de la capa límite. Así, Otero et al. (2016) demuestran que, en Europa Central, la temperatura más alta es el parámetro más estadísticamente relacionado para los episodios de O<sub>3</sub>, mientras que en la cuenca occidental mediterránea es el nivel de O<sub>3</sub> registrado el día anterior (reflejando la recirculación).

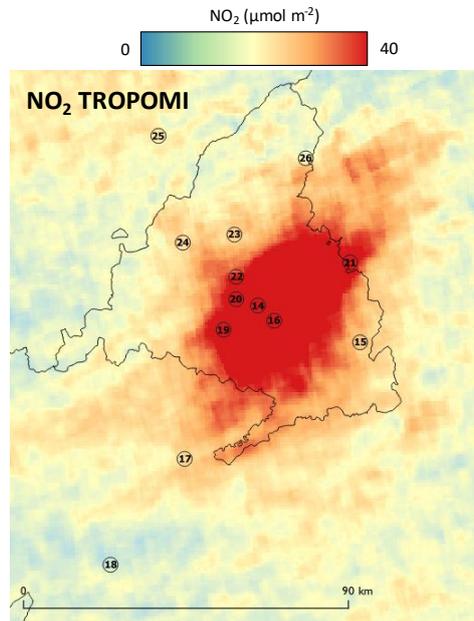
En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- La Cuenca de Madrid, junto a la de Barcelona-VIC, registra los episodios más agudos en España de contaminación por O<sub>3</sub>, con el mayor número de superaciones anuales por estación del valor objetivo de protección a la salud, y el segundo lugar en cuanto a las del umbral de información a la población.
- Los episodios más agudos se registran en episodios de acumulación de O<sub>3</sub> en la Cuenca con procesos de recirculación vertical de masas de aire por las brisas de montaña de la vertiente sureste de la Sierra del Guadarrama y que son obstaculizadas por capas de mezcla relativamente bajas (< 1500 m) a mediodía, e intensos procesos de fumigación desde los estratos de reserva (resultantes al inyectar las masas de aire contaminadas por las ciudades vertientes y quedar atrapadas bajo el techo de la capa de mezcla) que acumulan y concentran el O<sub>3</sub>. Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.
- Los episodios terminan con escenarios de venteo con flujos generalmente de componente Oeste y Noroeste que limpian la atmósfera de la Cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b).
- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de O<sub>3</sub> a las concentraciones superficiales en el área de estudio:
  - Producción local de O<sub>3</sub> a partir de precursores emitidos en la cuenca, con máximos a las

12h UTC.

- Transporte horizontal de O<sub>3</sub> en la masa de aire contaminada por el área metropolitana de Madrid hacia el norte, primero y noreste por la tarde, con máximos entre las 11 y 12h UTC en el norte, y 16-18h UTC en el El Atazar.
  - Fumigación vertical de O<sub>3</sub> desde estratos de reserva y O<sub>3</sub> de fondo troposférico, ambos en altura, hasta la superficie, favorecida en cuenca, donde la generalmente gran altura de la capa de mezcla lo permite. Este aporte tiene un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
  - Recirculación vertical de masas de aire ricas en O<sub>3</sub> al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde Madrid al Guadarrama por las brisas diurnas, por interacción con la orografía de la sierra y con alturas de capa de mezcla a mediodía < 1500 m, lo cual atrapa las circulaciones y genera un transporte de nuevo hacia la cuenca formando estratos de reserva. Si la altura de la capa de mezcla es superior a la sierra de Guadarrama estos procesos no se favorecen y se producen episodios de O<sub>3</sub> mucho menos intensos o no se producen.
  - Aportes regionales de O<sub>3</sub> y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.
  - Aportes de un fondo elevado de O<sub>3</sub> en la troposfera libre debido a flujos hemisféricos de gran escala.
  - Aportes de O<sub>3</sub> a la troposfera libre por intrusiones de masas de aire estratosféricas.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de O<sub>3</sub> en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de O<sub>3</sub> más intensos, la contribución local (de la Cuenca y de la recirculación) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).
  - Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de O<sub>3</sub> están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de O<sub>3</sub>, se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.
  - Con una alta probabilidad, tanto las medidas estructurales como las episódicas, para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs en el área metropolitana de Madrid, pueden dar lugar a reducciones evidentes de O<sub>3</sub>, tanto en El Atazar y San Pablo de los Montes, como en Madrid, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado (Querol et al., 2021).
  - El mapa de NO<sub>2</sub> de fondo troposférico obtenido por mediciones satelitales TROPOMI-ESA muestra sobre esta cuenca una gran área (>3000 km<sup>2</sup>) con muy elevadas concentraciones de NO<sub>2</sub> (Figura 5.2) que sin duda propicia los episodios tan agudos de O<sub>3</sub> que en ella se registran, confluyendo un tráfico denso, generación eléctrica y un gran aeropuerto, además de emisiones de quemados agrícolas de biomasa.
  - Los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O<sub>3</sub> en la Cuenca de Madrid son según lo expuesto en el capítulo 4 de este documento: o, m, p xileno, etilbenceno,

tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etiltolueno, propilbenceno e isómeros de trimetilbenceno. Estos COVs se sugiere actuar para reducir preferencialmente sus concentraciones.



**Figura 5.2.** Variabilidad espacial de niveles de NO<sub>2</sub> columnar de fondo troposférico de TROPOMI-ESA de NO<sub>2</sub> para la campaña de Madrid de julio de 2021. La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de NO<sub>2</sub>.

## 5.2. Barcelona-Plana de Vic

La Plana de Vic, situada unos 50 km al norte de Barcelona, registra episodios estivales de O<sub>3</sub> de alta frecuencia e intensidad, siendo con la Cuenca de Madrid, el Valle del Guadalquivir, y la Cuenca de Puertollano las zonas más problemáticas para este contaminante (Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2016, Massagué et al., 2023).

La compleja orografía de la zona la protege de las advecciones atlánticas y masas de aire continentales, pero también dificulta la dispersión de contaminantes (Baldasano et al., 1994). Los dos ríos principales de la zona (Llobregat y Besòs) fluyen perpendicularmente al mar y enmarcan la ciudad de Barcelona. Los valles de ambos ríos juegan un papel importante en la creación de patrones de flujo de aire. El río Congost es afluente del río Besòs y su valle conecta la llanura de Vic con la Depresión Prelitoral. El Área metropolitana de Barcelona (AMB) se extiende a través de las depresiones Pre-Costeras y Costeras y es un área densamente poblada y muy industrializada con grandes emisiones provenientes del tráfico rodado, aéreo y marítimo, industrias, quema de biomasa, generación de energía y agricultura y ganadería. Durante el verano, el acoplamiento diario de los vientos ascendentes y las brisas marinas puede provocar la penetración de masas de aire contaminadas hasta 160 km hacia el interior, canalizadas desde la AMB hacia el norte por la compleja orografía de la zona. Estas masas de aire son inyectadas a grandes altitudes (2000-3000 m s.n.m.) por las sierras pre-pirenaicas y pirenaicas. Por la noche predomina la brisa terrenal y los vientos fluyen hacia el mar seguidos por hundimiento hundiendo la masa de aire, que puede ser transportada nuevamente por la brisa marina del día siguiente

(Millán et al., 1997, 2000, 2002; Toll y Baldasano, 2000; Gangoiti et al., 2001; Gonçalves et al., 2009; Millán, 2014; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019). En condiciones de falta de forzamiento a gran escala y el desarrollo de una baja térmica sobre la Península Ibérica que obliga a la confluencia de los vientos superficiales de las zonas costeras hacia la meseta central, esta recirculación vertical de las masas de aire da lugar a episodios regionales de O<sub>3</sub> estivales en el Mediterráneo occidental. Además, puede haber contribuciones externas de O<sub>3</sub>, como el transporte hemisférico o intrusiones estratosféricas (Kalabokas et al., 2007, 2008, 2017; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019).

Massagué et al. (2019) analizó los episodios de O<sub>3</sub> registrados en esta cuenca entre 2005 y 2017. Los resultados mostraron una tendencia decreciente generalizada para el fondo regional O<sub>3</sub>, así como el conocido aumento en el O<sub>3</sub> urbano y las pendientes decrecientes de NO urbano más alto en comparación con las del NO<sub>2</sub>. Se concluyó que los episodios de O<sub>3</sub> más intensos en la Plana de Vic son causados por:

- Un O<sub>3</sub> de fondo regional relativamente alto (debido a una combinación de contribuciones continentales, hemisféricas-troposféricas y estratosféricas).
- Fumigación superficial intensiva de las capas superiores de O<sub>3</sub> de la troposfera media que surgen de la concatenación de la recirculación vertical de masas de aire.
- Una importante contribución de O<sub>3</sub> del transporte / canalización hacia el norte de la columna de contaminación del AMB. La alta relevancia de la contribución de O<sub>3</sub> local-diaria durante los episodios de contaminación más intensos se deduce claramente del análisis de datos de O<sub>3</sub> (concentración superficial) y de los altos niveles de fondo NO<sub>2</sub> medidos por el satélite TROPOMI-ESA.

La Figura 5.3 muestra el modelo conceptual de desarrollo de episodios agudos de O<sub>3</sub> en la cuenca Barcelona-Vic, basado en los trabajos de Millán et al. (1997, 2000, 2002), Toll y Baldasano (2000), Gangoiti et al. (2001), Gonçalves et al. (2009), Millán (2014), Valverde et al. (2016), Querol et al. (2017) y Massagué et al. (2019). Estos se suelen desarrollar en verano, sobre todo en julio, cuando las condiciones atmosféricas están dominadas por circulaciones de meso-escala. Durante el verano, se dispara la circulación de brisas de mar y de montaña que transportan las masas de aire marinas hacia el interior, arrastrando precursores y O<sub>3</sub> hacia el interior por los valles del Besòs y Congost hacia la Plana de Vic, y ya a últimas horas de la tarde hacia el Prepirineo (transporte 'a1' en la Figura 5.3). En este sector, la intersección del transporte superficial con la orografía inyecta en altura (>2 km) las masas de aire superficiales enriquecidas en O<sub>3</sub> y precursores. En altura el viento dominante es del oeste y noroeste y transporta esas masas de aire hacia el mar formando estratos de reserva ricos en O<sub>3</sub> (transporte 'b') y desacoplados de la circulación en superficie. Por la noche, el terral transporta las masas de aire de la cuenca hacia el mar a través de la cuenca (transporte 'c'), y el O<sub>3</sub> se consume por titración y ozonólisis al no producirse generación, registrándose niveles muy bajos de O<sub>3</sub> ('l' en Figura 5.3).

Sobre el mar los estratos de reserva ricos en O<sub>3</sub> se hunden por subsidencia compensatoria (transporte 'd'), de manera que enriquecen en O<sub>3</sub> la masa de aire marina que al día siguiente vuelve a arrastrar la contaminación de la costa hacia el interior (transporte 'a2'). Además, a esas masas de aire marinas se les añade las contribuciones (de O<sub>3</sub> y precursores) regionales desde Marsella, Tarragona, Italia y transporte marino (transporte 'e') que pueden ser más o menos

relevantes respecto al regional, dependiendo de la situación meteorológica y la actividad antropogénica.

Al día siguiente (día 2) el intenso calentamiento del terreno debido a la fuerte radiación solar genera otra vez  $O_3$  en la cuenca y regionalmente, desde horas tempranas en la mañana. Además, y de manera muy relevante, la actividad convectiva asociada a este calentamiento hace crecer la capa de mezcla y produce la fumigación ('f') desde los estratos de reserva ('b') y el fondo troposférico (en ocasiones enriquecido por intrusiones estratosféricas) ('g'), creando fuertes aumentos en las concentraciones de  $O_3$  con un máximo a las 12 h UTC ('II' en Figura 5.3, de la fumigación y generación regional de  $O_3$ ). Ese mismo día la brisa transporta otra vez las masas de aire desde el mar tierra adentro ('a2') creando otra vez el hundimiento compensatorio de los estratos de reserva envejecidos (incluido el  $O_3$ ) y de masas de aire de la troposfera libre enriquecidas en  $O_3$  por aportes hemisféricos, regionales y/o intrusiones estratosféricas (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). Esta masa de aire arrastrada por las brisas diurnas que contiene  $O_3$  recirculado y aportes externos ('a2'), alcanza la Plana de Vic entre las 13 y 15 h UTC, generando un segundo máximo de  $O_3$  ('III' en Figura 5.3) más pronunciado que el antecedente, de formación y fumigación ('II'). Este máximo se registra en el Prepirineo sobre las 16-18 h UTC. Si este escenario denominado, al igual que en las cuencas del Guadalquivir, Madrid y de la costa de la Comunidad Valenciana, episodios de 'ACUMULACIÓN' perdura varios días, el segundo pico diurno suele producir las superaciones del valor objetivo de protección a la salud humana, y del umbral de horario de información. Su duración suele ser de entre 3 y 7 días ('a3 y a7'), y finaliza con procesos denominados de 'VENTEO' de la cuenca, en donde las circulaciones de escala sinóptica, generalmente del oeste y noroeste limpian la atmósfera envejecida con flujos de transporte de las masas contaminantes hacia el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b). Cuando este venteo cesa, pueden desarrollarse nuevos episodios de contaminación.

En la zona se ha superado también en 2018 y 2019 el umbral de alerta de  $240 \mu\text{g m}^{-3}$  horarios, coincidente con escenarios de acumulación en los que además se han evidenciado contribuciones importantes de  $O_3$  y precursores desde Marsella o Tarragona.

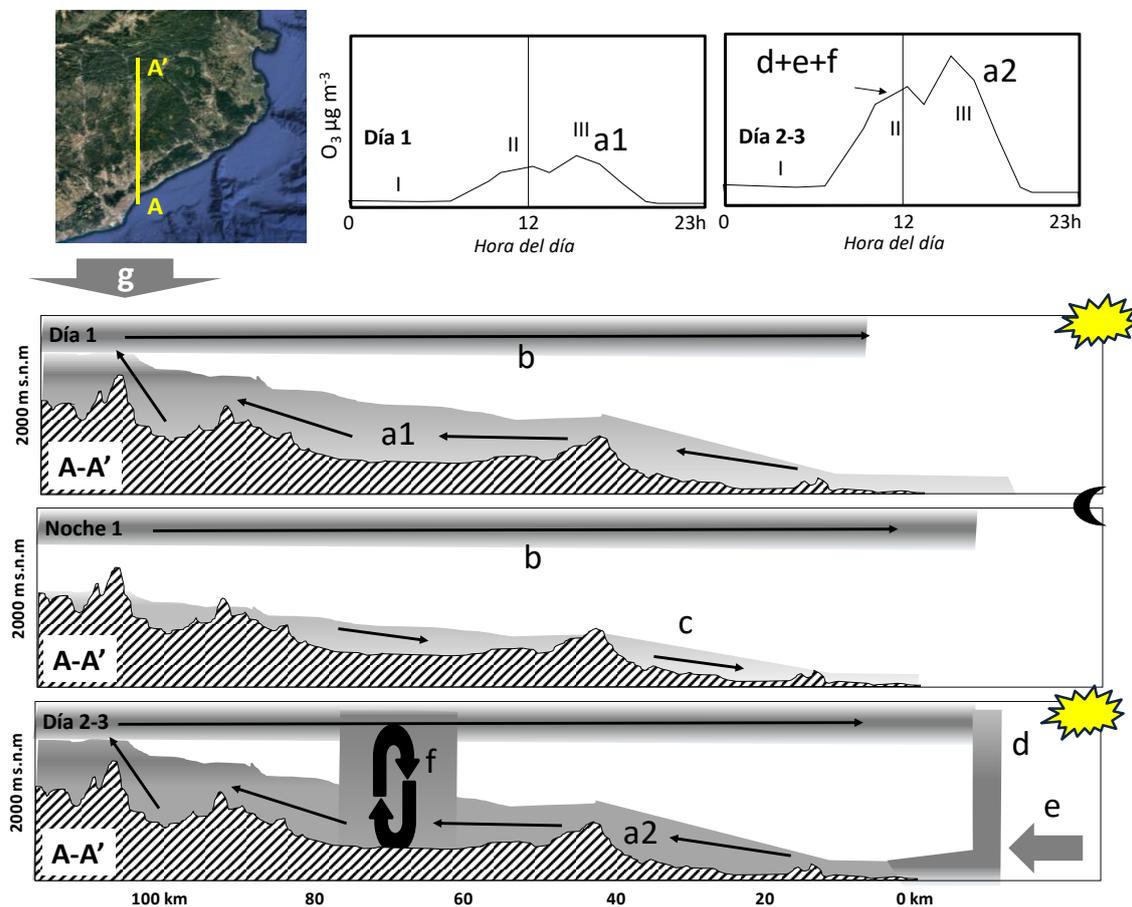
El marcado aumento de la altura de la capa de mezcla en la Plana de Vic en comparación con el AMB (Soriano et al., 2001; Querol et al., 2017) puede producir un transporte preferencial e intensivo de  $O_3$  desde las capas 'b' y 'g' superiores a la superficie ('f' en Figura 5.3).

La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de  $O_3$  en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de  $O_3$  más intensos, la contribución local (de la cuenca y de la recirculación) y regional (sobre todo de Marsella, Italia, Tarragona, y del transporte marítimo) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).

Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de  $O_3$  están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera (Vautard et al., 2007; Guerova et al., 2007; Querol et al., 2016; Guo et al., 2016). Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan

la gravedad de los episodios de O<sub>3</sub>, se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.

Massagué et al. (2019) determinaron un potencial de disminución máximo, mediante la aplicación de medidas a corto plazo, a escala de la cuenca, para reducir las emisiones de precursores de O<sub>3</sub>, de 49 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> (32%) de las concentraciones diurnas promedio. Las medidas implementadas estructuralmente entre junio y julio (cuando se registran con mayor frecuencia los episodios), en lugar de episódicamente, podrían resultar en importantes disminuciones adicionales de O<sub>3</sub> porque no solo se reduciría el O<sub>3</sub> local proveniente de la pluma del Área Metropolitana de Barcelona, sino también el O<sub>3</sub> recirculado, y por lo tanto la intensidad de la fumigación de O<sub>3</sub> en la llanura. Por lo tanto, es muy probable que tanto las medidas estructurales como las episódicas, para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs en el AMB en como resultado reducciones evidentes de O<sub>3</sub> en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado (Querol et al., 2021).



**Figura 5.3.** Modelo conceptual de generación de episodios estivales de O<sub>3</sub> en la Cuenca de Barcelona-Vic. Ver definición de 'a' a 'g' y 'I' a 'III' en el texto.

En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

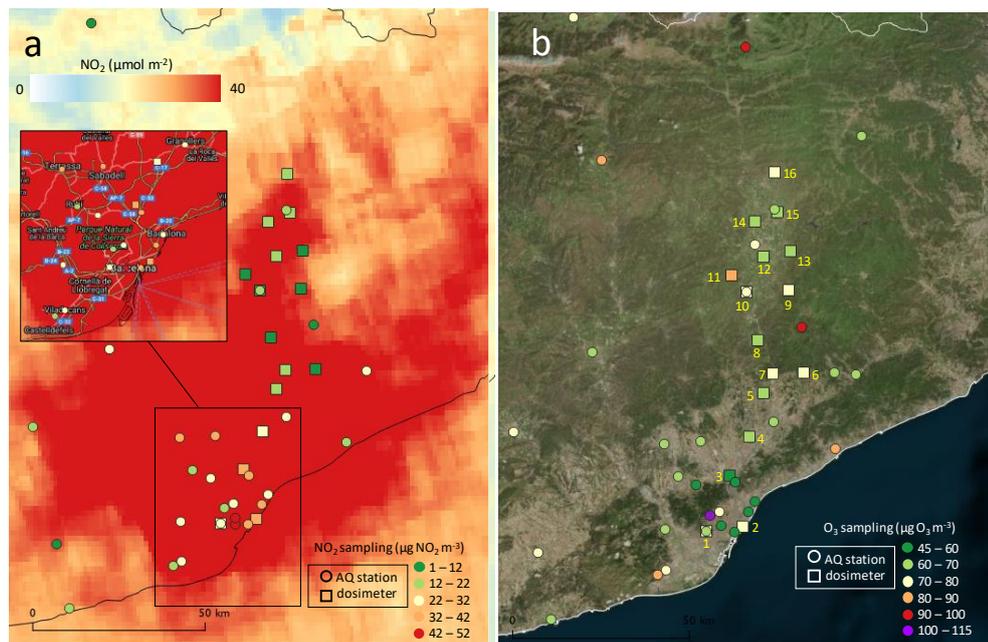
- La Cuenca de Barcelona-Vic, registra los episodios más agudos de contaminación por O<sub>3</sub>, con

el mayor número de superaciones anuales por estación del umbral de información a la población de toda España, y uno de los más altos en cuanto a superación del umbral de protección a la salud, si consideramos las estaciones de la Plana de Vic.

- Los episodios más agudos se registran en episodios de acumulación de O<sub>3</sub> en la Cuenca, en los que además de los aportes sucesivos de O<sub>3</sub> y precursores desde la costa a Vic, se producen procesos de recirculación vertical de masas de aire e intensos procesos de fumigación desde estratos de reserva inyectados en altura, que acumulan y concentran el O<sub>3</sub>. Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.
- Las superaciones del umbral de alerta de O<sub>3</sub> se han registrado en la zona en este escenario de acumulación, al cual se le ha añadido contribuciones de O<sub>3</sub> y precursores importantes a nivel regional (Marsella, Tarragona, transporte marítimo), que son transportadas hacia la costa barcelonesa por circulaciones sinópticas y posteriormente arrastradas hacia el interior por las brisas marinas.
- Los episodios terminan con escenarios de venteo con flujos generalmente de componente oeste y noroeste que limpian la atmósfera de la cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b).
- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de O<sub>3</sub> a las concentraciones superficiales en el área de estudio:
  - Producción local de O<sub>3</sub> a partir de precursores emitidos en la Cuenca, con máximos a las 12h UTC.
  - Transporte horizontal de O<sub>3</sub> en la masa de aire contaminada por el área metropolitana hacia el norte transportada y canalizada hacia los valles del Besòs-Congost, con máximos entre las 13 y 15h UTC en la Plana de Vic, y 16-18h UTC en el Prepireneo.
  - Fumigación vertical de O<sub>3</sub> desde estratos de reserva y O<sub>3</sub> de fondo troposférico, ambos en altura, hasta la superficie, favorecida en la Plana de Vic, donde la altura de la capa de mezcla lo permite. Este aporte tiene un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
  - Recirculación vertical de masas de aire ricas en O<sub>3</sub> al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde la costa por las brisas diurnas, por interacción con la orografía prepirenaica; transporte en altura hacia el este y sureste por flujos dominantes de Oeste y Noroeste; hundimiento de estos estratos de reserva en el mar por subsidencia compensatoria; y arrastre hacia el interior de nuevo con las brisas diurnas del siguiente día.
  - Aportes regionales de O<sub>3</sub> y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.
  - Aportes de un fondo elevado de O<sub>3</sub> en la troposfera libre debido a flujos hemisféricos de gran escala.
  - Aportes de O<sub>3</sub> a la troposfera libre por intrusiones de masas de aire estratosféricas.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de O<sub>3</sub> en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de O<sub>3</sub> más intensos, la contribución local (de la Cuenca y de la recirculación) regional (sobre todo de Marsella, Italia,

Tarragona, y del transporte marítimo) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).

- Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de  $O_3$  están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de  $O_3$ , se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.
- Con una alta probabilidad, tanto las medidas estructurales como las episódicas, para reducir las emisiones de  $NO_x$  y compuestos orgánicos volátiles (COVs) en el área metropolitana de Barcelona y las comarcas del Vallés Oriental y Occidental, pueden dar lugar a reducciones evidentes de  $O_3$  en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio 2020 y 2021, por la reducción de emisiones del tráfico rodado, puerto y aeropuerto (Querol et al., 2021).
- El mapa de  $NO_2$  de fondo troposférico obtenido por mediciones satelitales TROPOMI-ESA muestra sobre esta cuenca una gran área ( $>3000 \text{ km}^2$ ) con muy elevadas concentraciones de  $NO_2$  que sin duda propicia los episodios tan agudos de  $O_3$  que en ella se registran (Figura 5.4), confluyendo un tráfico denso, varias centrales térmicas, dos cementeras, una gran metalurgia, una alta densidad de otras emisiones industriales, un gran puerto y un aeropuerto, además de emisiones de quemadas agrícolas de biomasa.



**Figura 5.4.** Variabilidad espacial en el eje Barcelona-Vic de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de  $NO_2$  (a) y  $O_3$  (b) durante el muestreo (03/07/2019 al 17/07/2019). En la figura izquierda se han añadido las observaciones de TROPOMI de  $NO_2$  troposférico para complementar la información de  $NO_2$ . La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de  $NO_2$ . En ambas figuras se han añadido los resultados de todas las estaciones de calidad del aire de la región (círculos) con al menos un 60% de disponibilidad de datos durante el muestreo. La numeración en color amarillo de la figura de la derecha corresponde a la numeración asignada a los dosímetros.

- Los COVs de la Cuenca se caracterizan por una alta proporción de COVs oxigenados (OCOVs)

producidos por la oxidación de hidrocarburos (HCOVs) debido a los altos niveles de  $O_3$  registrados. Estos OCOVs, a su vez tienen un potencial de formación de  $O_3$  superior a los HCOVs oxidados. Por tanto, los altos niveles de  $O_3$  y la oxidación de HCOVs retroalimenta la formación de nuevo  $O_3$ . Otro producto de esta oxidación es la formación de compuestos particulados orgánicos secundarios que incrementan regionalmente los niveles de PM<sub>2.5</sub>.

- Los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de  $O_3$  en Barcelona-Vic, según los resultados del capítulo 4 de este documento, son: propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p-xileno, heptanal, etilbenceno, butanal, formaldehído, estireno, butil/etil acetate, acetaldehído, nonanal y butano. Se sugiere actuar sobre sus emisiones para reducir preferencialmente sus concentraciones. Así mismo, la mayor contribución de aldehídos y ésteres, respecto a otras cuencas, puede deberse en parte a emisiones industriales primarias, además de la oxidación de COVs para generar aldehídos y cetonas.

### 5.3. Valle del Guadalquivir

El modelo conceptual de la Figura 5.5 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de  $O_3$  durante los episodios en el Guadalquivir. La sección A-A' mostrada en el mapa de la figura representa un corte orográfico a escala, así como los distintos aportes de  $O_3$ : a) transporte y formación por superficie; b) transporte en altura y posterior fumigación); c) transporte en altura desde el Mediterráneo que puede afectar en superficie en el Guadalquivir por fumigación; y d) transporte en altura y superficie desde el Atlántico.

El modelo conceptual supone que existen aportes hemisféricos, atlánticos y del Mediterráneo, pero con contribución relevante de aportes del propio valle por acumulación derivada de procesos de recirculación vertical de masas de aire. Estos procesos fueron profundamente analizados y descritos originalmente por Millán et al. (1997, 2002) y Gangoiti et al. (2001) para el Mediterráneo occidental y recientemente por in 't Veld et al. (2021) en el Guadalquivir.

Los mayores registros de  $O_3$  se suelen registrar en julio. En este mes, las circulaciones sinópticas en superficie están debilitadas por el anticiclón de las Azores y las bajas térmicas ibérica y saharianas, y se desarrollan circulaciones de brisa y de valle que transportan los contaminantes (aporte de  $O_3$  de fondo atlántico más los precursores del Valle que van generando  $O_3$  por producirse este transporte en periodo diurno) hacia el interior (por el Guadalquivir en este caso) en el día 1 del episodio. La intersección de esta circulación de brisas con la orografía escarpada de las cabeceras de los valles genera chimeneas en la longitudinal de las crestas o carenas de las sierras más importantes, a través de las cuales se inyectan masas de aire en altura (1–3 km s.n.m). Cuando la capa de mezcla queda a una altura inferior que la topografía en la cabecera del Valle, las masas de aire superficiales que circulan hacia la cabecera quedan atrapadas por la inversión térmica de la capa de mezcla y se recirculan en altura en dirección contraria a la de superficie. Así, las masas de aire inyectadas en altura pueden ser recirculadas hacia el mar/océano y allí hundirse por subsidencia compensatoria, y enriquecer en  $O_3$  las masas de aire marinas que el día 2 acceden al Valle con el desarrollo de brisas. El  $O_3$  recirculado en altura durante el día 1, puede fumigar intensamente la superficie en el día 2, especialmente en áreas interiores donde la capa de mezcla puede alcanzar un gran desarrollo vertical. En el litoral, en cambio, los procesos de convección son menos intensos debido al enfriamiento de la brisa marítima.

Además, sobrepuestos a esta fumigación o después de la misma, las masas de aire provenientes de la costa contaminada por las emisiones urbanas e industriales de las áreas de Huelva y Sevilla pueden alcanzar las zonas interiores del Valle, aumentando la intensidad de dichos episodios de  $O_3$ . Cuando estos ciclos se mantienen a lo largo de varios días, el  $O_3$  acumulado por la recirculación, fumigación y transporte (ayudado por las brisas) en el mismo día, pueden producir episodios agudos. Dichos episodios terminan cuando la intensificación de determinados flujos sinópticos ventea las cuencas y transporta las masas de aire contaminadas hacia otras áreas (muy frecuentemente, el Norte de África, Gangoiti et al., 2006b). Además de la acumulación por recirculación se producen aportes en altura y superficie desde el Atlántico (hemisférico, fuentes de navegación marítima, costa portuguesa, residuos de aportes estratosféricos, etc.) y en altura desde el Mediterráneo, que por fumigación pueden afectar también los niveles de  $O_3$  en superficie.

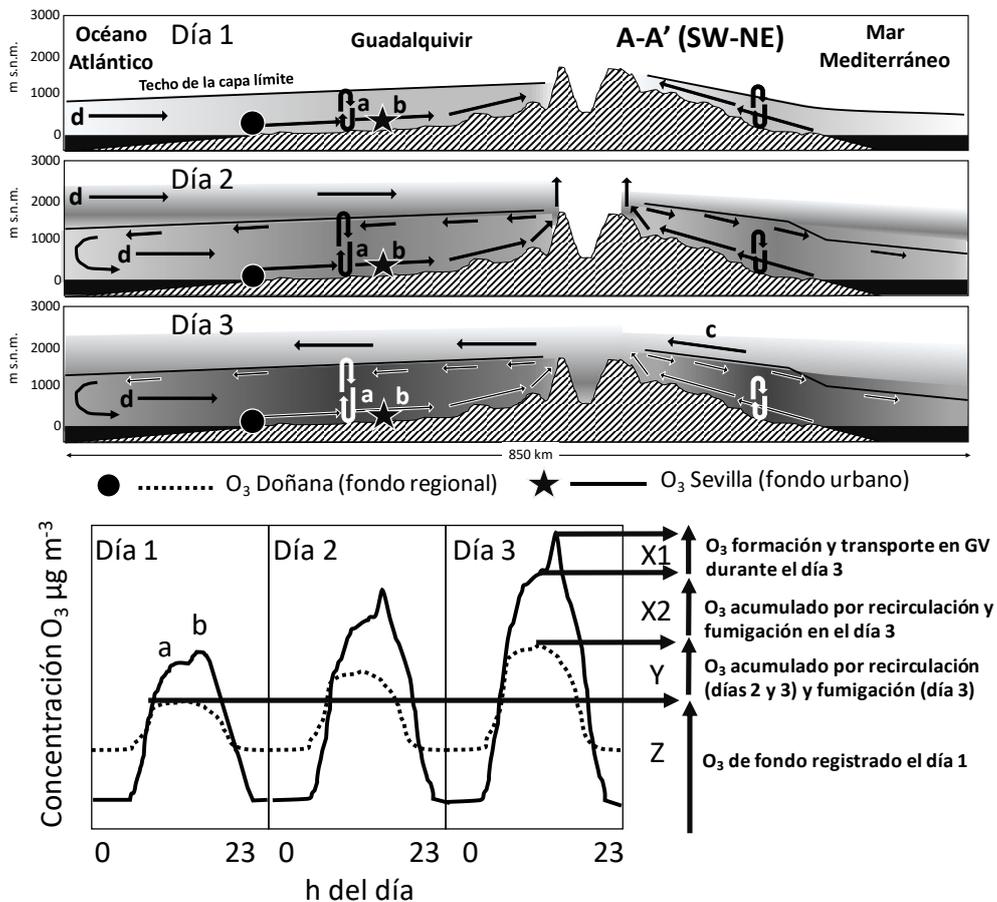
El modelo conceptual presentado en la Figura 5.4 está basado en los resultados de las campañas realizadas para MITECO y Junta de Andalucía, publicados en in 't Veld et al. (2021) y Massagué et al (2021) y muestra una simplificación de estos procesos de recirculación y acumulación aplicados al área de estudio. El gráfico inferior esquematiza a modo de ejemplo los ciclos diarios de  $O_3$  en Sevilla y Doñana cuando estos procesos tienen lugar durante tres días consecutivos con contribuciones generadas a escala local/regional (recirculados/acumulados en la misma área).

La componente 'Z' representa la contribución de los niveles de fondo de  $O_3$  en el estuario del Guadalquivir en el inicio de un episodio, la componente 'Y', la parte de  $O_3$  acumulada como fondo regional en el interior del Valle a lo largo del episodio debido a la recirculación vertical de masas de aire de días anteriores y 'X' ( $X_1 + X_2$ ), representa la contribución de  $O_3$  aportado local/regionalmente el mismo día.  $X_2$  representa el aporte del mismo día por formación en superficie y por fumigación desde capas altas ('a', desde estratos de reserva o aportes del atlántico o Mediterráneo), mientras que  $X_1$  representa la formación y el aporte por superficie por brisas ('b' en Figura 5.5).

Consideramos que las medidas más efectivas para reducir el  $O_3$  son estructurales (permanentes, al menos durante la estación de  $O_3$ ). Sin embargo, se ha realizado una primera aproximación de los márgenes máximos de mejora mediante la implementación de medidas locales/regionales a lo largo de los episodios aplicadas idealmente un día antes del inicio del episodio (el cual podría ser anticipado por predicciones meteorológicas) y hasta el final del mismo. Los resultados se pueden consultar con detalle en Massagué et al. (2021). Para dicha estimación, se han considerado los episodios agudos ocurridos durante 2010–2018. Estos fueron 11 episodios en los cuales hubo superación(es) del umbral de información horario de  $180 \mu\text{g m}^{-3} O_3$  en Sevilla junto con procesos de recirculación/acumulación a lo largo del Valle indicados por un aumento progresivo de las concentraciones máximas diarias en Doñana y las estaciones sevillanas durante el episodio hasta que procesos de venteo limpiaron la Cuenca. En Sevilla se consideraron sólo datos de estaciones con un promedio de más de dos superaciones del umbral de información anuales en el periodo 2005–2018, es decir, Aljarafe, Santa Clara, Centro, y Alcalá de Guadaíra.



- a) Recirculación vertical y fumigación
- b) Formación local y transporte en el valle
- c) Transporte en altura desde del Mediterráneo afectado por fumigación
- d) Transporte desde Atlántico



**Figura 5.5.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O<sub>3</sub> durante los episodios en el Valle del Guadalquivir.

Los resultados muestran que la aportación de O<sub>3</sub> fondo antes del inicio de los episodios alcanza una concentración promedio relativa del 53% (40–71%) de la MD8h (media de 157  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  para los 11 episodios, y por tanto 83  $\mu\text{g m}^{-3}$  (60–112  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Por otro lado, la contribución de O<sub>3</sub> local/regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire alcanza como máximo una concentración media del 22% (8–36%) de la MD8h, lo que representan 34  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (15–51  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), respectivamente, para los citados porcentajes del valor medio de las MD8h (157  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). La contribución diaria local/regional alcanza de media un 25% (11–39%), 40  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (20–67  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), respectivamente.

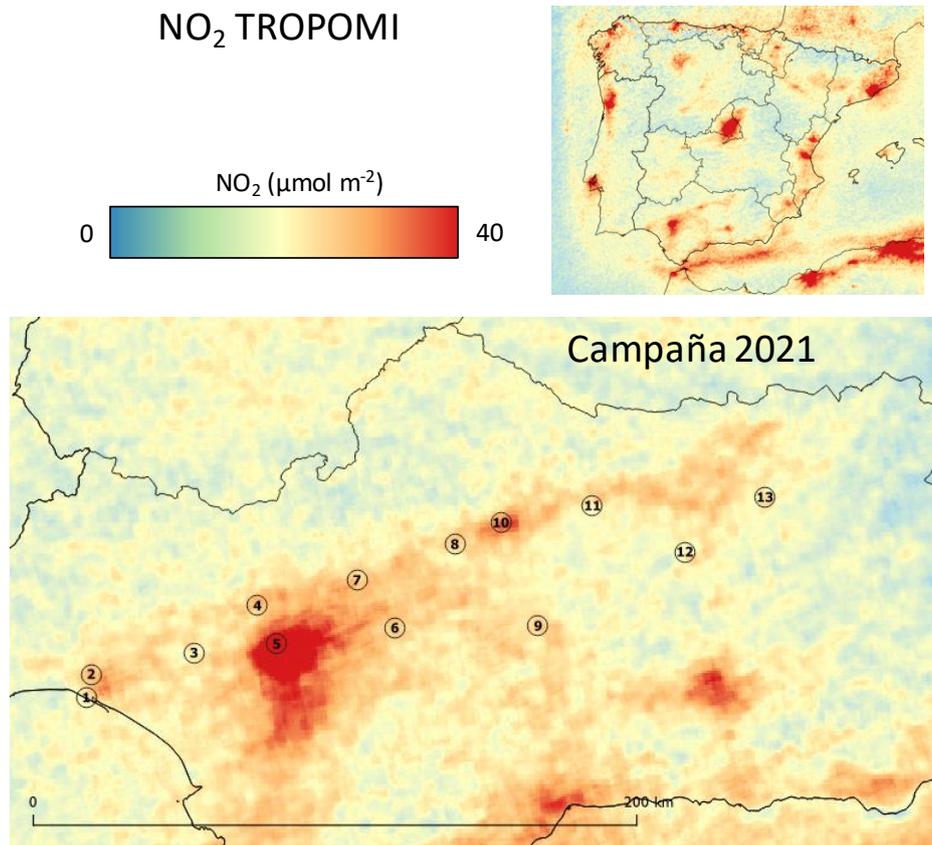
Así pues, la contribución máxima local/regional total durante los 11 episodios alcanza como media 47% ( $74 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) del valor medio de las MD8h ( $157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), lo que representa el margen máximo de mejora en el caso de tener la capacidad de predecir las condiciones meteorológicas que provocan procesos de recirculación de masas de aire en el Valle del Guadalquivir. En este escenario, las medidas de reducción de emisión de precursores de  $\text{O}_3$  tendrían que ser implementadas el día de antes del inicio del episodio y hasta el final del mismo, o idealmente durante el mes de julio o durante la temporada de  $\text{O}_3$ . Sin embargo, estos cálculos no han considerado las limitaciones concernientes a la no linealidad del  $\text{O}_3$  con la relación  $\text{COVs}/\text{NO}_x$ .

En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- En el Valle del Guadalquivir se registran episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $\text{O}_3$ , así como del umbral horario de información. Sin embargo, en ambos casos su frecuencia e intensidad es inferior a las de Madrid, y Barcelona.
- La formación de  $\text{O}_3$  a nivel de la cuenca aérea contribuye decisivamente a dichas superaciones (como máximo un 47% durante los 11 episodios más agudos).
- Sobre altas contribuciones de  $\text{O}_3$  de fondo (hemisférico, estratosférico, atlántico, europeo y de la costa mediterránea sur español) durante estos episodios se superpone una importante contribución local/regional procedente de episodios de acumulación por recirculación vertical de masas de aire.
- Los registros superiores en julio se deben probablemente a que en este periodo más cálido se favorecen más los episodios por recirculación vertical de masas de aire y de fumigación por crecimiento de la capa de mezcla frente a los de venteo (advección sinóptica).
- El hecho de la menor intensidad y frecuencia de los episodios en el Guadalquivir respecto a las cuencas aéreas de Madrid y Barcelona se debe probablemente a: I) los niveles regionales de  $\text{NO}_x$  inferiores; II) las grandes dimensiones de la cuenca (150 km de valle en la zona SW por casi 400 km de cabecera a desembocadura) que diluye el  $\text{O}_3$ .
- Como ya anticiparon estudios del CEAM, y demostrado por las medidas de  $\text{COVs}$  de 2019, los alrededores de Sevilla pueden tener un régimen de generación de  $\text{O}_3$  dominado por los  $\text{NO}_x$  (al contrario que la mayor parte de las ciudades) debido a los altos niveles de  $\text{COVs}$  derivados de focos industriales regionales. Los niveles de  $\text{COVs}$  registrados son muy elevados comparados con otras zonas estudiadas, incluso con otras con complejos petroquímicos, como Castellón 2020 y Porto 2020. En 2021, los niveles de  $\text{COVs}$  en el Guadalquivir, especialmente entre Monturque y Huelva, se redujeron a un 38% de los registrados en 2019, siendo estos comparables a los registrados en Barcelona-Vic, Madrid y Castellón 2021.
- Los niveles de  $\text{NO}_2$  regional (TROPOMI-ESA) son claramente superiores en Sevilla (Figura 5.6), pero muy inferiores a los expuestos para Madrid y Barcelona, tanto en intensidad como en extensión de las áreas afectadas. Además, se observa unos niveles relativamente altos en todo el Valle del Guadalquivir, incluso en zonas rurales.
- Se sugiere aplicar medidas de reducción de los  $\text{COVs}$  con potencialmente alta capacidad de generación de  $\text{O}_3$  en el Valle del Guadalquivir, que son, según lo expuesto en el capítulo 4: Eteno, etanol, propeno, o,m,p-xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4-trimetilbenceno, etiltolueno, butano y biacetil. Además, la

hexanona con elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, podría estar relacionado con las plantas orujeras.

- Las medidas de BC, PM y O<sub>3</sub> aerotransportadas realizadas en julio 2019 mostraron la relevancia de la quema de biomasa agrícola en el Valle en la generación de O<sub>3</sub> horas más tarde, tanto por los COVs como por NO<sub>x</sub> emitidos (in 't Veld et al., 2021). Se recomienda impedir que estas quemadas se produzcan.



**Figura 5.61.** Variabilidad espacial en el Valle del Guadalquivir de niveles de NO<sub>2</sub> columnar de fondo troposférico de TROPOMI-ESA de NO<sub>2</sub> para la campaña de julio 2021. La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja (40  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de NO<sub>2</sub>.

#### 5.4. Puertollano

Un número reducido de estaciones de calidad del aire de sólo tres cuencas aéreas españolas registran al año más de 3 días con superación del umbral de información, alguna de las cuales suele superar dicho umbral múltiples veces durante el día. Dichas cuencas aéreas y estaciones son norte de Barcelona (Tona, tipo fondo regional, >8 días), Puertollano (Campo de Fútbol, 8 días) y Madrid (El Atazar, tipo fondo regional remotas ~5 días). Cuando se considera el número absoluto de superaciones horarias del umbral de información, las estaciones del norte de Barcelona destacan con respecto a las otras dos cuencas, con hasta 18 superaciones al año (Tona) en comparación a las 10 y 9 de El Atazar y Puertollano, respectivamente. Ello se debe a que, considerando todo el periodo 2008-2019, los eventos de superación del umbral de información en Puertollano son generalmente cortos, con la gran mayoría (80%) de los mismos

de sólo una hora de duración, un 14% de 2 horas y sólo ocasionalmente de 3 o 4 horas de duración (3% y 4% respectivamente). En las otras dos cuencas, especialmente en la estación de Tona, los episodios de mayor duración son habituales, con un 37, 29 y 23% de los mismos de 1, 2 y 3 horas de duración. Se observa que se han llegado a dar episodios de 5 y hasta 6 horas seguidas con concentraciones de O<sub>3</sub> mayores al umbral de información.

En El Atazar y Tona, casi la totalidad de superaciones se dan en los meses de verano (junio a agosto; 95% y 97% de las ocasiones, respectivamente en cada estación), siguiendo el mismo patrón que la mayor parte de estaciones españolas cuando registran niveles altos de O<sub>3</sub> (Querol et al., 2016; Gaudel et al., 2018). En estas estaciones, julio es el mes con mayor proporción y número de días/año con superación del umbral de información (59-60% y 2-4 respectivamente en El Atazar y Tona), coincidiendo con la época del año en la que se dan (I) las condiciones óptimas para la formación de O<sub>3</sub>, (II) la mayor frecuencia e intensidad de brisas de mar y montaña que pueden transportar precursores a sotavento de grandes focos de emisión y/o O<sub>3</sub>, (III) mayor frecuencia e intensidad de procesos convectivos y de recirculación/acumulación de contaminantes, entre otros factores (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Castell et al., 2008; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018). En cambio, en Puertollano, las estaciones siguen un patrón totalmente diferenciado en el que las superaciones se dan durante todo el año, incluyendo los meses de invierno. De esta manera, en la estación de Campo de Fútbol, en verano sólo se dan una cuarta parte de los días de superación del umbral de información (en Tona y El Atazar >95%), y durante el resto de los meses, dicha proporción varía entre el 4 y el 10%, excepto en octubre, donde se observa un marcado máximo (22%), muy por encima del resto de meses del año. Este máximo en octubre está gobernado por años en los cuales la mayor parte de dichas superaciones se han dado en este mes, como por ejemplo 2009, 2011, 2014, 2017 y 2019, todos con más de 4 días con concentraciones horarias superiores al umbral de información. A lo largo del periodo de estudio, se han dado 25 superaciones del umbral de alerta y casi la mitad de las mismas han ocurrido también en octubre. Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día, pues para romper dicha inversión por convección, son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio. Así, los picos de O<sub>3</sub> no se registran a medio día o por la tarde, como en el resto de las cuencas, sino en horas de comienzo de desarrollo convectivo por calentamiento solar en la superficie (8 h UTC en verano, 10 en primavera y otoño y 12-13 en invierno) que rompen la inversión térmica y fumigan el O<sub>3</sub> acumulado. Es importante destacar que en el periodo 2002-julio de 2008, Diéguez et al. (2009b), observaron en Campo de Fútbol un patrón de superaciones del umbral de información diferente al indicado aquí, en el que las superaciones del UI se daban en mayor número en junio, julio y agosto, con lo cual se denota un claro cambio de frecuencia estacional, cuyas causas desconocemos.

El modelo conceptual de la Figura 5.6 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O<sub>3</sub> durante los episodios de O<sub>3</sub> en Puertollano.

La cuenca de Puertollano viene delimitada al sur y norte por dos accidentes orográficos Este-Oeste (E-W) que superan los 1100 m s.n.m. en esta zona, mientras que las fuentes de emisión de precursores se ubican en el valle entre ambas a 650-700 m s.n.m (Figura 5.6). Hacia el este y

el oeste el valle va incrementando altura hasta los 900 m s.n.m. (Figura 5.6). Además, la ciudad de Puertollano (700 m s.n.m.) se ubica en un valle (Norte-Sur) N-S que corta la Sierra de Calatrava y se ve afectada por flujos longitudinales y transversales que ayudan a dispersar los contaminantes. Sin embargo, el sector este de la Cuenca, donde se ubican la estación de Campo de Fútbol y las instalaciones industriales, está mucho menos afectado por estas circulaciones y más afectado por episodios de estancamiento potentes.

En ambos sectores (centro-valle, y Este) de la cuenca, por la noche, se produce un consumo de  $O_3$  en superficie por deposición y ozonólisis que reduce marcadamente los niveles de  $O_3$  (Figura 5.6). Las emisiones de precursores de  $O_3$ , en gran parte industriales, continúan en una cuenca muy cerrada, en la zona del Campo de Fútbol y más abierta en la ciudad, en donde se desarrollan frecuentemente inversiones térmicas que impiden la dispersión de los contaminantes y acumulan estos en la base de las mismas (Figura 5.6). Allí se genera y acumula  $O_3$  a primeras horas del día formando estratos con altos niveles de  $O_3$  y otros contaminantes acumulados ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ , entre otros). Cuando la radiación solar es suficientemente intensa para producir celdas de convección que rompan la inversión térmica, se producen fumigaciones de tipo Hewson (Millán 2009; Diéguez et al., 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014) desde la base de la inversión, con impactos en superficie muy cortos (generalmente 1 h) pero muy intensos (Figura 5.6 **Figura**). Esta fumigación se produce a diferentes horas a lo largo del año, sobre 8h UTC en verano (con mayor intensidad de la radiación) y a las 12-13h UTC, en meses fríos, donde se necesita más tiempo para generar celdas convectivas que rompan la inversión térmica y fumiguen la superficie (Figura 5.6).

En la ciudad, debido a la mayor dispersión horizontal asociada al valle perpendicular, estos picos no se dan o se dan con una intensidad muy inferior a la zona este (Campo de Fútbol).

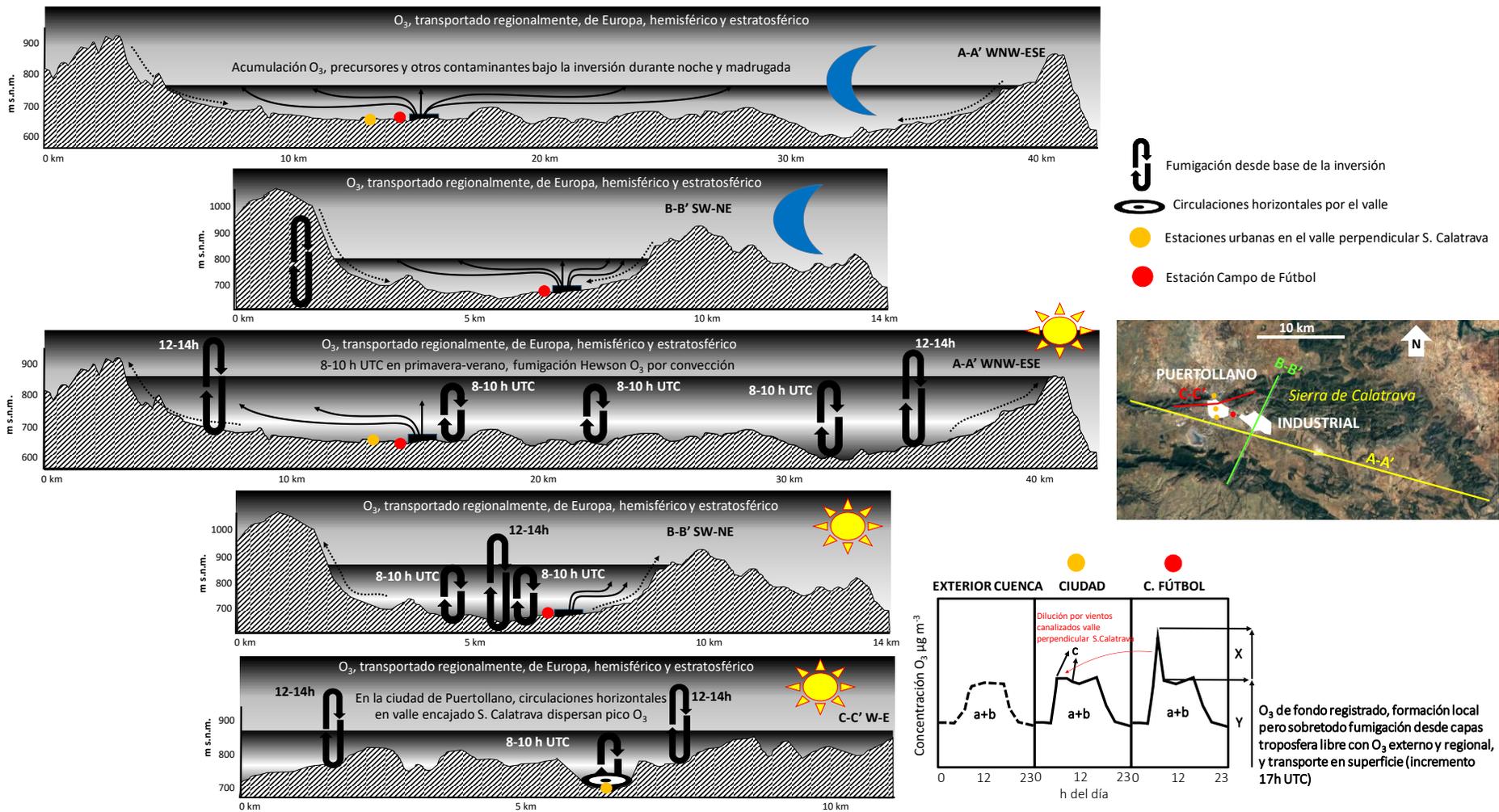
En verano, el calentamiento progresivo hace crecer la capa de mezcla muy marcada y rápidamente hasta varios kilómetros de espesor. Este crecimiento de la capa de mezcla por un lado (I) destruye completamente la capa de mezcla y diluye sus contaminantes (incluido el  $O_3$ ) terminando con los episodios agudos de  $O_3$ ; pero por otro lado (II) alcanza masas atmosféricas más altas que transportan  $O_3$  desde otras cuencas de Iberia, Europa, hemisférico y estratosférico. Este segundo flujo de  $O_3$  desde capas altas y la generación de  $O_3$  del mismo día genera una meseta de altas concentraciones a partir de las 9h UTC en verano, hasta las 17 h UTC (Figura 5.6). Se observa también en este periodo entre 9-17h UTC en verano un ligero incremento con picos tardíos (17 h, Figura 5.6) que indican que además del flujo vertical hay un transporte en superficie de  $O_3$  por (III) masas de aire externas a la cuenca.

En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- En Puertollano se registran episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $O_3$ , así como del umbral horario de información; siendo una de las pocas zonas de España que supera este último.
- Ello se produce en una estación (Campo de Fútbol) y no en el resto de las estaciones de calidad del aire, con marcadas diferencias a distancias de 3 a 10 km.
- La fenomenología de episodios viene claramente asociada a la acumulación de  $O_3$  en la base

de la inversión térmica marcada formada con frecuencia en la cuenca, y posterior fumigación en superficie desde estos estratos cuando la radiación solar calienta la superficie y genera el crecimiento convectivo de la capa de mezcla. Estos procesos convectivos son los causantes de la fumigación y generan los episodios de O<sub>3</sub> de corta duración a las 8-9 h UTC de la mañana en verano, 10-11 h en primavera y otoño y 12-13 h en invierno, dependiendo de la radiación solar necesaria para romper la inversión en cada estación.

- Al contrario de otras zonas con problemas de O<sub>3</sub> en España los máximos no se restringen a primavera verano, sino que el mes de octubre es un mes propicio para dichos episodios.
- Así pues, el que (I) exista una diferencia tan marcada entre las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, donde la ciudad está situada, y la del Campo de Fútbol, encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión; así como (II) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica; muestran que el origen de los episodios de O<sub>3</sub> agudos tienen causas básicamente locales (industria local), y que de no producirse estos, los niveles de O<sub>3</sub> no superarían los umbrales de la legislación.

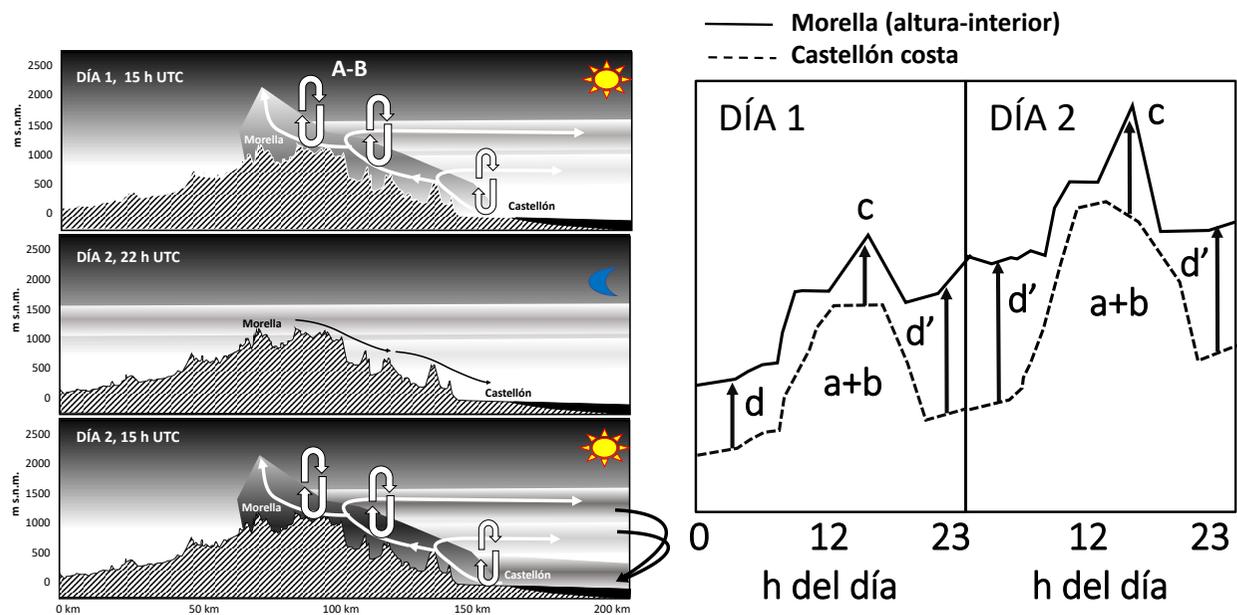
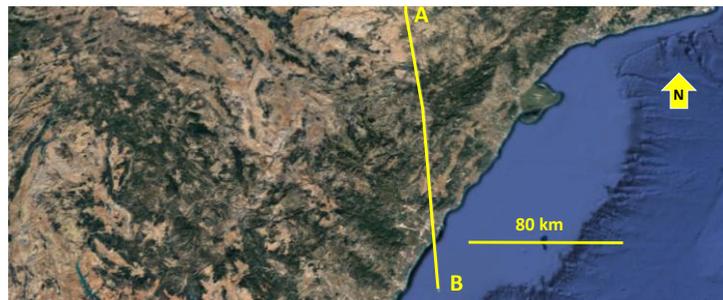


## 5.5. Cuencas de Levante

Las condiciones ambientales que conducen a niveles elevados de contaminación por  $O_3$  en niveles bajos de la atmósfera sobre la vertiente levantina están asociadas habitualmente a situaciones meteorológicas que, concurriendo factores favorables para la producción fotoquímica (presencia de precursores, elevada insolación, temperaturas altas, etc.) determinan un cierto grado de confinamiento de la masa aérea en su conjunto (Millán et al., 2000, 2002). En este escenario, con una reducida tasa de renovación atmosférica, las emisiones locales se van transformando con tiempos de residencia largos, de varios días, en el que las nuevas aportaciones de precursores se producen en una masa en cierto grado envejecida, resultando en una tendencia creciente de los niveles de  $O_3$  de base mientras persisten las condiciones.

Los factores que favorecen estas situaciones que propician elevados niveles de  $O_3$  en la vertiente levantina están asociados al desarrollo de circulaciones locales de brisas costeras que se desarrollan y amplifican a lo largo de las cuencas orográficas, incorporando las emisiones de precursores (concentradas en torno a la actividad humana generalmente desplegada a lo largo de la franja litoral), las cuales se van transformando fotoquímicamente en su transporte hacia el interior, con el aporte adicional de las emisiones biogénicas/antropogénicas producidas durante el recorrido. Es por ello que los niveles de mayor concentración de  $O_3$  se suelen producir a sotavento de los grandes focos emisores (ciudades, polígonos industriales) en algún punto del transporte de los precursores con las circulaciones de brisa (Millán et al., 1996, 1997, 2000, 2002; Salvador et al., 1999; Gangoiti et al., 2001).

Estos flujos mesoescalares contribuyen al confinamiento de la masa aérea reactiva en varios aspectos: (i) por una parte tienen un alcance espacial limitado, por lo que el proceso de transporte y dispersión de los contaminantes se ve constreñido en una franja costera, penetrando hacia el interior aprovechando la orografía del terreno (Figura 5.7); (ii) en parte las propias cadenas montañosas prelitorales actúan como líneas de convergencia que favorecen las ascensiones del frente de brisa, con la consiguiente inyección de las emisiones costeras hacia niveles altos, donde se organizan los flujos de retorno en sentido opuesto al más superficial, retornando los contaminantes, siguiendo su proceso de transformación, hacia las zonas de partida, en estratos elevados (Salvador et al., 1999; Gangoiti et al., 2001) (Figura 5.7). Esta incorporación del material superficial se produce a alturas variables de acuerdo al desarrollo de las celdas de brisa, que se van alimentando con el calentamiento diurno, alcanzando progresivamente una mayor extensión horizontal y alcance vertical. El sistema circulatorio que se alimenta durante las horas diurnas bajo el fuerte calentamiento solar del terreno, invierte el sentido del flujo durante la noche, mucho más débil, dejando niveles enriquecidos de fotooxidantes en estratos a diferentes alturas que han regresado hacia el mar con los flujos de retorno, mientras que los derrames nocturnos en superficie intensifican la deposición del  $O_3$ , dando lugar a los habituales mínimos nocturnos de los registros (Millán et al., 2000). La disponibilidad de los estratos de reserva en altura, enriquecidos durante las jornadas previas, pueden alcanzar de nuevo la superficie con el inicio del calentamiento matinal, fumigados hacia el suelo con el desarrollo de la capa de mezcla, determinando un fuerte incremento de las concentraciones con la onda diurna, a la vez que aportan una atmósfera rica en productos intermedios de reacción (envejecida) que estimulará la transformación de las nuevas emisiones frescas de precursores durante la incipiente fase diurna (Millán et al., 2000; Gangoiti et al., 2001) (Figura 5.7).



- a) Formación local; b) Transporte regional y externo y fumigación; c) Transporte en superficie desde la costa  
 d) Gran diferencia por titración nocturna  $O_3$  en Castellón; d') Ídem y enriquecimiento  $O_3$  altura por estratos reserva

*Figura 5.7. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios agudos en Castellón-Interior.*

El esquema anterior que determina un confinamiento dinámico de las emisiones producidas en una masa aérea que se dispersan bajo circulaciones locales/regionales de brisa se ve frecuentemente favorecido en estas latitudes por un escenario meteorológico persistente durante el periodo estival, en que las altas presiones atlánticas se extienden hacia el territorio peninsular y cuenca mediterránea occidental. Esta situación, proporciona un entorno propicio para la acumulación de O<sub>3</sub> en las capas superficiales en tanto que favorece la insolación, estimulando las reacciones fotoquímicas; se acompañan frecuentemente de vientos generales muy flojos (gradientes de presión muy débiles) permitiendo el desarrollo de vientos locales, que dominan el movimiento atmosférico en superficie; la convergencia costera, ocasionalmente organizada a escala peninsular como una baja térmica, alimenta la formación de estratos en altura con los productos de reacción inyectados desde los niveles inferiores, que retornan hacia el mar a la vez que se hundan con la subsidencia general, lo que limita el desarrollo de la capa de mezcla superficial, frecuentemente constreñida por varias inversiones superiores, a la vez que posibilita la reentrada de una masa ya envejecida con los procesos de fumigación vertical y a través de la componente marítima de la mañana siguiente (Gangoiti et al., 2001).

El hundimiento atmosférico sobre la costa/mar en repuesta a las ascendencias a lo largo del propio frente de brisa de las celdas costeras, potencialmente organizadas en un sistema circulatorio de mayor escala (baja ibérica), intensifica la subsidencia sobre el mar más frío, limitando la capacidad de dilución vertical de las emisiones superficiales, contribuyendo al mencionado confinamiento dinámico de la masa de aire, que se va enriqueciendo progresivamente con los productos de transformación fotoquímica (O<sub>3</sub>) mientras se mantienen condiciones de escasa renovación general. Al mismo tiempo este hundimiento va intensificando una estructura de inversiones en altura, muy estables, correspondientes a los diferentes retornos inyectados por las células costeras que van alcanzando desarrollos crecientes a lo largo del día, que mantienen niveles elevados de contaminantes fotoquímicos. Los procesos de fumigación durante el día de los estratos enriquecidos en altura pueden poner en superficie niveles elevados de O<sub>3</sub> procedentes de los mecanismos de recirculación mencionados o bien aportados por el transporte en niveles altos desde otras zonas (p.ej. desde el interior mesetario con la circulación general de poniente), favorecidos por la confinación de los estratos y su descenso en el proceso general de subsidencia reforzada durante el periodo diurno (Gangoiti et al., 2001).

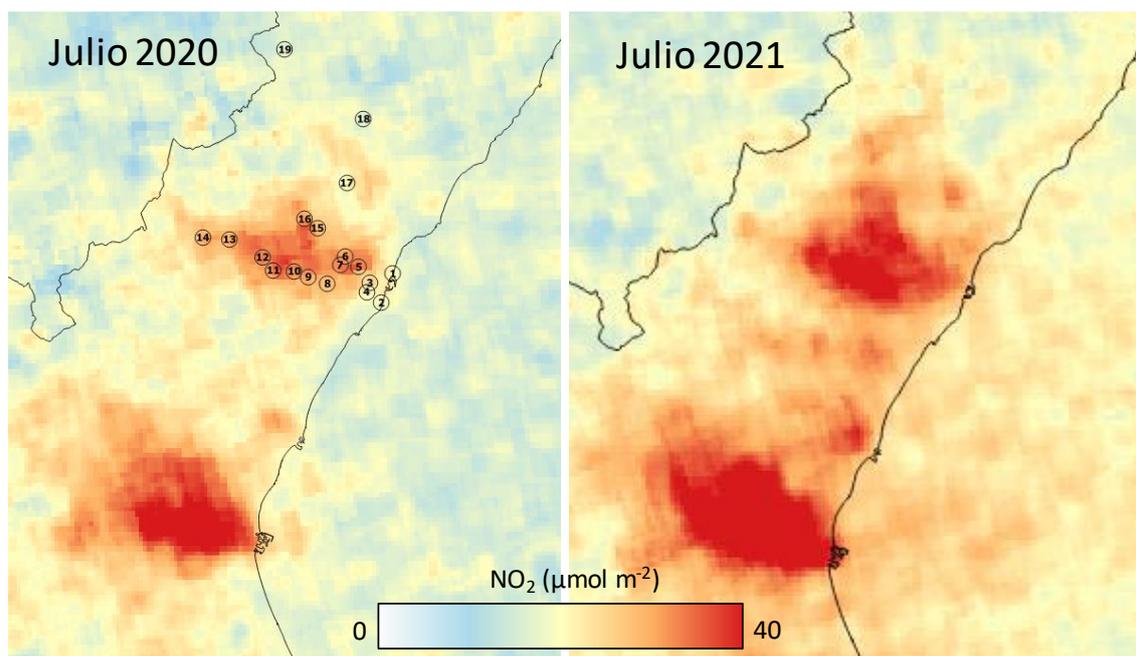
Las condiciones nocturnas invierten el gradiente térmico, con el mar ahora relativamente frío, actuando como zona de convergencia de la componente terrenal costera, menos intensa que la diurna. En ausencia de forzamientos a gran escala, el efecto de bloqueo térmico limita la penetración de la pluma litoral mar adentro, con la consiguiente acumulación de la masa recirculada sobre una franja costera no muy extensa. Al mismo tiempo, la convergencia sobre el mar induce una circulación antihoraria que favorece un desplazamiento general de los contaminantes hacia el sur, posibilitando el aporte superficial de O<sub>3</sub> y otros productos intermedios de transformación originados en otras zonas.

La retirada estival del frente polar hacia latitudes septentrionales, con el refuerzo de las altas presiones atlánticas, favorece situaciones de poco gradiente general sobre la vertiente mediterránea que estimulan el desarrollo de brisas locales, persistentes frecuentemente durante varios días (típicamente semanal) alimentando el escenario de acumulación fotoquímica descrito. La dinámica se rompe con la irrupción de alguna situación sinóptica de vientos intensos que renuevan la masa aérea, limpiando la baja atmósfera de contaminantes poniendo fin a los eventos de altos niveles de O<sub>3</sub> (Gangoiti et al., 2006b).

Estacionalmente la mayor frecuencia de episodios de elevada contaminación (en términos de superaciones del valor objetivo de protección a la salud) no se producen en los meses más centrales del verano (julio, agosto), sino preferentemente en junio. En términos del modelo descrito se justificaría por el mayor desarrollo que alcanzan las circulaciones de brisa en los meses de más calentamiento, lo que supondría en general un mayor volumen atmosférico en el que se diluirían las emisiones y sus productos de transformación.

Los episodios agudos de contaminación fotoquímica documentados (en términos de superaciones del umbral de información a la población) son poco frecuentes, muy locales y de corta duración, lo que sugiere condiciones muy particulares y poco generalizables ligadas a la dinámica descrita (en muchos casos interpretable en términos de un estrato enriquecido que alcanza el emplazamiento en cuestión).

La Figura 5.8 muestra los niveles de fondo regional de NO<sub>2</sub>-TROPOMI columnar para las campañas de COVS de julio 2020 y 2021, mostrando claramente como las emisiones costeras de NO<sub>x</sub> enriquecen marcadamente el interior en NO<sub>2</sub> de fondo regional por transporte atmosférico activado por las brisas de mar. Además, las campañas de 2020 y 2021 de medidas de COVs en Castellón e Interior y el inventario de emisiones de la Comunidad Valenciana muestran que los COVs que más aportan al PMFO (y que por tanto se propone que se apliquen medidas de reducción) son: Tolueno, o,m,p-xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, butanal, heptanal, estireno, butano, 1,2,4-trimetilbenceno, ciclopentano y metil-isobutil-cetona.



**Figura 5.8.** Variabilidad espacial de NO<sub>2</sub> de fondo regional TROPOMI-ESA durante las campañas de julio de 2020 y 2021. La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja (40  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de NO<sub>2</sub>.

## 5.6. Castilla y León

Además de las contribuciones locales de O<sub>3</sub> formado en Castilla y León y las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes, principalmente desde la Cuenca

de Madrid por Segovia-Ávila, desde la región de Oporto por Douro, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:

- Las altas concentraciones mostradas en los diagramas polares de O<sub>3</sub> (rosas de vientos con concentración de O<sub>3</sub> que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
- La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de O<sub>3</sub> o de los episodios de contaminación más intensos.
- Los picos retardados en tiempo dentro de día indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de O<sub>3</sub> entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

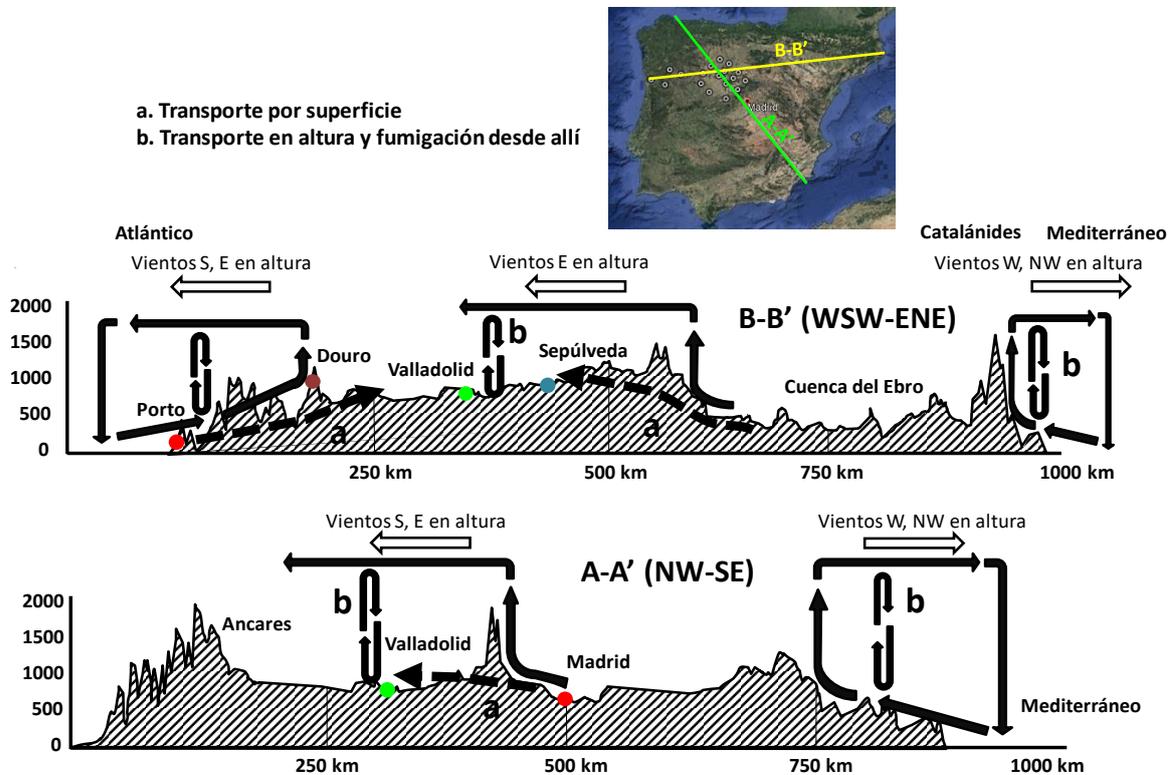
El modelo conceptual de la Figura 5.9 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O<sub>3</sub> durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior, así como los distintos aportes de O<sub>3</sub> ('a': transporte por superficie o 'b': transporte en altura y posterior fumigación).

Sin embargo, la literatura científica relevante respecto a los episodios de O<sub>3</sub> en España, muestra la gran importancia que tiene la inyección en altura (varios kms) de masas de aire cargadas en O<sub>3</sub> y precursores en las crestas de las cordilleras, y subsidencia en la parte anterior a la inyección para compensar el volumen de aire de masa ascendente. Una vez transportadas a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del oeste y noroeste a esas alturas recirculan hacia el Mediterráneo las masas inyectadas, donde posteriormente se hunden y se suman a la entrada de la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2002 y Gangoiti et al., 2001). En el caso de los aportes del penacho de Madrid este aporte es también posible, por el efecto de brisa de ladera de la Sierra de Guadarrama que tira del penacho y lo inyecta en altura, y cuando los vientos dominantes a la altura de la inyección 2000-2500 m.s.n.m son de dirección sur o sureste favorecen el transporte en capas altas de esas masas de aire enriquecidas en O<sub>3</sub> sobre Castilla y León, que luego impactan en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local) (proceso 'b' en Figura 5.9 al norte de Madrid). Además, hay indicios claros de aportes por superficie (proceso 'a'). La misma situación podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie.

La importancia y la fenomenología de los aportes de O<sub>3</sub> desde la Cuenca de Madrid fueron ya descritas por un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR como se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada Cuenca que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia.

En el caso de los accidentes orográficos que separan Castilla y León de Portugal esta inyección se produce con masas de aire atlántico cargadas en O<sub>3</sub> y precursores desde Oporto, pero a la altura donde se inyectan, en las condiciones típicas de los episodios de O<sub>3</sub>, la dirección del viento en altura suele ser Sur, Sureste y Este, por lo que las masas de aire ricas en O<sub>3</sub> se transportan hacia el Atlántico, y difícilmente pueden cubrir en altura a Castilla y León para que sean

fumigadas. Por tanto, de existir aporte desde esta región se produce con mucha probabilidad sólo por superficie en determinados episodios en donde la brisa marina atlántica, las brisas de laderas, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y probablemente bajas velocidades de viento a 1000-1500 m.s.n.m posibilitan el paso de masas de aire en superficie desde Portugal.



**Figura 5.9.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior. Los procesos 'a' representan los distintos aportes de transporte por superficie y los 'b' representan los procesos de aporte por fumigación de  $O_3$  en superficie proveniente de masas de aire en altura enriquecidas con  $O_3$ .

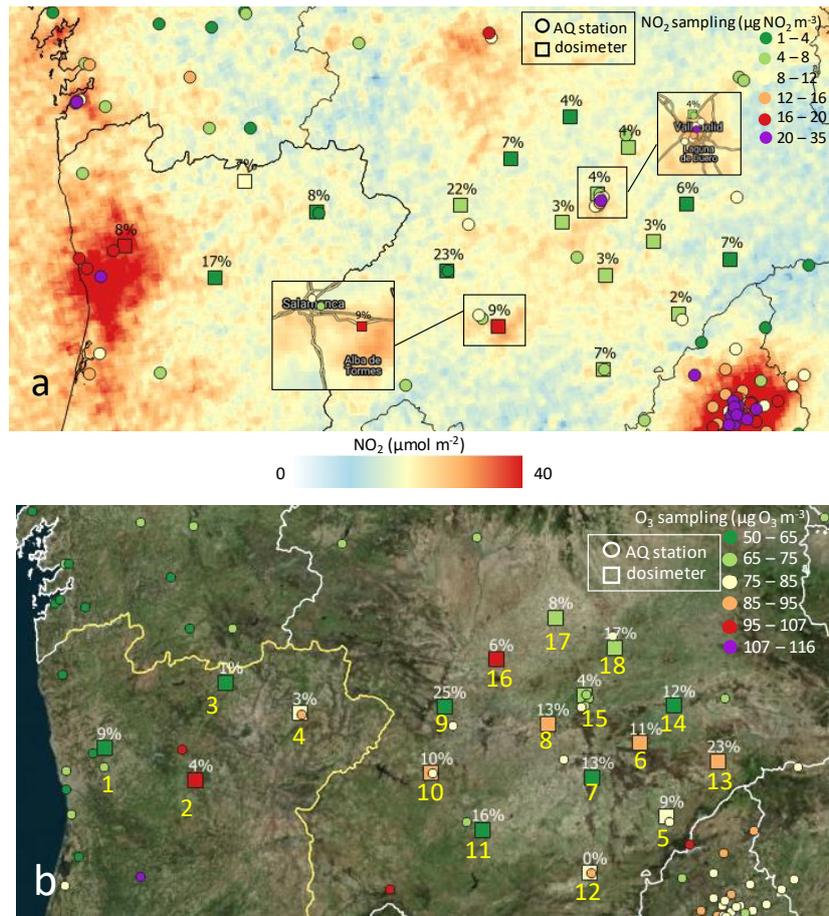
Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no poseemos perfiles de  $O_3$  ni meteorológicos sobre Castilla y León que las pudieran ratificar o descartar.

En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- Castilla y León registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $O_3$ , pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.
- La formación de  $O_3$  a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs medidos en la campaña de julio 2020.
- Aparte de unas posibles considerables contribuciones de  $O_3$  de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de  $O_3$  desde la Cuenca de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, son importantes cuando

los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Porto al Oeste, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) por el Noreste.

- Los registros superiores en julio se deben probablemente a que en este periodo más cálido se favorecen más las inyecciones verticales de masas de aire desde otras cuencas y de fumigación por crecimiento de la capa de mezcla frente a los de venteo (advección sinóptica).
- Los niveles de  $\text{NO}_2$  de fondo regional (TROPOMI-ESA) de Castilla y León son relativamente bajos si se comparan con las cuencas anteriores (Figura 5.10).



**Figura 5.10.** Variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados con numeración en color amarillo) corregidas de  $\text{NO}_2$  (a) y  $\text{O}_3$  (b) durante el muestreo (13/07/2020 al 24/07/2020). En la figura superior se han añadido las observaciones de TROPOMI de  $\text{NO}_2$  troposférico para complementar la información de  $\text{NO}_2$ . La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de  $\text{NO}_2$ . Los porcentajes mostrados en cada localización corresponden a los errores relativos de cada medida de los dosímetros. En ambas figuras se han añadido los resultados de todas las estaciones de calidad del aire de las zonas colindantes (círculos) con al menos un 60% de disponibilidad de datos durante el muestreo.

- Por tanto, para la reducción de frecuencia e intensidad de episodios importantes de contaminación de  $\text{O}_3$  el margen de mejora mediante actuaciones ambientales sobre precursores en el interior de Castilla y León es reducido. Aún, así, se sugiere aplicar medidas de reducción de  $\text{NO}_x$  y de los COVs con potencialmente alta capacidad de generación de  $\text{O}_3$  en

Castilla y León, según resultados del capítulo 4 de este documento: Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p-xileno, etilbenceno, isómeros de trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, butanal, estireno, propeno y biacetil. Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son éstos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en Castilla y León.

- Por otra parte, la discrepancia entre los PMFO obtenidos por los inventarios de emisión y las mediciones en aire ambiente han sido las mayores de todas las cuencas estudiadas.

## 5.7. País Vasco

Las concentraciones de O<sub>3</sub>, en la Cornisa Cantábrica, y en especial en el País Vasco, son relativamente bajas comparadas con las registradas en el resto de España. Así, los datos 2010-2019 muestran que la mayoría de las estaciones de la red registran <15 días año<sup>-1</sup> con valores del MD8h superando 120 µg m<sup>-3</sup> (valor de protección de la salud). Aunque el País Vasco cumple el valor objetivo de las MD8hs incumpliría, como casi toda Europa el mismo valor objetivo de las guías de calidad del aire de la OMS.

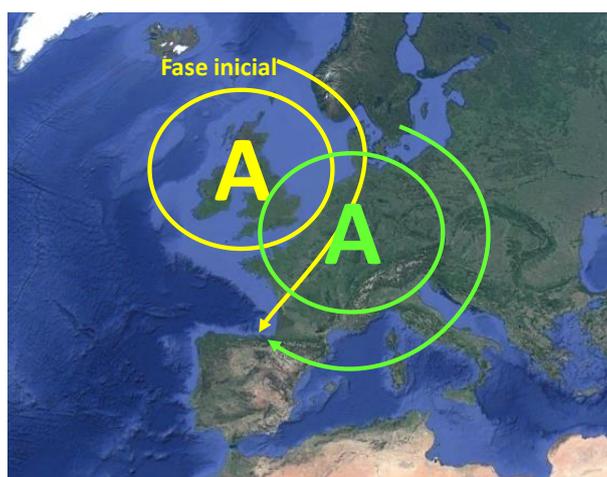
La fenomenología de episodios de O<sub>3</sub> en la Cornisa Cantábrica ha sido objeto de estudios detallados desde los años 1980 por parte de los grupos de I+D integrados por el Dr. M. Millán, Dr. L. Alonso, Dr. M. Navazo y Dr. G. Gangoiti, y colaboradores. En esta sección presentamos el modelo conceptual de episodios de O<sub>3</sub> en esta zona en base a los estudios de meteorología de O<sub>3</sub> realizados por dichos grupos, especialmente de los trabajos realizados y dirigidos por el Dr. G. Gangoiti.

Alonso et al. (2000) muestran en el estudio MECAPIP que los niveles de O<sub>3</sub> elevado en verano sobre la Cornisa Cantábrica se concentran entre 1200 y 2000 m.s.n.m. con vientos de componente norte y noreste, siendo pues una fracción importante del O<sub>3</sub> en altura transportado desde zonas externas.

Gangoiti et al (2002) muestra claramente que determinados episodios de O<sub>3</sub> en el País Vasco se generaban por circulaciones favorecidas por un anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas y su posterior desplazamiento hacia el este (Figura 5.11). Esta situación, persistente durante 4 días hizo incrementar los niveles de O<sub>3</sub> de la red de calidad del aire a 100–160 µg m<sup>-3</sup>. Aunque no se descartaron contribuciones locales, se evidenció un aporte de O<sub>3</sub> muy potente desde fuera del País Vasco. Evidenciaron que los mecanismos de transporte de este dependen de la posición-evolución del sistema de alta presión sobre Europa: durante la última fase del episodio, concurrente con las concentraciones más altas, detectaron tanto contribuciones desde el Sur de Francia, como de estratos residuales sobre el Valle del Ebro. En el mismo trabajo atribuyen estos aportes de O<sub>3</sub> del Ebro a la acumulación de contaminantes del propio Valle del Ebro (convección diurna y mezcla durante el día anterior), pero también a contaminantes transportados desde el Mediterráneo occidental siguiendo el régimen de brisa marina.

Gangoiti et al (2006a) investigan dos episodios de O<sub>3</sub> de junio 2001 y 2003 en los que se superó el umbral de información horario de 180 µg m<sup>-3</sup> en estaciones urbanas y rurales del País Vasco. En ambos episodios se evidencia el efecto del citado anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas que facilita un incremento muy marcado del O<sub>3</sub> de fondo por transporte del mismo, el cual es importado de Europa continental y del Mediterráneo occidental, como en otros episodios descritos en Gangoiti et al (2002). Se enfatiza aquí las importantes contribuciones externas desde 17 zonas industriales y urbanas de la Europa atlántica occidental y del

Mediterráneo occidental. Distinguen aquí también fases de acumulación separadas por fases de venteo. En las primeras fases de acumulación se incrementa el  $O_3$  de fondo debido a los aportes de masas de aire de la Costa Atlántica Francesa y del Canal de la Mancha. En la fase de concentraciones pico son el Mediterráneo occidental, el Sur de Francia, el Valle del Ebro, y ocasionalmente la Cuenca de Madrid las áreas fuente principales del  $O_3$  y/o precursores. Detectan también procesos de transporte diurno y nocturno con vientos sobre el mar de componente noreste aportando masas de aire de la Europa Atlántica, y transporte nocturno en capas residuales desacopladas de la superficie sobre el continente Sur de Francia, Valle del Ebro y la Meseta que al día siguiente fumigan las superficies por convección.



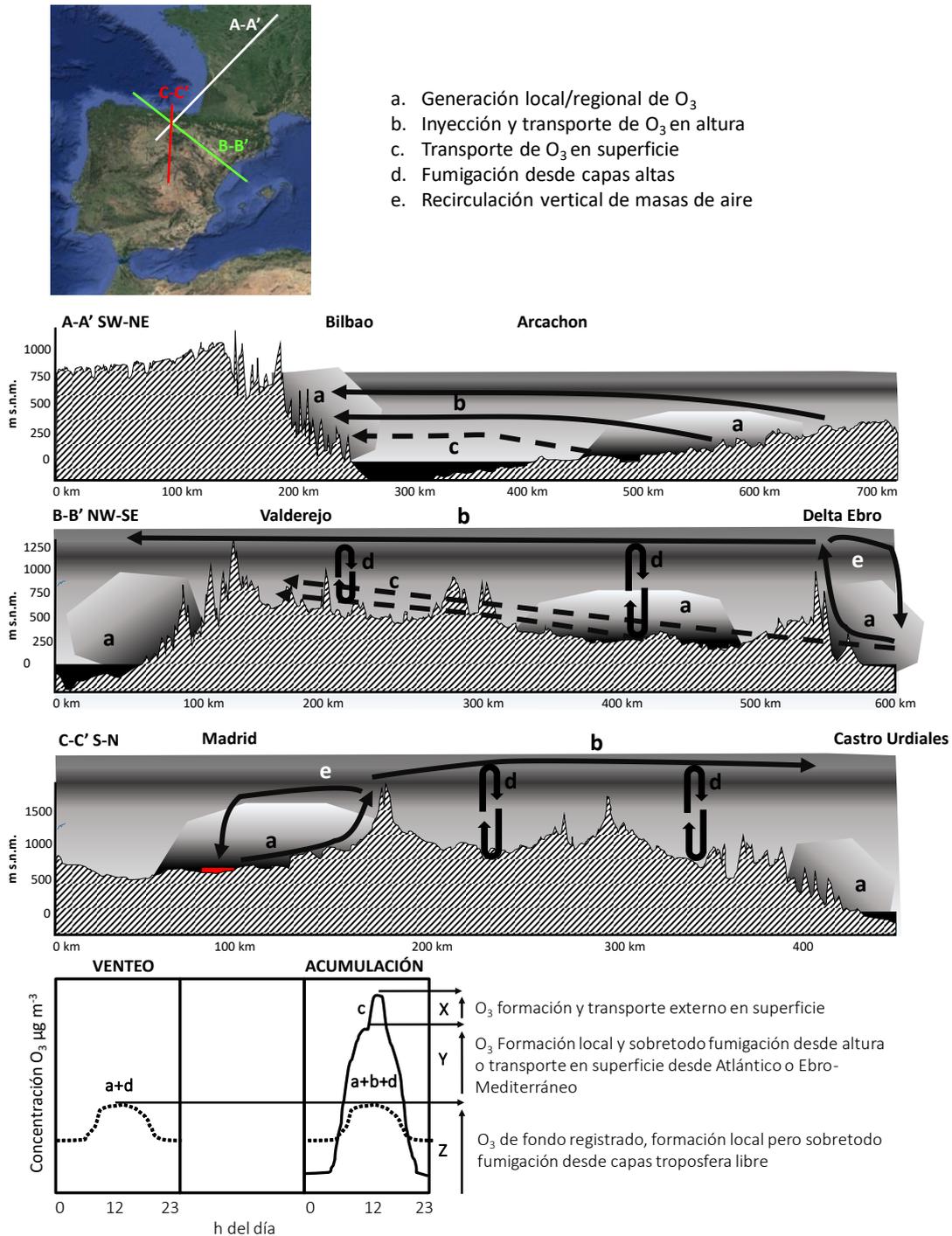
**Figura 5.11.** Anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su desplazamiento hacia el Este y Sureste causando transporte de masas de aire hacia el Norte de Iberia por el Golfo de Vizcaya o a través del Mediterráneo y Cuenca del Ebro.

Las aportaciones desde el Valle del Duero y la Cuenca de Madrid suceden dentro de esta última fase pico de concentración y previo al barrido W-E (Oeste-Este) en la Cornisa Cantábrica. El Anticiclón queda sobre el Mediterráneo occidental y las bajas presiones al Oeste de Iberia fuerzan vientos del SW que afectan a la mitad Oeste y/o Noroeste de la Península y que pueden transportar el penacho de Madrid sobre el Valle del Duero hacia el País Vasco. El proceso es similar al final de los clásicos episodios de acumulación en la Cuenca de Madrid (Querol et al. 2018) que arrancan con noreste y terminan con suroeste. Con los vientos noreste sus emisiones impactan sobre Extremadura y salen por el Tajo hacia Portugal y con sur se mueven hacia el Duero inicialmente y después con SW pueden transportarse hacia el País Vasco. Los anticiclones superficiales pueden seguir la evolución de la Figura, pero también pueden seguir trayectorias más hacia el sur, afectando inicialmente al suroeste francés (vientos del Noreste sobre el País Vasco) y luego al Mediterráneo occidental (Sureste), previo al venteo prefrontal ocasionado por las vaguadas atlánticas (suroeste) que pueden afectar a un número variable de regiones de la Península. Valdenebro et al. (2011) caracterizan los episodios de  $O_3$  en el Norte de Iberia causados por el citado anticiclón de bloqueo, mostrando su influencia no solo sobre el País Vasco sino sobre otros sectores de la Península. Para ello analizan dos nuevos episodios que incrementaron muy marcadamente los niveles de  $O_3$  de fondo en todo el Norte de Iberia y Suroeste de Francia. Se describen episodios de acumulación de 7 a 10 días de duración, con fases de incremento, pico y disipación. Así mismo se describe como estas masas de aire envejecido desde Europa se exportan hacia el Atlántico (fase inicial de incremento), pero también hacia el

Norte de África (fase de disipación) a través de un corredor sobre la Costa Este de la Cornisa Cantábrica, en la fase inicial, a través del Sur de Francia y el Valle del Ebro hacia el Mediterráneo.

De la Torre (2021) analiza en detalle dos episodios de O<sub>3</sub> en El País Vasco y cuantifica los aportes. El primero de ellos es un típico episodio como los descritos arriba, con aportes desde Francia y el Valle del Ebro-Mediterráneo. El fondo de O<sub>3</sub> desde Francia por el mar, aumenta de 70 a 110 µg m<sup>-3</sup> a lo largo de 2-3 días de fase de acumulación (subida característica de los episodios). A estos aportes elevados se le añade una ligera producción local a partir de precursores propios, y se genera el episodio (> 120 µg m<sup>-3</sup>) Al final de esta fase francesa, el fondo entra por el Valle del Ebro con vientos sureste y también por el Duero con vientos suroeste y cesa la entrada francesa por el mar. Por otro lado, el Ebro y el Duero aportan un fondo similar (106-113 µg m<sup>-3</sup>) al francés, que termina fumigando en la zona sur del País Vasco (incluido Valderejo) y con las aportaciones locales el episodio se mantiene al menos un día más. El segundo episodio se produce en condiciones mucho menos frecuentes, ya que se inicia directamente con vientos del Sur sobre el País Vasco, tras acumulación de O<sub>3</sub> varios días sobre la Península en troposfera media-baja (generado en gran parte por emisiones de precursores dentro de España). En este escenario entran directamente masas de aire con concentraciones de O<sub>3</sub> de 110 µg m<sup>-3</sup> desde el Sur, con origen muy mezclado, pero se incluye de manera relevante el penacho de Madrid.

La Figura 5.12 muestra el modelo conceptual basado en los trabajos citados sobre episodios de O<sub>3</sub> en el País Vasco. Se distingue un aporte local/regional de O<sub>3</sub> ('a' en Figura 5.12), poco relevante asociado a: I) la mayor ventilación atmosférica, II) la menor radiación solar y temperatura respecto a otras cuencas, y III) emisiones de precursores antrópicos de O<sub>3</sub> también reducidos, entre otros. En verano, con el anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su posterior desplazamiento hacia el este, se favorecen circulaciones atmosféricas que transportan masas de aire envejecido durante unos cuantos días sobre la Europa Atlántica, con altos niveles de precursores y O<sub>3</sub>, a través del Golfo de Vizcaya, hacia el norte de Iberia, tanto en altura como en superficie ('b' y 'c' en Figura 5.12) los cuales pueden generar un fondo de O<sub>3</sub> de 100-115 µg m<sup>-3</sup>. El O<sub>3</sub> regional local generado en el País Vasco durante estos días con alta radiación solar, supone una proporción mucho menor que el importado, pero suficiente para causar la superación del valor objetivo de los valores MD8h. El anticiclón se desplaza hacia el este o sureste y ello causa un cambio de origen de masas de aire que alcanzan el País Vasco, sobre todo del sur, con masas de aire que han envejecido unos días antes en el Mediterráneo y en la Cuenca del Ebro y que son arrastradas por flujos de levante que se canalizan por el Ebro hasta alcanzar el norte de Iberia ('b' Figura 5.12). Este transporte se produce en altura en estratos de reserva, que luego fumigan la superficie por convección diurna ('d' Figura 5.12), pero también en ocasiones por transporte en superficie ('c' Figura 5.12) que llegan a causar los máximos registrados a las 18 UTC, 20 h local, claramente asociados a este transporte regional por superficie. Con la proximidad de vaguadas atlánticas, al final de estos episodios, los vientos inicialmente del Sur y luego del SW sobre la mitad occidental de Iberia transportan masas de aire envejecido sobre el Duero con altos niveles de O<sub>3</sub>, y una alta contribución de precursores y O<sub>3</sub> de la cuenca aérea de Madrid (Figura 5.12). Este arrastre, como se ha descrito para Castilla y León, puede producirse tanto en superficie, originando los picos de O<sub>3</sub> de las 18 UTC en verano, como por inyección en altura a través de la Sierra del Guadarrama y transporte hacia el Noreste proceso genera capas altas de O<sub>3</sub> que luego fumigan la superficie sobre el País Vasco, Cantabria, Castilla y León y Navarra.



**Figura 5.12.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios en el País Vasco. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior.

Los resultados del análisis de COVs y determinación de PMFO en Vizcaya muestran que destacan por su contribución al PMFO los hidrocarburos **aromáticos tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, y octeno**; los **aldehídos formaldehído, butanal, acetaldehído, hexanal, propanal, pinonaldehído y pentanal**, y la **hidroxiacetona**, pero también la suma de **terpenos (m-cimeno, canfeno, a-pineno y limoneno)**. Así pues, en caso de implementar medidas de

reducción de COVs precursores, son estos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en el País Vasco.

### 5.8. Regionalización de la fenomenología de episodios de O<sub>3</sub> y del incumplimiento normativo

Con el objetivo de comparar más en detalle los niveles máximos de O<sub>3</sub> registrados en las diferentes comunidades autónomas y encuadrar las cuencas más problemáticas al respecto, se ha considerado, para cada métrica y comunidad autónoma, el valor más alto de todas las estaciones calculado como media 2015-2019. Para la nueva métrica de O<sub>3</sub> de la OMS se han calculado los promedios abril-septiembre 2015-2019 en todos los casos. La OMS recomienda que durante 6 meses (seguidos) las medias de las MD8h no superen 60 µg m<sup>-3</sup>. La Tabla 3.1 muestra un resumen de la comparativa realizada.

**Tabla 3.1.** Comparativa de los indicadores de O<sub>3</sub>, usando para cada métrica el valor calculado como media 2015-2019 para la estación que registra el valor más alto de cada CA. Las columnas indican, de izquierda a derecha: Media diaria para abril-septiembre, nueva métrica OMS como media de los valores MD8h durante los 6 meses consecutivos con concentraciones más elevadas (abril a septiembre en esta tabla), AOT40, SOMO35, número de superaciones del valor objetivo de protección a la población, media del percentil 93.2 de los valores MD8h, 4º valor más elevado de las MD8hs, y superaciones horarias anuales del umbral de información de 180 µg m<sup>-3</sup>. En la continuación de esta tabla se indica la estación, y tipo de ambiente en el que se sitúa la misma, en la que se ha registrado cada valor máximo en las diferentes CCAA.

C. autónoma	núm. est.	O <sub>3</sub> abr.-sep. (µg m <sup>-3</sup> )	niveles OMS temporada O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	AOT40 veg. (µg m <sup>-3</sup> hora)	SOMO35 (µg m <sup>-3</sup> día)	supera. VOLP (días año <sup>-1</sup> )	p93.2 (µg m <sup>-3</sup> )	4rta mayor MD8h (µg m <sup>-3</sup> )	supera. UI (horas año <sup>-1</sup> )
Andalucía	56	99	115	31633	10776	59	131	145	2.4
Aragón	16	92	106	22902	8336	26	121	134	0.4
Asturias	18	75	88	6367	5091	5	106	124	1.0
Islas Baleares	15	91	104	25110	8648	27	122	133	0.2
C. Valenciana	52	102	115	33420	10875	64	131	144	1.2
Islas Canarias	43	75	83	6397	5096	7	105	116	0.2
Cantabria	8	67	81	5096	4392	3	103	119	0.2
Cataluña	50	101	111	29800	10434	54	135	161	17.6
Castilla La Mancha	14	99	111	24332	9664	47	127	153	10.4
Castilla y León	37	88	106	21964	8537	32	123	138	0.4
Extremadura	7	84	107	19465	7182	40	125	147	3.6
Galicia	24	73	87	7626	5191	14	111	136	4.2
Madrid	36	95	116	27597	10607	72	141	163	9.8
Murcia	5	84	104	21911	8236	25	119	129	0
Navarra	7	82	101	18902	6677	24	120	136	0
País Vasco	14	81	102	16151	8034	30	122	140	0.8
La Rioja	5	73	94	15256	5365	15	114	127	0

**Tabla 3.1. (continuación)**

CCAA	O <sub>3</sub> abr.-sep.	niveles OMS temporada O <sub>3</sub>	AOT40 veg.	SOMO35	supera. VOLP	p93.2 MD8h	4rta mayor MD8h	supera. UI
Andalucía	Bédar (SF)	Las Fuentezuelas (sf)	Víznar (RFREM)	Bédar (SF)	Víznar (RFREM)	Víznar (RFREM)	Víznar (RFREM)	Centro (UF)
Aragón	La Cerollera (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Torrelisa (RFREM)
Asturias	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Blimea (SF)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Jardines de Juan XXIII (UT)
Islas Baleares	Mahón (RFREM)	St A. Portmany (SF)	St A. Portmany (SF)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Hospital J.March (RF)
C. Valenciana	Morella (RI)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	V. del Arzobispo (RF)
Islas Canarias	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Vuelta Pájaros-Sta C. (UI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Caletilla (UI)
Cantabria	Los Tojos (RF)	Reinosa (UF)	Reinosa (UF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)
Cataluña	Montsec (RFREM)	Montsec (RFREM)	Tona (RF)	Montsec (RFREM)	Tona (RF)	Tona (RF)	Tona (RF)	Tona (RF)
Castilla La Mancha	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	Toledo2 (SF)	Azuqueca de Henares (SF)
Castilla y León	El Maillo (RF)	El Maillo (RF)	Segovia 2 (UT)	El Maillo (RF)	Segovia 2 (UT)	Segovia 2 (UT)	Segovia 2 (UT)	Cortiguera (SI)
Extremadura	Plasencia (SF)	Monfragüe (RF)	Plasencia (SF)	Cáceres (UF)	Cáceres (UF)	Cáceres (UF)	Plasencia (SF)	Cáceres (UF)
Galicia	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	Noia (RFREM)
Madrid	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	Orusco de Tajuña (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)
Murcia	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Caravaca (RF)	Alumbres (SI)	Alcantarilla (SI)	-
Navarra	Funes (RI)	Tudela (RI)	Tudela (RI)	Funes (RI)	Tudela (RI)	Tudela (RI)	Funes (RI)	-
País Vasco	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)
La Rioja	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	-

Los resultados muestran que Cantabria, La Rioja, Canarias, Galicia y Asturias presentan **concentraciones diarias medias de O<sub>3</sub>** entre abril y septiembre mucho más bajas (67-75 µg m<sup>-3</sup>) que el resto de CCAA (81 µg m<sup>-3</sup>, País Vasco a 101-102 µg m<sup>-3</sup>, Comunidad Valenciana y Cataluña).

En cuanto a **la media de los valores MD8h de los 6 meses con niveles superiores de O<sub>3</sub>** (es decir, el cálculo de los valores medios de MD8h mensuales), supera en todos los casos los valores Guía de OMS (2021) (60 µg m<sup>-3</sup>), con valores de 81-94 µg m<sup>-3</sup> para el primer grupo de CCAA, y 101-102 (País Vasco-Navarra) a 115-116 (Andalucía-Madrid) µg m<sup>-3</sup>.

El valor de concentración del **percentil 93.2 de los valores MD8h** (equivalente al VO de 120 µg m<sup>-3</sup> de la Directiva 2008/50/CE) y **número de superaciones anuales de 120 µg m<sup>-3</sup> como MD8h** (equivalente al VOLP de la Directiva y fijado en un máximo de 25 días/año) muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles muy elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
  - Madrid (141 µg m<sup>-3</sup> y 72 superaciones/año).
  - Cataluña (135 µg m<sup>-3</sup> y 54 superaciones/año).
  - Comunidad Valenciana (131 µg m<sup>-3</sup> y 64 superaciones/año).
  - Andalucía (131 µg m<sup>-3</sup> y 59 superaciones/año).
  - Castilla La Mancha (127 µg m<sup>-3</sup> y 47 superaciones/año).
  - Extremadura (125 µg m<sup>-3</sup> y 40 superaciones/año).
  - Castilla y León (123 µg m<sup>-3</sup> y 32 superaciones/año).
  - País Vasco (122 µg m<sup>-3</sup> y 30 superaciones/año).
  - Baleares (122 µg m<sup>-3</sup> y 27 superaciones/año).
  - Aragón (121 µg m<sup>-3</sup> y 26 superaciones/año).
- CCAA con niveles elevados, próximos, pero sin superar los valores legislados para ambos parámetros:
  - Navarra (120 µg m<sup>-3</sup> y 24 superaciones/año).
  - Murcia (119 µg m<sup>-3</sup> y 25 superaciones/año).
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero si los equivalentes de las guías de calidad del aire de la OMS (2021):
  - La Rioja (114 µg m<sup>-3</sup> y 15 superaciones/año).
  - Galicia (111 µg m<sup>-3</sup> y 14 superaciones/año).
  - Asturias (106 µg m<sup>-3</sup> y 5 superaciones/año).
  - Canarias (105 µg m<sup>-3</sup> y 7 superaciones/año).
  - Cantabria (103 µg m<sup>-3</sup> y 3 superaciones/año).

Los **valores de exposición a la población SOMO35** siguen, en la mayoría de las CCAA, una variación relativa similar a la descrita para el percentil 93.2 y el número de superaciones anuales del valor 120 µg m<sup>-3</sup> como MD8h, con rangos de 7182-10776 (Extremadura-Madrid), 6677-8236 (Navarra-Murcia) y 4392-5091 (Cantabria-Asturias) µg m<sup>-3</sup> día, respectivamente para los 3 grupos distinguidos.

Las **superaciones del umbral de información a la población de 180 µg m<sup>-3</sup> como media horaria**, son marcadamente superiores en Cataluña (17.6 horas/año), Castilla La Mancha (10.4) y Madrid (9.8), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2.4 a 4.2), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (0.8 a 1.2). El resto de las CCAA registra medias de entre 0 y 0.4 horas/año.

Finalmente, los **valores AOT40 para la protección de la vegetación**, siguen también una diferenciación similar pero más marcada:

- 33420, 31633, 29800 y 27597  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Comunidad Valenciana, Andalucía, Cataluña y Madrid, respectivamente.
- 251100, 24632, 22902, 21964 y 21911  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Baleares, Castilla La Mancha, Aragón y Castilla y León y Murcia, respectivamente.
- 19465, 18902, 16151 y 15256  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, Extremadura, Navarra, País Vasco y La Rioja.
- 7627 a 5096  $\mu\text{g m}^{-3}$  hora, para Galicia, Canarias, Asturias y Cantabria, por orden decreciente.

Con estos resultados junto con los de la fenomenología de los episodios de  $\text{O}_3$ , se propone una clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de  $\text{O}_3$  en España en vista a la necesidad de implementación de medidas políticas para su reducción (Figura 5.13 y Tabla 5.2). Esta clasificación separa las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por  $\text{O}_3$ .

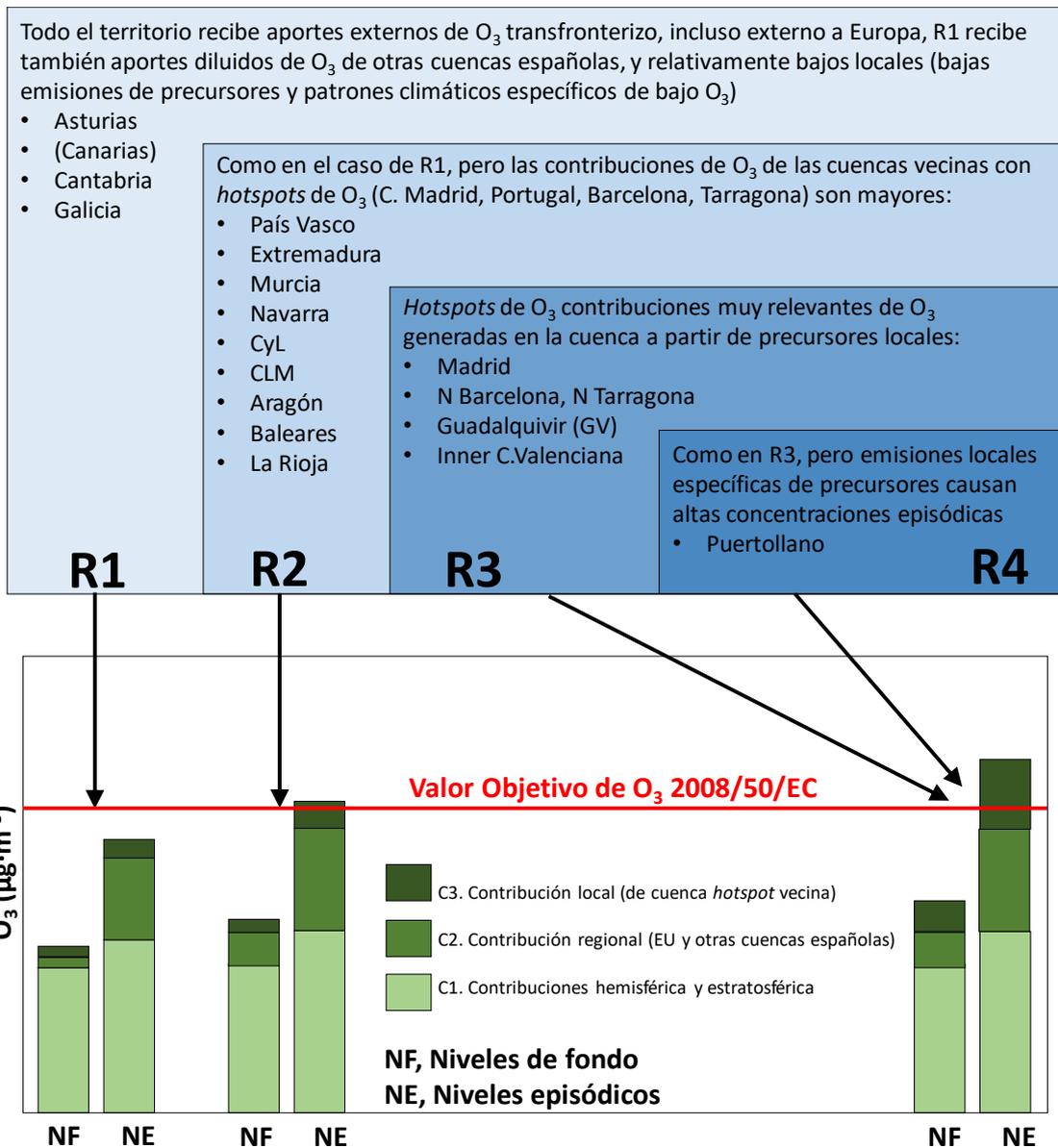
- R1 comprende las regiones del Norte y Noroeste que reciben principalmente contribuciones externas de  $\text{O}_3$  procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas.
- R2 incluye algunas zonas del noreste, y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de  $\text{O}_3$ .
- Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de  $\text{O}_3$ , es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana.
- Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de  $\text{O}_3$  agudos (superando el umbral de información, pero en 2015-2019 sin superar el valor objetivo).

A modo ilustrativo, se ha añadido el mapa de concentración de  $\text{NO}_2$  de TROPOMI (Veeffkind et al., 2012; Van Geffen et al., 2019), donde las zonas de alto  $\text{NO}_2$  en la Península Ibérica (excluyendo el Norte y Noroeste) coinciden con regiones R3, los extremos norte y noroeste de Iberia con R1, y las zonas entre regiones R3 definiendo las regiones R2 (Figura 5.14).

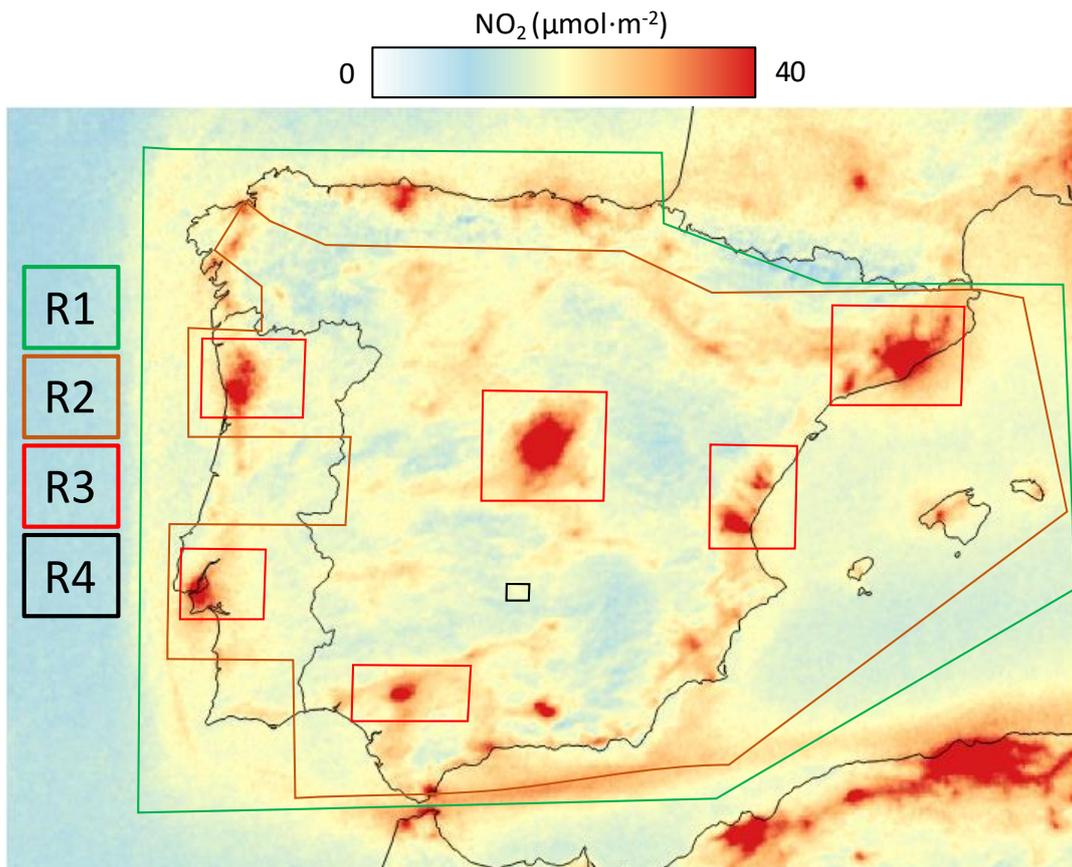
**Tabla 5.1.** Clasificación de las CCAA en base al ranking de valores del percentil 93.2 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de las MD8h de  $\text{O}_3$  la estación con registros más elevados/número días por año, superando el valor objetivo de protección a la salud de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  como MD8h. VO, valor objetivo protección a la salud.

( $\mu\text{g m}^{-3}$  percentil 93.2 de la estación con registros más elevados/número días por año, superando VO)

Madrid (141/72) Cataluña (135/54) Comunidad Valenciana (131/64) Andalucía (131/59) Castilla La Mancha (115/9 R4, Puertollano, 127/47 Az. Hen. Influencia Madrid)	Superan marcadamente valores normativos, con grandes emisiones locales de precursores	<b>R3 &amp; R4</b>	Incumplimiento normativo
Extremadura (125/40) Castilla y León (123/32) País Vasco (122/30) Baleares (122/27) Aragón (121/26)	Superan valores normativos, o están próximos a la superación, con emisiones locales de precursores menores a R3 y afectados por emisiones de R3		
Navarra (120/24) Murcia (119/25) La Rioja (114/15)	Regiones climáticas menos propicias para generar $\text{O}_3$ , con emisiones locales de precursores menores a R3	<b>R1</b>	



**Figura 5.13.** Clasificación de las regiones O<sub>3</sub> (R1-R4) en España según la intensidad y frecuencia de los episodios O<sub>3</sub> y el origen del O<sub>3</sub> y de sus precursores.



**Figura 5.14.** Distribución espacial del NO<sub>2</sub> troposférico de alta resolución (junio-agosto 2019) medido por TROPOMI-ESA. La concentración máxima en la escala de concentraciones se ha fijado relativamente baja ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes de NO<sub>2</sub> que de otro modo serían más difíciles de detectar. Las regiones de tipo 1-4 definidas en el texto están representadas en el mapa (R1-R4).

## 6. MODELIZACIÓN DEL EFECTO EN O<sub>3</sub> DE ESCENARIOS CON EL CONOCIMIENTO Y LOS INVENTARIOS ACTUALES

En este capítulo se presentan los trabajos de modelización numérica con el objeto de avanzar en el conocimiento de los procesos que controlan la formación de O<sub>3</sub> y a la vez cuantificar el impacto de escenarios de reducción de emisiones de sus precursores sobre los niveles de este contaminante. Se describen los resultados de los trabajos preliminares de modelización con dos objetivos específicos: (I) la estimación de la contribución nacional y transfronteriza a los niveles de concentración de O<sub>3</sub> en la España peninsular, distinguiendo en la transfronteriza a la contribución hemisférica, europea y marítima (emisiones del transporte marítimo), y (II) la cuantificación de los cambios en las concentraciones de O<sub>3</sub> bajo distintos escenarios de reducción de emisiones antropogénicas de sus precursores en la España peninsular.

El objetivo del estudio es tener un mejor conocimiento tanto de la contribución de las actividades como de los procesos físico-químicos que determinan los niveles de O<sub>3</sub> en las diferentes cuencas de la España peninsular, y disponer de una herramienta que permita valorar de forma cuantitativa el margen de actuación para reducir las concentraciones de O<sub>3</sub> tanto a nivel nacional como europeo.

La metodología, los resultados y las conclusiones y recomendaciones se exponen en detalle en el **INFORME ANEXO A4** que se adjunta a este documento. A continuación, se presenta un resumen.

### 6.1. Metodología y escenarios

La metodología incluye el uso de herramientas avanzadas de modelización numérica, tales como:

- El modelo de emisiones *High-Effective Resolution Modelling Emission System* version3 (HERMESv3) desarrollado en el BSC para el procesado de las emisiones antropogénicas y la generación de los escenarios de emisiones. HERMESv3 se complementa con el modelo de emisiones biogénicas MEGAN que proporciona los flujos de emisión de la vegetación. Estos datos de emisiones son empleados por modelos de calidad del aire que simulan la dinámica del O<sub>3</sub> troposférico en el dominio de estudio (la Península Ibérica e Islas Baleares) y cuantifican los impactos de los distintos escenarios de emisiones. Para asegurar una mayor robustez de los resultados de modelización con escenarios de reducción de emisiones, se ha optado por trabajar con dos modelos de calidad del aire.
- Los sistemas empleados son por una parte el sistema de modelos WRF-CMAQ (WRF para meteorología y CMAQ para la química atmosférica) y por otra el modelo acoplado MONARCH. Ambos sistemas son notablemente distintos en diseño (p. ej. meteorología distinta, acoplamiento meteorología-química *offline u online*, esquemas químicos de distinta complejidad) y su uso conjunto permite obtener una medida de la incertidumbre en la respuesta del O<sub>3</sub> a los distintos escenarios de reducción de emisiones. En otras palabras, cuanto mayor es la discrepancia entre modelos, menor grado de confianza se otorga a los resultados obtenidos. Mientras que se han utilizado los dos sistemas de modelización para la cuantificación del impacto de los escenarios, el estudio de las contribuciones se ha realizado únicamente con el sistema WRF-CMAQ dado que éste incluye el módulo ISAM que permite especificar fuentes o regiones de origen de los precursores del O<sub>3</sub> y distinguir sus contribuciones respectivas a las concentraciones de O<sub>3</sub> en cada celda del modelo.

En cuanto a los análisis de modelización realizados, se han realizado los siguientes estudios de simulación:

- Estudio de la contribución nacional y transfronteriza al **O<sub>3</sub> en la España peninsular**. Se ha simulado un dominio europeo etiquetando separadamente los precursores y el O<sub>3</sub> originados li) en cada país de la Unión Europea del dominio; (II) en el mar por emisiones del transporte marítimo; (III) en el conjunto de países que no forman parte de la Unión Europea pero sí del dominio de simulación; y (IV) fuera del dominio de simulación y que representan el resto de las contribuciones hemisféricas. Las simulaciones abarcan tres años (2015-2017) durante el periodo de mayor interés para la formación fotoquímica del O<sub>3</sub> (junio-agosto).
- **Análisis de impacto de escenarios de reducción de emisiones antropogénicas previstos por MITECO y de escenarios específicos adicionales en los niveles de O<sub>3</sub> de la España peninsular**. Estos, incluyen los siguientes escenarios:
  - Como punto de partida, se ha desarrollado un **Escenario Base (EB)** de emisiones que caracteriza las emisiones antropogénicas en España para el año 2019 partiendo de las emisiones reportadas por el *Sistema Español de Inventario de Emisiones* proporcionadas por el MITECO. Esta fuente de información ha sido combinada con el inventario de detalle disponible en el modelo HERMESv3 (módulo *bottom-up*) con el objeto de generar datos de emisión geo-referenciados, desagregados espacial y temporalmente, y especificados para su uso en un modelo de calidad del aire.
  - A partir del EB, se ha diseñado un **Escenario Planificado (EP)** que considera los cambios en las emisiones previstos en el **Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC)** y en el **Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA)** para 2030. Por falta de información geo-referenciada, los cambios planificados respecto al uso de biomasa para producción eléctrica no se han podido tener en cuenta en el EP.
  - Para analizar medidas que van más allá de las planificadas o los potenciales incumplimientos de medidas planificadas, se han preparado cuatro **Escenarios Específicos (EE)** que parten del EP:
    - **EE\_T50: Escenario en el que se supone un cumplimiento parcial del 50% en la reducción de emisiones del tráfico rodado prevista en el EP.**
    - **EE\_A25\_M20: Escenario de reducción adicional de emisiones marítimas (-20%) y de tráfico aéreo (-25%).**
    - **EE\_A25\_M60: Escenario de reducción adicional de las emisiones del tráfico marítimas (-60%), manteniendo la reducción de tráfico aéreo en un -25%.**
    - **EE\_I25: Escenario de reducción adicional de emisiones industriales en los sectores del refino y la fabricación de productos minerales no metálicos excepto cementeras (-25%).**

Empleando los dos modelos de calidad del aire, WRF-CMAQ y MONARCH, se han cuantificado las reducciones en los niveles de O<sub>3</sub> para cada escenario de emisión planteado. El periodo de estudio para el EB se ha centrado en el verano (junio-agosto) de 2019 y el análisis de los escenarios (EP y EEs) en el mes de julio de 2019 cuando se registran las concentraciones de O<sub>3</sub> más elevadas. Como paso preliminar, se han evaluado los resultados del EB obtenidos con los dos modelos, mostrando ambos sistemas un comportamiento dentro de los estándares definidos por la comunidad científica en modelización de la calidad del aire.

## 6.2. Principales resultados y conclusiones

En esta primera fase de los trabajos orientados a la elaboración de recomendaciones científicas para el nuevo Plan Nacional de O<sub>3</sub> se han obtenido una serie de **resultados y conclusiones generales** derivadas de los trabajos de modelización, que se resumen a continuación.

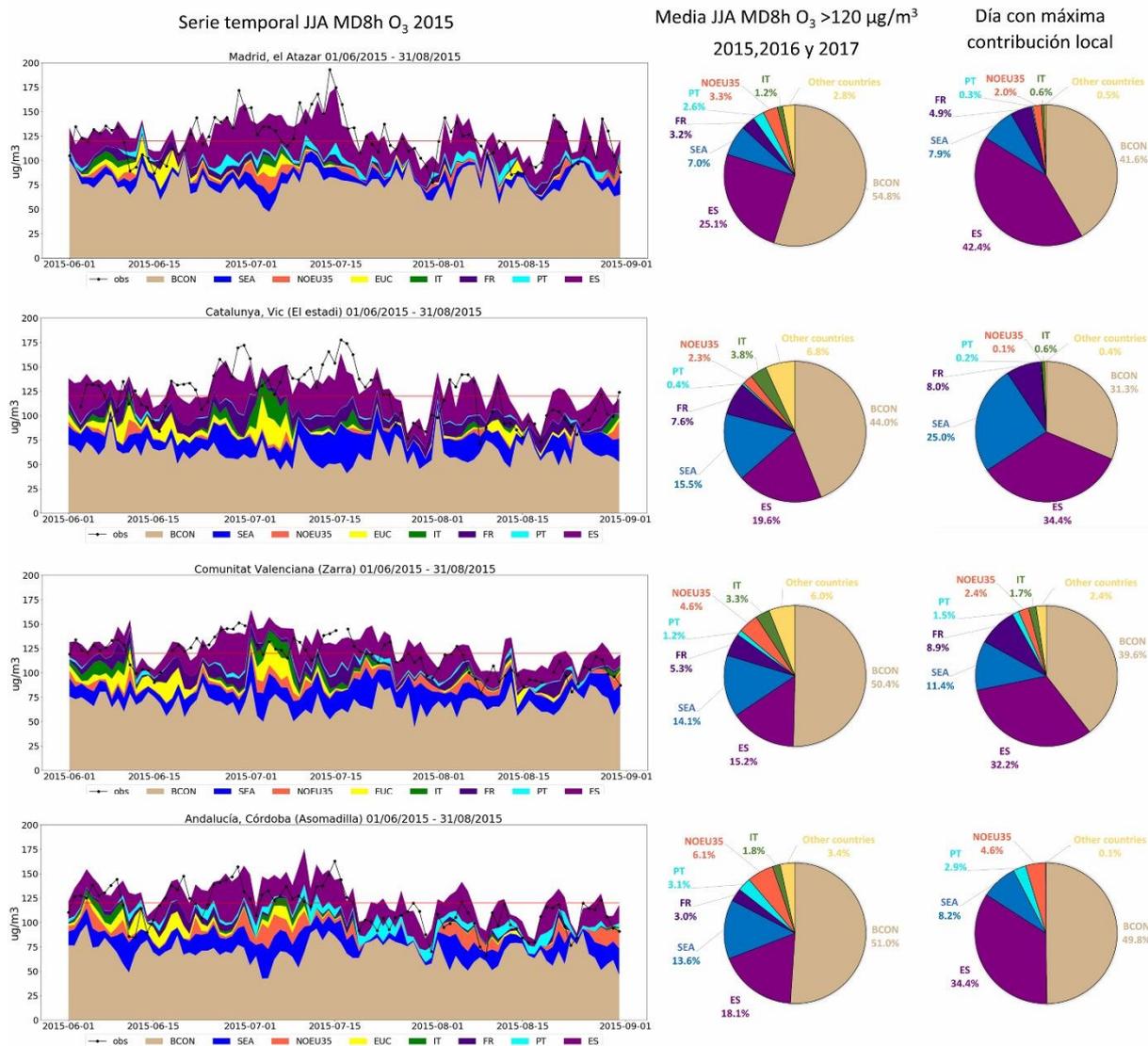
### 6.2.1. Estudio de contribución de fuentes

#### 6.2.1.1. Contribuciones nacionales O<sub>3</sub> en episodios agudos de contaminación entre junio y agosto de 2015-2017

- Las contribuciones nacionales a los niveles de O<sub>3</sub> son más altas durante los episodios de alta contaminación. Aunque la contribución transfronteriza representa una fracción significativa, el margen de reducción de O<sub>3</sub> con medidas a nivel nacional es amplio.
- En estaciones problemáticas como el Atazar (Madrid), Vic (Cataluña), Córdoba (Andalucía) y Zarra (Valencia) la contribución nacional representa un 25 %, 20 %, 18 % y 15 % en promedio durante los episodios con niveles de O<sub>3</sub> por encima de los 120 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente (Figura 6.1).
- La contribución nacional en estas mismas estaciones a los niveles de O<sub>3</sub> MD8h puede llegar hasta un 42 % en días concretos (Figura 6.1).

#### 6.2.1.2. Contribución de fuentes promedio para toda España entre junio y agosto de 2015-2017

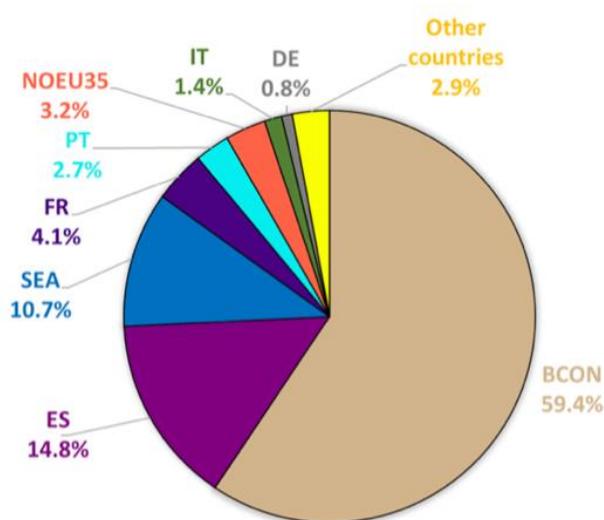
- Al igual que en el resto de los países europeos, los niveles MD8h medios de O<sub>3</sub> en España de junio a agosto están afectados por una elevada contribución transfronteriza, aunque el margen de reducción de O<sub>3</sub> con medidas a nivel nacional es amplio (Figuras 6.1 y 6.2).
- Los países europeos vecinos de España contribuyen en un 8.2 % al O<sub>3</sub> MD8h promedio. Concretamente, las emisiones de Francia, Portugal e Italia aportan 4.1%, 2.7% y 1.4% del O<sub>3</sub> MD8h en España (Figura 6.2).
- Por otra parte, las emisiones marítimas representan la tercera contribución más importante al O<sub>3</sub> en España (10.7 % en promedio), especialmente en el Sur y Levante peninsular, donde las contribuciones pueden llegar al 20%. (Figura 6.2).
- La contribución de los niveles de O<sub>3</sub> hemisférico (niveles de fondo) representan en promedio un 60 % del O<sub>3</sub> MD8h en España, aunque ésta disminuye durante los episodios agudos de contaminación (Figuras 6.1 y 6.2).
- Las emisiones estatales contribuyen en un 15 % al O<sub>3</sub> MD8h promedio entre junio y agosto en todo el territorio, aunque esta contribución varía en función del lugar y la situación meteorológica (Tabla 6.1 y Figura 6.1). Así tal como se ha expuesto en el apartado anterior en zonas afectadas por precursores emitidos desde los grandes focos urbanos y durante episodios con fuerte producción fotoquímica local de O<sub>3</sub>, la contribución nacional puede llegar hasta un 40-50% del O<sub>3</sub> MD8h (p. ej. en estaciones de Castilla-La Mancha y Comunidad de Madrid).



**Figura 6.1** Contribuciones al O<sub>3</sub> MD8h entre junio y agosto 2015 para estaciones específicas de Madrid, Cataluña, Comunidad Valenciana y Andalucía, mostrando un incremento marcado de la contribución local en episodios agudos. En color las contribuciones ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; IT, Italia, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental. Las contribuciones ES pueden incrementar marcadamente si se evalúan para los episodios agudos de O<sub>3</sub>.

**Tabla 6.1:** Contribución de fuentes de diversos orígenes entre junio y agosto de 2015-2017 al O<sub>3</sub> MD8h (µg m<sup>-3</sup>) por comunidad autónoma. ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; EUC, Europa Central, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental.

Comunidad autónoma	ES (%)	PT (%)	FR (%)	EUC (%)	NOEU35 (%)	SEA (%)	BCON (%)	Total O <sub>3</sub> <sup>(MD8h)</sup> (µg/m <sup>3</sup> )
Andalucía	13.7	3.6	3.0	5.1	5.7	13.7	55.1	125.8
Aragón	16.4	0.9	5.4	6.4	2.5	9.8	58.5	114.5
Asturias	14.0	1.2	4.9	3.6	0.9	11.9	63.4	101.6
Cantabria	15.1	1.0	6.5	4.1	1.1	10.8	61.4	104.0
Castilla-La Mancha	15.8	2.3	3.4	5.0	3.6	9.2	60.7	119.4
Castilla y León	15.3	3.2	3.2	3.2	2.1	7.2	65.8	109.5
Catalunya	14.3	0.5	8.0	8.8	2.3	13.4	52.7	117.2
Extremadura	13.5	7.8	1.9	3.0	3.2	8.9	61.7	114.8
Galicia	13.6	2.5	3.1	3.0	0.8	11.8	65.3	98.7
Illes Balears	7.6	0.5	9.8	13.0	3.7	17.9	47.5	123.5
La Rioja	18.2	1.1	5.7	4.5	1.7	8.0	60.6	107.9
Madrid	19.7	2.6	2.7	3.7	2.8	6.9	61.6	120.5
Murcia	13.6	1.2	5.3	8.0	4.8	15.7	51.3	124.8
Navarra	14.5	0.7	8.4	6.4	1.6	9.3	59.0	105.3
País Vasco	15.2	0.7	8.4	5.5	1.2	10.0	59.0	100.9
València	14.5	0.8	6.1	8.5	3.6	16.0	50.4	124.0



**MD8h promedio (España, junio-agosto 2015-2017)**  
116 µg m<sup>-3</sup>

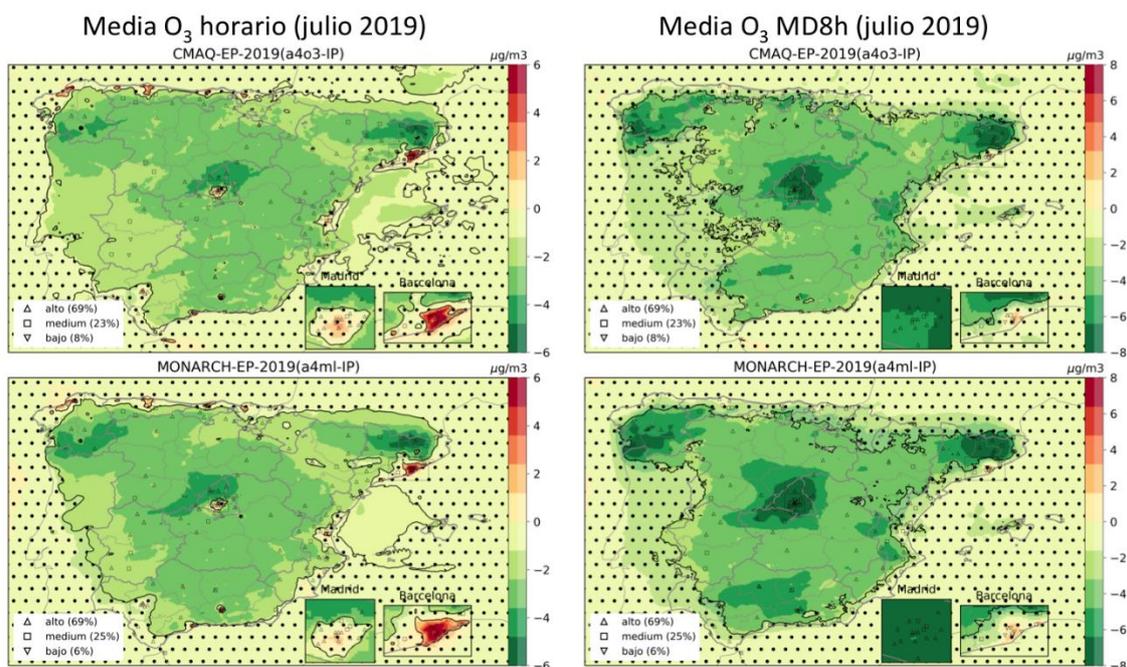
**Figura 6.2:** Contribuciones al O<sub>3</sub> MD8h medio entre junio y agosto en España para promedio del período de junio a agosto del 2015, 2016 y 2017. En color las contribuciones ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; IT, Italia; DE, Alemania, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental. Las contribuciones ES pueden incrementar marcadamente si se evalúan para los episodios agudos de O<sub>3</sub> (ver Figura 6.1, como ejemplo).

### 6.2.2. Simulación de la implementación de medidas en el Escenario planificado (EP)

- La implementación de las medidas en el Escenario planificado (EP) consigue una disminución de los niveles de O<sub>3</sub> MD8h de -4 µg m<sup>-3</sup> en promedio sobre todo el territorio en julio de 2019 (Tabla 6.2 y Figura 6.3).
- En las celdas del modelo donde se encuentran las estaciones de calidad del aire, asumiendo que ambos modelos predicen correctamente los cambios relativos de O<sub>3</sub>, se alcanza una reducción del número de superaciones del umbral horario de información (episodios extremos) de 180 µg m<sup>-3</sup> de -77% (Tabla 6.3).
- La reducción del número de superaciones del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup> para el O<sub>3</sub> MD8h es del -37 % en esas mismas celdas para el mes de julio 2019 (valor objetivo de la Directiva Europea 2008/50/CE) (Tabla 6.3).
- El impacto del EP en la frecuencia de superaciones es aún más importante si se consideran umbrales más elevados. La reducción en la frecuencia de superaciones del O<sub>3</sub> MD8h llega hasta -68 y -83% para umbrales arbitrarios de 140 y 160 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente (Tablas 6.4).
- Las cuencas con reducciones más importantes de O<sub>3</sub> MD8h son la Comunidad de Madrid, el norte de Cataluña, la Comunidad Valenciana, Galicia y Andalucía (Tablas 6.3 y 6.4, Figura 6.3).
- La disminución de emisiones resulta en una menor titración del O<sub>3</sub> en todas las ciudades, con efectos más visibles durante el pico de tráfico de la mañana. Sin embargo, se identifica durante el resto del día una respuesta diferenciada entre las ciudades costeras y las del interior. En las ciudades del interior, la menor destrucción de O<sub>3</sub> está más compensada por una menor producción local durante la tarde, resultando en bajadas notables del O<sub>3</sub> MD8h. En cambio, en las ciudades costeras, que se ven influenciadas por masas de aire marítimas menos impactadas por el cambio en emisiones, la menor producción apenas compensa el aumento del O<sub>3</sub> por la reducción de la titración, resultando en reducciones menores de O<sub>3</sub> MD8h, e incluso un aumento en el caso de Barcelona.
- El tráfico rodado es el sector clave en la reducción generalizada del O<sub>3</sub> en España con las medidas del EP. La reducción del O<sub>3</sub> MD8h promedio en julio en este escenario puede llegar hasta -10 µg m<sup>-3</sup> en algunas zonas al norte de la Comunidad de Madrid, debido principalmente a la fuerte bajada de las emisiones de tráfico contempladas (-60%). Por ello, es necesario poner en marcha todos los instrumentos normativos adecuados para asegurar que se pueden cumplir los objetivos de reducción contemplados en el PNIEC y PNCCA
- La reducción de las emisiones de tráfico implica un incremento notable del O<sub>3</sub> MD8h en Barcelona y algunas otras ciudades costeras debido al rol clave de la titración combinado con la influencia de las masas de aire marítimas y de las condiciones de ventilación específicas.

**Tabla 6.2:** Distribución de las diferencias de  $O_3$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en España entre los escenarios (EP versus EB y EEs versus EP), a escala horaria (columnas 3-4) y MD8h (columnas 5-6) en julio de 2019, y a escala MD8h en promedio mensual sobre julio de 2019 (columnas 7-8).

Escenario	Métrica	MONARCH	WRF-CMAQ	MONARCH	WRF-CMAQ	MONARCH	WRF-CMAQ
		$h_{O_3}$	$h_{O_3}$	MD8h_ $O_3$	MD8h_ $O_3$	MD8h_ $O_3$	MD8h_ $O_3$
EP-EB	promedio	-2.4	-2.4	-4.0	-3.8	-4.0	-3.8
	min	-51.0	-68.4	-44.5	-26.9	-10.0	-9.3
	max	42.5	89.2	13.7	29.4	3.5	3.7
	N	63906624	63906624	2662776	2662776	85896	85896
EE_T50-EP	promedio	1.0	1.0	1.7	1.6	1.7	1.6
	min	-69.6	-25.6	-50.2	-13.4	-1.8	-1.1
	max	40.8	19.3	15.2	13.5	5.2	4.5
EE_I25-EP	promedio	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
	min	-18.6	-75.5	-13.1	-31.0	-1.7	-2.2
	max	22.5	67.2	3.7	23.0	0.7	1.1
EE_A25_M20-EP	promedio	-0.8	-1.0	-0.9	-1.1	-0.9	-1.1
	min	-21.1	-8.1	-10.6	-8.2	-3.9	-3.7
	max	25.1	24.7	12.2	13.2	2.0	2.7
EE_A25_M60-EP	promedio	-2.6	-3.4	-2.9	-3.6	-2.9	-3.6
	min	-75.0	-74.6	-46.9	-33.0	-14.2	-13.1
	max	72.9	87.0	28.1	39.0	6.7	12.2



**Figura 6.3:** Diferencia de  $O_3$  horario (izquierda) y MD8 (derecha) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) entre el escenario planificado EP y el escenario base EB en julio de 2019, para WRF-CMAQ (arriba) y MONARCH (abajo). Se indican las celdas (zonas sin puntos) donde las diferencias de  $O_3$  entre los dos escenarios son significativamente diferentes (Mann Whitney U Test) con un nivel de confianza de 90%. El rendimiento de los modelos obtenido con el escenario base EB en las celdas con observaciones se representa con símbolos.

### 6.2.3. Simulación de la implementación de medidas en los Escenarios Específicos (EE)

A continuación, se enumeran las conclusiones más relevantes derivadas de los resultados obtenidos con la implementación de medidas específicas en los Escenarios Específicos (EE):

- El incumplimiento de los objetivos de reducciones proyectadas de emisiones de tráfico de  $\text{NO}_x$  por el PNIEC y PNCCA (-30% en vez de -60%, EE\_T50) supondría alcanzar solo el 50-60 % de las reducciones de  $\text{O}_3$  obtenidas con el EP (Figura 6.4 y Tablas 6.3 y 6.4)
- Después del tráfico rodado, el tráfico marítimo aparece como otro sector clave para la reducción del  $\text{O}_3$ , sobre todo en las zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.
- Añadido a las medidas del EP, una reducción de -20% en las emisiones marítimas, en línea al impacto esperado por una potencial designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones para prevenir, reducir y controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (zona NECA), permitirían rebajar sustancialmente el  $\text{O}_3$  MD8h, tanto en promedio sobre julio (hasta  $-4 \mu\text{g m}^{-3}$  respecto al EP en zonas costeras específicas del levante) como en términos de frecuencia de superaciones, llegando hasta -44/-73/-91 % para umbrales de 120/140/160  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente (respeto al EB), sobre todas las estaciones de medidas disponibles (Tabla 6.4 y Figura 6.5). Esta NECA podría ir acompañada, además, por medidas portuarias de electrificación de suministro de electricidad a los buques.
- Una reducción más ambiciosa de estas emisiones marítimas de hasta -60 % (en lugar de -20%) permitiría alcanzar beneficios aún más elevados; hasta  $-14 \mu\text{g m}^{-3}$  frente al EP en el levante, y -55/-78/-94 % en las superaciones de los umbrales 120/140/160  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente (respecto al EB) (Tabla 6.4 y Figura 6.5).
- El  $\text{O}_3$  responde de manera más limitada y localizada bajo los demás escenarios específicos de emisiones analizados (dado que el PNIEC y PNCCA ya incluye medidas potentes sobre los sectores estudiados).
- La respuesta de todas las medidas analizadas en la reducción de los niveles de  $\text{O}_3$  es más importante en los episodios con concentraciones más elevadas dado que éstas se dan típicamente cuando hay una mayor contribución estatal. En este sentido, las medidas a nivel estatal ayudan a reducir especialmente el  $\text{O}_3$  en los episodios dominados por formación fotoquímica.
- En resumen, de las medidas simuladas en los EE las que muestran un efecto más significativo son el tráfico rodado (asegurar el cumplimiento de reducción del tráfico rodado urbano en -60% objetivo del PNIEC y PNCCA) y el tráfico marítimo, el segundo aparece como un sector clave para la reducción del  $\text{O}_3$ , principalmente en zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.

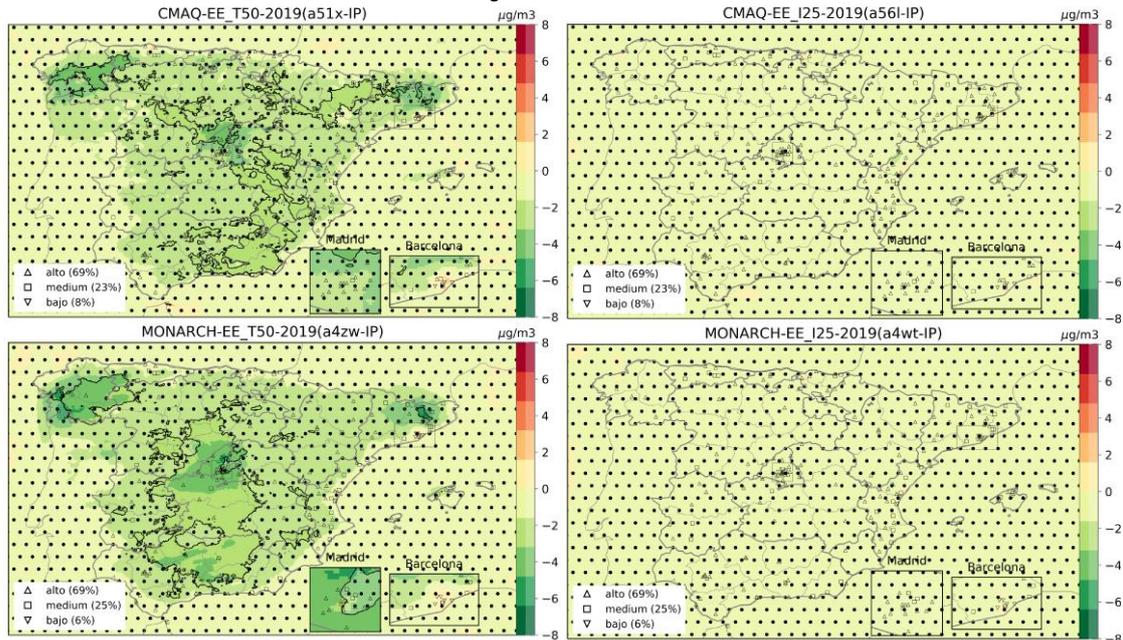
**Tabla 6.3:** Impacto de los escenarios en el número de superaciones del objetivo de MD8h O<sub>3</sub> y del umbral de información en julio de 2019. N(OBS) corresponde aquí al número de superaciones observadas por encima del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup>, o del valor horario de información de 180 µg m<sup>-3</sup>. Los resultados se presentan de forma agregada para toda España y las diferentes CCAA donde se observan superaciones (ordenados de izquierda a derecha según su impacto global en España sobre el valor objetivo).

CCAA	Nivel límite	N(OBS)	EE_T50	EP	EE_I25	EE_A25_M20	EE_A25_M60
ESP	120 <sup>(MD8h)</sup>	1217	-22 %	-37 %	-38 %	-44 %	-55 %
AND	120 <sup>(MD8h)</sup>	143	-32 %	-50 %	-51 %	-58 %	-74 %
ARA	120 <sup>(MD8h)</sup>	53	-41 %	-53 %	-56 %	-61 %	-69 %
CyL	120 <sup>(MD8h)</sup>	88	-28 %	-38 %	-40 %	-44 %	-49 %
CIM	120 <sup>(MD8h)</sup>	78	-26 %	-51 %	-52 %	-55 %	-62 %
CAT	120 <sup>(MD8h)</sup>	208	-16 %	-28 %	-30 %	-39 %	-54 %
NAV	120 <sup>(MD8h)</sup>	5	-80 %	-90 %	-90 %	-90 %	-90 %
MAD	120 <sup>(MD8h)</sup>	385	-15 %	-33 %	-33 %	-37 %	-44 %
VAL	120 <sup>(MD8h)</sup>	140	-20 %	-31 %	-34 %	-43 %	-62 %
EXT	120 <sup>(MD8h)</sup>	47	-26 %	-49 %	-52 %	-53 %	-61 %
GAL	120 <sup>(MD8h)</sup>	3	-50 %	-67 %	-67 %	-67 %	-83 %
BAL	120 <sup>(MD8h)</sup>	42	-18 %	-25 %	-25 %	-44 %	-55 %
PV	120 <sup>(MD8h)</sup>	13	-46 %	-46 %	-46 %	-50 %	-62 %
AST	120 <sup>(MD8h)</sup>	2	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
MUR	120 <sup>(MD8h)</sup>	10	-20 %	-35 %	-35 %	-55 %	-70 %
ESP	180 <sup>(dlmax)</sup>	44	-44 %	-77 %	-78 %	-80 %	-85 %
CyL	180 <sup>(dlmax)</sup>	1	0 %	-100 %	-100 %	-100 %	-100 %
CIM	180 <sup>(dlmax)</sup>	1	0 %	-100 %	-100 %	-100 %	-100 %
CAT	180 <sup>(dlmax)</sup>	20	-45 %	-62 %	-62 %	-65 %	-78 %
EXT	180 <sup>(dlmax)</sup>	2	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
MAD	180 <sup>(dlmax)</sup>	17	-50 %	-100 %	-100 %	-100 %	-100 %
VAL	180 <sup>(dlmax)</sup>	3	-67 %	-83 %	-100 %	-100 %	-100 %

**Tabla 6.4:** Impacto de los escenarios en el número de superaciones del objetivo de MD8h O<sub>3</sub> en julio de 2019. N(OBS) corresponde aquí al número de superaciones observadas por encima del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup>, o de los valores arbitrarios de 140 o 160 µg m<sup>-3</sup>. Los resultados se presentan de forma agragada para toda España y las diferentes CCAA donde se observan superaciones (ordenados de izquierda a derecha según su impacto global en España sobre el valor objetivo).

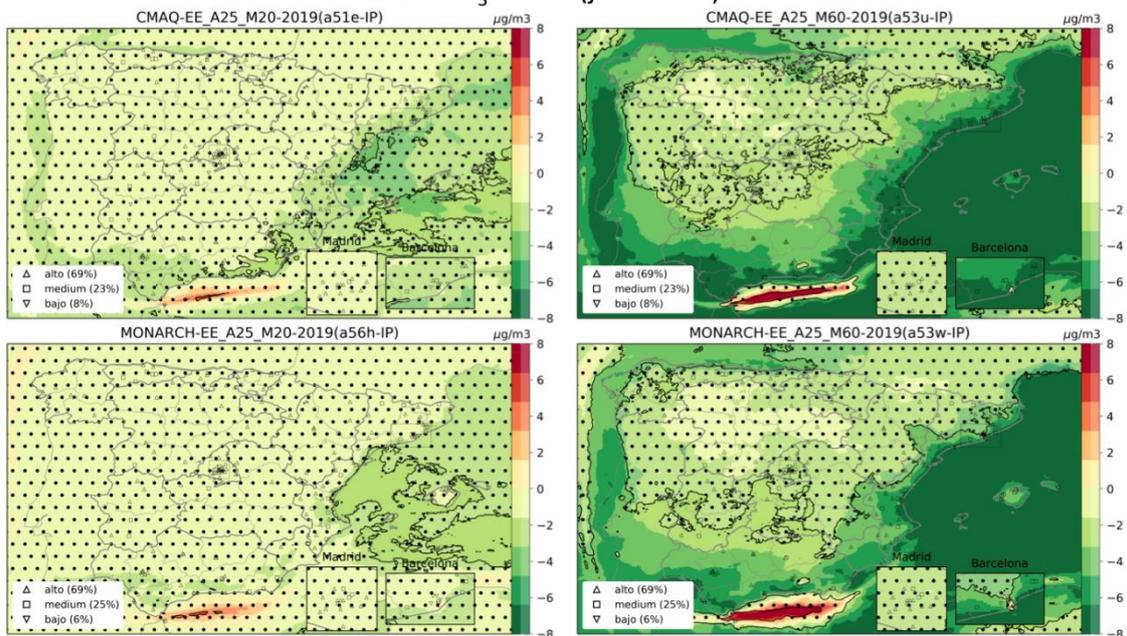
CCAA	Valor del MD8h O <sub>3</sub>	N(OBS)	EE_T50	EP	EE_I25	EE_A25_M20	EE_A25_M60
ESP	120	1217	-22 %	-37 %	-38 %	-44 %	-55 %
	140	200	-44 %	-68 %	-69 %	-73 %	-78 %
	160	27	-41 %	-83 %	-87 %	-91 %	-94 %
AND	120	143	-32 %	-50 %	-51 %	-58 %	-74 %
	140	9	-67 %	-89 %	-89 %	-94 %	-100 %
ARA	120	53	-41 %	-53 %	-56 %	-61 %	-69 %
CyL	120	88	-28 %	-38 %	-40 %	-44 %	-49 %
	140	9	-50 %	-61 %	-78 %	-72 %	-83 %
CIM	120	78	-26 %	-51 %	-52 %	-55 %	-62 %
	140	10	-40 %	-65 %	-70 %	-70 %	-75 %
	160	1	0 %	-100 %	-100 %	-100 %	-100 %
CAT	120	208	-16 %	-28 %	-30 %	-39 %	-54 %
	140	46	-38 %	-64 %	-65 %	-73 %	-77 %
	160	8	-44 %	-62 %	-75 %	-81 %	-100 %
NAV	120	5	-80 %	-90 %	-90 %	-90 %	-90 %
MAD	120	385	-15 %	-33 %	-33 %	-37 %	-44 %
	140	106	-47 %	-72 %	-72 %	-75 %	-79 %
	160	17	-44 %	-97 %	-97 %	-100 %	-100 %
VAL	120	140	-20 %	-31 %	-34 %	-43 %	-62 %
	140	13	-23 %	-54 %	-62 %	-65 %	-69 %
EXT	120	47	-26 %	-49 %	-52 %	-53 %	-61 %
	140	3	-17 %	-33 %	-33 %	-33 %	-33 %
	160	1	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
GAL	120	3	-50 %	-67 %	-67 %	-67 %	-83 %
BAL	120	42	-18 %	-25 %	-25 %	-44 %	-55 %
	140	4	-38 %	-38 %	-38 %	-50 %	-62 %
PV	120	13	-46 %	-46 %	-46 %	-50 %	-62 %
AST	120	2	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
MUR	120	10	-20 %	-35 %	-35 %	-55 %	-70 %

### Media O<sub>3</sub> MD8h (julio 2019)



**Figura 6.4:** Diferencia de MD8h O<sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) entre el EE\_T50 y EP (izquierda), y EE\_I25 y EP (derecha), para julio de 2019, para WRF-CMAQ (arriba) y MONARCH (abajo). Se indican las celdas (zonas sin puntos) donde el cambio aparece estadísticamente significativo (Mann Whitney UTest) con un nivel de confianza del 90%. El rendimiento de los modelos obtenido con el escenario base EB en las celdas con observaciones se indica con símbolos.

### Media O<sub>3</sub> MD8h (julio 2019)



**Figura 6.5:** Diferencia de MD8h O<sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) entre el EE\_A25\_M20 y EP (izquierda) y EE\_A25\_M60 y EP (derecha), para julio de 2019, para WRF-CMAQ (arriba) y MONARCH (abajo). Se indican las celdas (zonas sin puntos) donde el cambio aparece estadísticamente significativo (Mann Whitney UTest) con un nivel de confianza del 90%. El rendimiento de los modelos obtenido con el Escenario Base (EB) en las celdas con observaciones se indica con símbolos.

### 6.3. Recomendaciones (2022)

En base a las conclusiones de los trabajos de modelización realizados, se derivan una serie de **recomendaciones preliminares** para la elaboración del Plan Nacional de O<sub>3</sub> que se resumen a continuación.

- Como media a las MD8h de junio a agosto, los niveles de O<sub>3</sub> en la España peninsular presentan una contribución transfronteriza importante, tanto de origen europeo como hemisférico. Se recomienda impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones que permitan disminuir los niveles de fondo de O<sub>3</sub> dominados en gran parte por las actividades continentales (Asia, EEUU, Europa) y el tráfico marítimo internacional. Impulsar la designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones NECA puede ayudar de forma muy relevante a reducir los niveles de O<sub>3</sub> en el levante español.
- Los distintos países de la Unión Europea están diseñando e implantando planes de reducción de emisiones. Es recomendable realizar un estudio del impacto potencial de los distintos planes planificados por los países europeos (especialmente países vecinos de España) sobre el O<sub>3</sub> en España para identificar sinergias y cuantificar mejor el alcance en las reducciones de O<sub>3</sub> esperadas en un futuro.
- No obstante, para los episodios concretos que causan la superación del valor objetivo de MD8h de protección a la salud, la contribución local/nacional es mayor que para las medias de junio a agosto, sobre todo en las regiones de tipo R3 y R4 identificadas en apartados anteriores (Madrid, norte de Barcelona, Guadalquivir, interior de la Comunidad Valenciana, entre otras).
- Las mayores reducciones de O<sub>3</sub> se han asociado a las medidas planificadas sobre el tráfico rodado. Es básico alcanzar las reducciones planificadas en este sector en el Marco del PNIEC y PNCCA (reducción del tráfico en -60%), para obtener así un impacto importante en los niveles de O<sub>3</sub>. Se recomienda seguir impulsando la transición tecnológica en este sector y respaldar el despliegue de medidas para reducir la actividad del mismo (p. ej. implantación de zonas de bajas emisiones).
- En regiones caracterizadas por emisiones elevadas de NO<sub>x</sub>, específicamente en grandes ciudades y zonas industriales, la reducción de las mismas implica una disminución de la titración de O<sub>3</sub> y por tanto puede darse un aumento en las concentraciones de O<sub>3</sub> en función de su localización. Este aumento ocurre en ciudades costeras y es especialmente visible en Barcelona. Se recomienda diseñar medidas adicionales para compensar este efecto, como reducir especialmente las emisiones de los COVs identificados como mayores contribuidores al PMFO para compensar el efecto de la menor titración. Sin embargo, se requiere una cuantificación del efecto mediante herramientas de modelización, para estimar el impacto que supondrían estas medidas.
- Para el sector de transporte marítimo, además de la implantación de NECAs, se recomienda también medidas de electrificación portuaria para reducir las emisiones de los motores de buques.

#### • 6.4. Limitaciones

Los resultados y conclusiones obtenidos en el presente estudio de modelización tienen asociados una serie de incertidumbres y limitaciones que se detallan a continuación:

- Las emisiones de precursores NO<sub>x</sub> y COVs utilizadas para modelizar el escenario base tienen asociadas las siguientes limitaciones e incertidumbres:
  - Actualmente no se consideran las emisiones especiadas derivadas de actividades que potencialmente contribuyen al O<sub>3</sub> en España, incluyendo la quema de biomasa agrícola y forestal, las emisiones fugitivas originadas durante el repostaje de vehículos y las emisiones de proceso generadas durante la producción de productos de química orgánica (p. ej. polipropileno, estireno).
  - Las incertidumbres asociadas a las emisiones de COVs totales, y específicamente a las procedentes del uso doméstico de solventes son altas. Éstas han sido cuantificadas por el MITECO en un  $\pm 52\%$  y  $\pm 67\%$ , respectivamente.
  - La incertidumbre en la especiación de emisiones de COVs también es alta, puesto que el modelo HERMESv3, debido a la falta de datos, trabaja con perfiles de especiación químicos mayoritariamente obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EEUU, que probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.
  - En cada edición del Inventario Nacional de Emisiones se reestiman las emisiones de toda la serie temporal, de acuerdo con las metodologías de estimación más actualizadas, por lo que los datos de un año pueden variar, según se tomen de una edición u otra. A modo de ejemplo, las emisiones del año 2019 sufrieron un aumento de más de un 30 % entre las ediciones 2021 y 2022 del inventario de emisiones nacional debido a mejoras en la metodología de cálculo.
- Estas incertidumbres pueden conllevar una subestimación de las concentraciones simuladas de NO<sub>2</sub> y COVs (así como de la reactividad de éstos últimos), de la modelización de los regímenes químicos de formación de O<sub>3</sub> y, consecuentemente, de la respuesta de los modelos a los cambios de emisiones propuestos en los distintos escenarios.
- Aparte de las incertidumbres asociadas a las emisiones, existen también incertidumbres en la meteorología y los mecanismos químicos considerados en los modelos de calidad del aire:
  - La meteorología simulada por los modelos de meso-escala, como los empleados en este trabajo, tienden a presentar mayores errores en zonas de topografía compleja y cerca de la línea de costa. Aunque éstos se reducen trabajando con resoluciones elevadas, siguen representando una dificultad para reproducir de forma precisa los vientos y circulaciones de carácter regional y/o local.
  - El mecanismo químico de los modelos de calidad del aire es una componente clave para resolver la formación de un contaminante secundario como es el O<sub>3</sub>. Debido a su elevado coste computacional, se emplean mecanismos de complejidad intermedia, como el empleado en estos trabajos, que simplifican la compleja química asociada a los COVs. Esta simplificación introduce incertidumbres en la respuesta de los modelos a cambios en las emisiones de COVs.
- El escenario planificado modelizado no contempla el impacto derivado del incremento de emisiones de COVs que las proyecciones oficiales del MITECO señalan para los sectores de la producción y generación de energía eléctrica y de la industria manufacturera, y que se asocian a un incremento en el uso de biomasa. Esta limitación se asocia a la no disponibilidad de información clave, principalmente las ubicaciones de las futuras centrales térmicas de biomasa.

- En todos los escenarios modelados, la reducción total de emisiones de NO<sub>x</sub> es significativamente superior a las reducciones de COVs. Esto se debe principalmente a la elevada reducción de NO<sub>x</sub> esperada del sector del tráfico rodado en el EP (-60 %). El presente estudio no analiza el impacto en los niveles de O<sub>3</sub> de un supuesto escenario donde las reducciones de COVs sean del mismo rango o superiores a las de NO<sub>x</sub>.
- En los escenarios específicos planteados en este trabajo, sólo se han modificado las emisiones antropogénicas, pero no se ha cuantificado el rol que tienen las emisiones biogénicas de COVs y NO<sub>x</sub> procedentes de ecosistemas y suelos, respectivamente. En el caso de los COVs biogénicos, es importante destacar que su contribución al total de COVs se sitúa en torno al 90 % durante julio de 2019, y que más del 70 % de estas emisiones corresponden a isoprenos y monoterpenos, que tienen un potencial de formación de O<sub>3</sub> elevado. En el caso de las emisiones de NO<sub>x</sub> procedentes de suelos, y que en parte se derivan del uso de fertilizantes, su contribución al total de NO<sub>x</sub> es bastante inferior (5 % en el total y 14 % en zonas rurales). Sin embargo, estudios recientes han señalado que la presencia de emisiones de NO<sub>x</sub> de suelo puede reducir significativamente la sensibilidad del O<sub>3</sub> a cambios en las emisiones antropogénicas, generando así un efecto de penalización.
- El impacto de condiciones meteorológicas más cálidas se ha abordado de forma simplificada en este estudio. Debido a la complejidad en diseñar un caso de modelización donde solo se perturbe la temperatura en el modelo, los resultados presentados han analizado el impacto en usar dos meteorologías de años distintos (2019 frente a 2015). Cuantificar el efecto del aumento de temperaturas con el cambio climático requeriría un estudio específico complejo que excede el alcance de los trabajos previstos.
- La cuantificación del impacto de los distintos escenarios de emisión a los niveles de O<sub>3</sub> en España se han centrado exclusivamente en el mes de julio (periodo con las concentraciones de O<sub>3</sub> más elevadas). La limitada extensión del periodo de estudio, que viene determinada por el gran número de escenarios que se han tenido que modelizar, no permite cuantificar adecuadamente el impacto de las medidas planteadas sobre las métricas que marca la Directiva Europea 2008/50/CE relativa a la calidad del aire.
- El trabajo de contribución de fuentes se ha limitado a cuantificar las contribuciones nacionales y transfronterizas sobre España sin profundizar en contribuciones entre CCAA o por sectores de emisión.

## 7. RECOMENDACIONES PRELIMINARES DE ACTUACIÓN

### 7.1. Diagnóstico y tendencias de la contaminación por O<sub>3</sub> en España

7.1.1. Se recomienda aplicar medidas de reducción de precursores de O<sub>3</sub> con especial énfasis en las zonas con mayor frecuencia e intensidad de incumplimiento normativo de los parámetros de O<sub>3</sub> referidos a la protección de la salud, que están situadas principalmente en Madrid y alrededores de Madrid, Andalucía, norte de Barcelona, Comunidad Valenciana y Extremadura. Las zonas de incumplimiento se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones de vigilancia de la calidad del aire de fondo regional, y en estaciones urbanas sólo en el interior del Valle del Guadalquivir y en/alrededor de Madrid. Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de O<sub>3</sub> se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas), norte de Barcelona, y localmente en unas pocas estaciones de la zona industrial de Puertollano, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de O<sub>3</sub> en estas zonas. Las superaciones del objetivo para la protección de los bosques y vegetación en general siguen un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente en todo el país.

7.1.2. En la mayoría de las estaciones de este estudio no se registran tendencias estadísticamente significativas de las concentraciones de O<sub>3</sub> en 2008-2019, independientemente de la métrica de O<sub>3</sub> considerada. Sin embargo, para algunas de las zonas de *hotspots* citadas en el punto anterior se han detectado tendencias a incrementar O<sub>3</sub>. Destacan entre estas, la Cuenca de Madrid (tendencias crecientes de O<sub>3</sub> para todas las métricas y en muchos casos con las mayores tasas de incremento), la Comunidad Valenciana (patrón de variación mixto, en el que las medias anuales y las de abril-septiembre aumentaron en general, SOMO35 y superaciones del EU120 aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y el 4º mayor MD8h disminuyó en el interior y aumentó en las ciudades). Por el contrario, Sevilla registró tendencias decrecientes generalizadas en todas las métricas de O<sub>3</sub> a lo largo de 2008-2019. Estas tendencias diferenciadas de O<sub>3</sub> en las regiones con mayor grado de incumplimiento normativo de los niveles de O<sub>3</sub> se atribuyen a las diferencias en los descensos de NOx en entornos generalmente con regímenes COV-limitados, típicos de las zonas urbanas, (donde disminuciones de NOx, pueden conllevar aumentos de O<sub>3</sub>). Por tanto, en las zonas urbanas con tendencias crecientes de O<sub>3</sub>, se recomiendan especialmente las medidas de reducción de COVs con alta capacidad de formación de O<sub>3</sub>.

7.1.3. Los periodos primavera-verano (temporada de O<sub>3</sub>) en 2020 y 2021 registraron niveles de O<sub>3</sub> relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también en zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos) probablemente debido a la reducción de las emisiones de precursores del tráfico rodado (sobre un 20 y 10% en 2020 y 2021, respecto a 2019), y del tráfico aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris). De hecho, tanto en 2020 como en 2021, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el valor guía de la OMS, por primera vez desde que se mide O<sub>3</sub>, no se superó el Valor Objetivo de Protección a la Salud de la Directiva, lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O<sub>3</sub> para cumplir con los valores legislados. Se recomienda pues, aplicar medidas de reducción de precursores, además del tráfico e industria-generación eléctrica, sobre tráfico aéreo y marítimo.

## 7.2. Fenomenología de episodios de contaminación

7.2.1. En base a los resultados del estudio de la fenomenología de los episodios de O<sub>3</sub>, se propone una clasificación en regiones tipo a partir de la intensidad de los episodios de contaminación por O<sub>3</sub> en España en vista a la necesidad de implementar medidas y políticas para su reducción. Esta clasificación separa las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por O<sub>3</sub>.

- R1 comprende las regiones insulares y las del Norte y Noroeste de la Península, que reciben principalmente contribuciones externas de O<sub>3</sub> procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas. La Rioja, Galicia, Asturias, Canarias y Cantabria.
- R2 incluye algunas zonas del Noreste, y del interior, que, además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O<sub>3</sub>. La mayor parte de CLM, Extremadura, País Vasco, Baleares, Aragón, Navarra y Murcia.
- Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de O<sub>3</sub>, es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana.
- Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de O<sub>3</sub> agudos.

Se recomienda tener en cuenta esta regionalización del territorio a la hora de desarrollar políticas de reducción de precursores.

7.2.2. Además, en este informe se presentan los modelos conceptuales de los episodios de contaminación en las cuencas de Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-interior, Valle del Guadalquivir, Castilla y León y País Vasco, mostrando los factores críticos que los causan y que hay que tener en cuenta a la hora de aplicar medidas de reducción de precursores.

## 7.3. COVs de especial interés para su reducción por su alto PMFO

Se recomienda evaluar la aplicación de de reducción sobre los COVs con mayor contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en las diferentes cuencas y/o CCAA. Ello es especialmente relevante en zonas donde incrementa el O<sub>3</sub> por una reducción de la titración por NO debido a la bajada de niveles de NO<sub>x</sub>, o por estar la formación de O<sub>3</sub> limitada por los COVs. Sin embargo el efecto cuantitativo para cada caso debe evaluarse mediante técnicas de modelización. A continuación, se listan los COVs con un aporte >2% al PMFO, estimado cruzando datos de medidas de campo de COVs en aire ambiente y de inventarios de emisión, en cada zona de interés.

7.3.1. Cuenca de Madrid: Isómeros o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etiltolueno, acetato de etilo, propeno, 1,3,5 trimetilbenceno. Es de destacar, además, que algunos COVs biogénicos en la Cuenca de Madrid aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas, especialmente en el sector noreste (El Atazar).

7.3.2. Cuenca Barcelona-Vic/Catalunya: Propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3, butadieno, 1,3,5 trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4, trimetilbenceno, propilbenceno, 1,2,3, trimetilbenceno. Además, butanal, heptanal, nonanal, hexanal, también aportan una parte

importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.

7.3.3. Castellón-Interior/Comunidad Valenciana: Tolueno, o,m,p xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3, trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4, trimetilbenceno, ciclopentano, metil-isobutil-cetona, propeno, propilbenceno, 1,3 butadieno. Además, butanal y heptanal, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que algunos COVs biogénicos en la Cuenca de Castellón-Interior aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas.

7.3.4. Valle del Guadalquivir/Andalucía: Eteno, etanol, propeno, o,m,p xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4 trimetilbenceno, , etiltolueno, butano, baicetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3 trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno, estireno.

7.3.5. Castilla y León: Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p xileno, etilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, estireno, propeno, biacetil/2,3-butanediona, etiltolueno, dodecano, acetaldehído, 2-fenil-isopropanol, hexano, ciclopentano y metil vinil cetona. Además, butanal, hexanal, heptanal, metilglioxal, nonanal y glioxal también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.

7.3.6. Los COVs que aparecen con altas contribuciones de PMFO en todas o muchas de las CCAA/cuencas anteriores son: o,m,p xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3, trimetilben., 1,3,5 trimetilben., 1,2,4 trimetilben., etiltolueno y propilbenceno.

Los tres principales sectores SNAP de cada uno de los COVs listados se reflejan en diferentes tablas del informe.

7.3.7. El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20% del PMFO total en España. El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. El uso de productos en aerosol o con bajo contenido de solventes podría reducir las emisiones generales de los COVs específicos en un 40-65%. Además, la sustitución de los xilenos en el uso de solventes conduciría en un principio a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de solventes. Así la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios.

7.3.8. La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6%). Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular, esta actividad quedaba totalmente prohibida, pero la enmienda posterior del artículo 3 (eliminando “con carácter general, no está permitida la quema de residuos vegetales generados en el entorno agrario y silvícola...”) permite otra vez este tipo de actividad, con el

consiguiente efecto negativo para los niveles de PM y precursores de O<sub>3</sub>. Por lo tanto, una recomendación importante es prohibir dichas actividades en la estación de O<sub>3</sub>, o al menos durante los episodios.

7.3.9. El uso doméstico de solventes es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (es decir, productos cosméticos, domésticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden ser productos en aerosol o no. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en aerosol ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. Reemplazar el propulsor de GLP con un propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVs entre -30 y -52%.

7.3.10. Las operaciones de gestión de estiércol tienen una contribución significativa al PMFO total. Algunas medidas, que ya están definidas en EMEP (2019), pueden ser el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, y el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVs.

7.3.11. Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña la producción de polipropileno (13% de contribución al total de PMFO) o la extracción de grasas y aceites (9%) en Extremadura. Las reducciones en estos sectores pasan por la aplicación de tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y métodos modernos de reducción disponibles. Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de solventes, combinar solventes verdes con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.

7.3.12. El análisis de contribución por especies y fuentes de emisión se realiza a nivel nacional y por comunidades autónomas. Un análisis a un nivel espacial más detallado (e.j. Valle del Guadalquivir, ciudades grandes españolas) podría permitir identificar otras fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios, como por ejemplo la industria petroquímica de Huelva o las emisiones fugitivas que ocurren durante el repostaje de vehículos en gasolineras.

7.3.13. Con respecto a las proyecciones para 2030, el aumento esperado en las emisiones de COVs de la combustión de biomasa en las centrales eléctricas se espera que tenga un elevado impacto en el PMFO, por lo que se recomienda que: (I) se exija la implantación de las mejores tecnologías disponibles acompañadas de un riguroso plan de control de su eficacia, para garantizar unas mínimas emisiones de COVs, o (II) en los estudios de evaluación de impacto ambiental (EIA) de estas plantas se incluya específicamente un estudio vinculante de su posible impacto sobre los niveles de O<sub>3</sub>.

7.3.14. Por otra parte, el sector del transporte muestra una tendencia creciente de las emisiones de COVs procedentes de ciclomotores y motocicletas a gasolina, principalmente en entornos urbanos. La promoción y consolidación de modelos de movilidad eléctrica que ya han empezado a establecerse en algunas ciudades como Barcelona (e.j. Motosharing) puede ayudar a reducir las emisiones de este sector.

#### **7.4. Recomendaciones sobre medidas y políticas a aplicar**

7.4.1. Como media a las MD8h de junio a agosto, los niveles de O<sub>3</sub> en la España peninsular presentan una contribución transfronteriza importante, tanto de origen europeo como hemisférico. Se recomienda impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones que permitan disminuir los niveles de fondo de O<sub>3</sub> dominados en gran parte por las actividades continentales (Asia, EEUU, Europa) y el tráfico marítimo internacional. Impulsar la designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones NECA puede ayudar de forma muy relevante a reducir los niveles de O<sub>3</sub> en el levante español.

7.4.2. Los distintos países de la Unión Europea están diseñando e implantando planes de reducción de emisiones. Tanto el impacto de los planes de otros países europeos (especialmente países vecinos) en el O<sub>3</sub> de España como el impacto de las reducciones de emisiones en España en otros países de su entorno son inciertos y requeriría una colaboración entre países para cuantificar mejor su alcance.

7.4.3. No obstante, para los episodios concretos que causan la superación del valor objetivo de MD8h de protección a la salud, la contribución local/nacional es mayor que para las medias junio a agosto, sobretodo en las regiones de tipo R3 y R4 identificadas en apartados anteriores (Madrid, norte de Barcelona, Guadalquivir, interior de la Comunidad Valenciana, entre otras). Las mayores reducciones de O<sub>3</sub> se han asociado a las medidas planificadas sobre el tráfico rodado.

7.4.4. Es básico asegurar el cumplimiento de las reducciones planificadas en este sector en el Marco del PNIEC y PNCCA (reducción del tráfico en -60%), para obtener así un impacto importante en los niveles de O<sub>3</sub>. Se recomienda seguir impulsando la transición tecnológica en este sector y respaldar el despliegue de medidas para reducir la actividad del mismo (p. ej., implantación de zonas de bajas emisiones).

7.4.5. En regiones caracterizadas por emisiones elevadas de NO<sub>x</sub>, específicamente en grandes ciudades y zonas industriales, la reducción de las mismas implica una disminución de la titración de O<sub>3</sub> y por tanto puede darse un aumento en las concentraciones de O<sub>3</sub> en función de su localización. Además, este aumento de O<sub>3</sub> puede estar también causado por reducir NO<sub>x</sub> en un entorno de formación de O<sub>3</sub> limitado por los COVs. Se recomienda diseñar medidas adicionales para compensar este efecto, como puede ser reducir los COVs con mayor PMFO.

7.4.6. Siguiendo al tráfico rodado, es el tráfico marítimo el sector con mayor impacto en la generación de O<sub>3</sub>. Además de la NECA se recomienda aplicar medidas de electrificación en zonas portuarias.

7.4.7. Las medidas del PNCCA sobre la reducción de COVs del uso de solventes e industrias son ya muy ambiciosas, pero se recomienda realizar estudios de sensibilidad cuando se hayan reducido bastante las incertidumbres sobre los inventarios de emisión y la reactividad de COVs, así como del régimen de sensibilidad que depende de la ratio NO<sub>x</sub>/COVs.

## 7.5. Otras recomendaciones

7.5.1. Dado que los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> suelen producirse en junio-agosto, se podrían aplicar medidas de reducción de precursores (NO<sub>x</sub> y COVs) en este periodo. Por ejemplo, exigir un mayor control de la eficiencia de los sistemas de depuración de NO<sub>x</sub> y COVs de focos industriales o de generación eléctrica, o incluso restringir el tráfico durante este periodo.

7.5.2. Los absorbedores de COVs en surtidores de suministro de combustibles para vehículos son obligatorios desde 31/12/2018 (Directiva 2009/126/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de diciembre; Real Decreto 455/2012, de 5 de marzo, por el que se establecen las medidas destinadas a reducir la cantidad de vapores de gasolina emitidos a la atmósfera durante el repostaje de los vehículos de motor en las estaciones de servicio) para estaciones suministradoras nuevas de más de 500 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>, o de más de 100 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> debajo o muy próximas a zonas habitadas o con posibilidad de exposición ocupacional. Para instalaciones ya existentes se exige la aplicación de estos controles en aquellas que alcancen más de 3000 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>. Se recomienda hacer obligatoria la aplicación de absorbedores de COVs en todas las instalaciones de suministro de combustible vehicular. Por tanto, se recomienda: (I) reducir estos valores, y (II) exigir la aplicación de absorbedores. Además, se aconseja fortalecer las inspecciones sobre el cumplimiento de la normativa actual. En este sentido, se recomienda al MITECO que solicite a SEPRONA una campaña de inspección en gasolineras al respecto, tal como se ha hecho para la limitación de COVs en determinadas pinturas y barnices para la renovación del acabado de vehículos.

7.5.3. Finalmente se recomienda también (I) mejorar y actualizar el conocimiento sobre los perfiles y factores de emisión de COVs de los sectores clave, y (II) para zonas con problemas de incumplimiento normativo revisar las emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs de grandes focos en base a mediciones de emisión en tiempo real.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Adame, J.A, Notario, A., Villanueva, F., Albaladejo, J.: Application of cluster analysis to surface ozone, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> daily patterns in an industrial area in Central-Southern Spain measured with a DOAS system. *Sci. Total Environ.* 429, 281-291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.032>, 2012
- Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M. M., Mantilla, E.: Transport of Tropospheric Ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain, *Journal of Applied Meteorology* 39, 4, 475-486, 2000
- Baldasano, J. M., Cremades, L., Soriano, C.: Circulation of Air Pollutants over the Barcelona Geographical Area in Summertime, in: *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, Environmental Research Program of the European Community, edited by: Angeletti, G. and Restelli, G., Air Pollution Research Report EUR 15609/1, 474-479, 1994
- Bockemeier, H.: Petrochemical solvents for the paint and coatings industry: alternatives to toluene and xylenes., 2020, <https://www.haltermann-carless.com/blog/petrochemical-l-solvents-paint-and-coatings-industry-alternatives-to-toluene-and-xylenes>.
- Bray, C.D., Strum, M., Simon, H., Riddick, L., Kosusko, M., Menetrez, M., Hays, M.D., Rao, V.: An assessment of important specie profiles in the EPA emissions modelling platform and current data gaps. *Atmos. Environ.* 207, 93-104, 2019
- Carter, W.P.L.: Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Assessment, 1, June 2000, 329 pp, 1999
- Carter, W.P.L.: Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, *Calif. Air Resour. Board Contract*, no. 2000, 07-339, 2009
- Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 44, 40, 5324-5335, 2010
- Castell, N., Mantilla, E., Millán, M. M.: Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain), *Environ. Monit. Assess.*, 136, 3-11, 2008
- CE: Directiva 2008/50/EC of 21 May 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. *Off. J. Eur. Union* 11.6.2008, L152/1. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, 2008
- De la Torre Pascual, E.: Modelización fotoquímica optimizada aplicada a la compresión de los episodios de ozono troposférico en el Atlántico-Sur Europeo. Tesis doctoral. <http://hdl.handle.net/10810/52821>, 2021
- Derwent, R., Jenkin, M., Passant, N., Pilling, M.: Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environmental Science & Policy*, 10(5):445-453, 2007
- Diéguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, *CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment*, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009a

- Diéguez, J.J., Millán, M., Borrás, E., Mantilla, E., Palau, J.L., Vázquez M., Vera T.: Anexo III. Campaña de medidas experimentales en el Entorno de Puertollano (junio-2008). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España. Fundación CEAM., 2009b
- Diéguez J.J., Calatayud V., Mantilla E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014
- EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 2.d.3.d coating applications. [accessed: 08.06.2022].
- EEA: Air quality in Europe—2020 report, European Environment Agency. EEA Report, No 09/2020 (ISSN 1977-8449), 160 pp. doi:10.2800/786656, 2020
- EEA: Europe's air quality status 2021- update, European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021/air-quality-status-briefing-2021>, 2021a
- EEA: Status report of air quality in Europe for year 2020, using validated and up-to-date data. Eionet Report – ETC/ATNI 2021/8, 39 pp., 2020. ISBN 978-82-93752-31-8. <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-8-2021-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2020-using-validated-and-up-to-date-data>, 2021b
- Eisele F.L., Mount G.H., Tanner D., Jefferson A., Shetter R., Harder J.W., Williams E.J.: Understanding the production and interconversion of the hydroxyl radical during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment. *Journal Geophysical Research*, 102, D5, 6457-6465, <https://doi.org/10.1029/96JD02207>, 1997
- EMEP: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 3.b manure management. <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019/part-b-sectoral-guidance-chapters/4-agriculture/3-b-manure-management>.
- Fischer A., Ljungström E., Langer S.: Ozone removal by occupants in a classroom. *Atmos. Environ.*, 81, 11-17, 2013
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmos. Environ.*, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.: 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, 8, 1349-1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2), 2002
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 6, 1469-1484. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1469-2006>, 2006a

- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., García, J.A., Millán M.M.: North African soil dust and European pollution transport to America during the warm season: Hidden links shown by a passive tracer simulation, *J. Geophys. Res.*, 111, D10109, doi:10.1029/2005JD005941, 2006b
- Gaudel, A, et al. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elem Sci Anth*, 6: 39. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.291>, 2018
- Guerova, G. and Jones, N.: A global model study of ozone distributions during the August 2003 heat wave in Europe, *Environ. Chem.*, 4, 285–292, 2007.
- Gonçalves, M., Jiménez-Guerrero, P., and Baldasano, J. M.: Contribution of atmospheric processes affecting the dynamics of air pollution in South-Western Europe during a typical summertime photochemical episode, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 849–864, <https://doi.org/10.5194/acp-9-849-2009>, 2009
- Guevara, M., Tena, C., Porquet, M., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C.: HERMESv3, a stand-alone multi-scale atmospheric emission modelling framework – Part 2: The bottom-up module, *Geosci. Model Dev.*, 13, 873–903, <https://doi.org/10.5194/gmd-13-873-2020>, 2020
- Guo, Y., Gasparrini, A., Armstrong, B. G., Tawatsupa, B., Tobias, A., Lavigne, E., de Sousa Zanotti Stagliorio Coelho, M., Pan, X., Kim, H., Hashizume, M., Honda, Y., Guo, Y.-L. L., Wu, Ch.-F., Zanobetti, A., Schwartz, J. D., Bell, M. L., Scortichini, M., Michelozzi, P., Punnasiri, K., Li, S., Tian, L., Osorio Garcia, S. D., Seposo, X., Overcenco, A., Zeka, A., Goodman, P., Dang, T. N., Dung, D. V., Mayvaneh, F., Saldiva, P. H. N., Williams, G., and Tong, S.: Temperature variability and mortality: a multi-country study, *Environ. Health Persp.*, 124, 1554–1559, 2016
- Huy, L. N., Kim Oanh, N. T.: Emission control for volatile organic compounds from gasoline stations and implication on ozone-forming potential. *Atmospheric Pollution Research*, 11, 6, :87–98, 2020.
- In 't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez, A.M., Escudero, M., Mantilla, E., Gangoiti, G., Pérez, C. Olid, M., Moreta, J.R., Hernández, J.L., Santamaría, J. Millán, M., Querol, X.: Understanding the local and remote source contributions to ambient O<sub>3</sub> during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Sci. Total Environ.* 777. 144579. [10.1016/j.scitotenv.2020.144579.](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144579), 2021
- Jacob, D. and Winner, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 51–63, 2009. Kalabokas et al., 2007
- Kalabokas, P. D., Volz-Thomas, A., Brioude, J., Thouret, V., Cammas, J.-P., and Repapis, C.: Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3783–3790, <https://doi.org/10.5194/acp-7-3783-2007>, 2007
- Kalabokas, P. D., Mihalopoulos, N., Ellul, R., Kleanthous, S., and Repapis, C.: An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 42, 7894–7906, 2008

- Kalabokas, P., Hjorth, J., Foret, G., Dufour, G., Eremenko, M., Siour, G., Cuesta, J., and Beekmann, M.: An investigation on the origin of regional springtime ozone episodes in the western Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3905–3928, <https://doi.org/10.5194/acp-17-3905-2017>, 2017
- Kumar, S., Prasad, S. R., Banerjee, R., Agarwal, D. K., Kulkarni, K. S., and Ramesh, K.: Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal*, 11, 1, 1–7, 2017
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Simon, H., Wells, B., Xu, X., Li, Z., Wang, T.: Responses of human health and vegetation exposure metrics to changes in ozone concentration distributions in the European Union, United States, and China. *Atmos. Environ.*, 152, 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.025>, 2017
- Lu, X., Ye, X., Zhou, M., Zhao, Y., Weng, H., Kong, H., Li, K., Gao, M., Zheng, B., Lin, J., Zhou, F., Zhang, Q., Wu, D., Zhang, L., Zhang, Y.: The underappreciated role of agricultural soil nitrogen oxide emissions in ozone pollution regulation in North China. *Nature Communications* 12, 1, 5021, 2041-1723, <https://www.nature.com/articles/s41467-021-25147-9>, 2021
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., 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, 11, 7445–7465. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019
- Massagué, J., Contreras, A., Campos, A., Alastuey, A., Querol, X.: 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Atmos. Environ.* 254, 22, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., Querol, X.: Contrasting 2008–2019 trends of tropospheric ozone hotspots in Spain. *J. Environ. Manag.*, submitted 2023.
- McLinden, C. A., Olsen, S. C., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J., Sundet, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., Artíñano, B.: Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmos. Environ.*, 30, 1909–1924, 1996
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *J. Geophys. Res.* 102, 8811–8823, 1997
- Millán, M.M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M.J., Alonso, L., Gangoiti, G., and Navazo, M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *J Applied Meteor.*, 39: 487–508, 2000

- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmo-spheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002
- Millán, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518, 206–224, 2014
- MITECO: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Informative inventory report. reporting to the European commission under directive (EU) 2016/2284, 2021.
- 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.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889-8973, 2015
- MPR: Ley 7/2022, de 8 de abril, de Residuos y Suelos Contaminados para Una Economía Circular. 2022
- Nourian, A., Abba, M. K., and G. Nasr, G.: Measurements and analysis of non-methane VOC (NMVOC) emissions from major domestic aerosol sprays at “source”. *Environ. Int.*, 146, 106152, 2021
- Oliveira, K., Guevara, M., Jorba, O., Querol, X., Alonso, M., Pérez-Illzarbe, J., Alonso, N., Pérez García-Pando, C.: A new nmvoc speciated inventory for a reactivity-based approach to support ozone control strategies in Spain. Available at SSRN 4249963, 2022
- Olson, J. R., Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Avery, M. A., Barrick, J. D. W., Sachse, G. W., Vay, S. A., Sandholm, S. T., Tan, D., Brune, W. H., Faloon, I. C., Heikes, B. G., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Blake, D. R.: Seasonal differences in the photochemistry of the South Pacific: A comparison of observations and model results from PEM-Tropics A and B, *J. Geophys. Res.*, 106, 32749–32766, 2001.
- OMS. WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution–REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 302 pp., [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1), 2013
- OMS. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, last access: 5 April 2022., 2021
- Otero, N., Sillmann, J., Schnell, J. L., Rust, H. W., and Butler, T.: Synoptic and meteorological drivers of extreme ozone concentrations over Europe, *Environ. Res. Lett.*, 11, 24005, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/2/024005>, 2016
- Passant, N. R. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. AEA Technology, 2002

- Pay, M. T., Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C.: Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5467–5494, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5467-2019>, 2019.
- Peeters, J., Vereecken, L., Fantechi, G.: The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of  $\alpha$ -pinene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5489-5504, 2001
- Plaza, J., Pujadas, M., Artíñano, B. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume, *JAPCA J. Air Waste Manag.*, 47, 766–774, 1997
- Querol X., Alastuey A., Orío A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Sci. Total Environ.*, 572, 379-389, 2016
- 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., Soler M. R., Alonso L., Millán M., Ahn, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in noreste Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2817-2838, 2017
- 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. March, N. Moreta, J. R. Revuelta, M. A. Salvador, P. Artíñano, B. García dos Santos, S. Anguas, M. Notario, A. Saiz-Lopez, A. Harrison, R. M. Ahn, K.H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 2017, 1–38, 2018
- Querol, X.; Massagué, J.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Gangoiti, G.; Mantilla, E.; Diéguez, J.J.; Escudero, M.; Monfort, E.; PérezGarcía-Pando, C., Petetin, H., Jorba, O., Vázquez, V., de la Rosa, J., Campos, A., Muñoz, M., Monge, S., Hervás, M., Javato, R., Cornide, M.J.: Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Sci. Total Environ.* 2021, 779,146380, 2021
- Rossignol, S., Rio, C., Ustache A., Fable, S., Nicolle, J., Mème, A., D’Anna, B., Nicolas, M., Leoz, E., Chiappini L.: The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: gas and particulate phase chemical characterization. *Atmos. Environ.* 75, 196-205, 2013
- Royal Society: Ground-level Ozone in the 21st Century: Future Trends, Impacts and Policy Implications. *Sci. Policy Rep.* 15/08. R. Soc., London, 2008
- Salvador, R., Calbó, J., Millán, M.M.: Horizontal grid selection and its influence on mesoscale model simulations. *J. Appl. Meteor.*, 38, 1311-1329, 1999
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García M.A., Pérez, I.A.: Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmos. Environ.*, 41, 1302–1314, 2007

- Sicard, P., De Marco, A., Agathokleous, E., Feng, Z., Xu, X., Paoletti, E., Diéguez Rodríguez, J.J., Calatayud, V., 2020. Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 735, 139542., 2020
- Soriano, C., Baldasano, J. M., Buttler, W. T., Moore, K.: Circulatory patterns of air pollutants within the Barcelona air basin in a summertime situation: lidar and numerical approaches, *Bound. Lay. Meteorol.*, 98, 33–55, 2001
- 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.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006
- Theloke, J., Friedrich, R., Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. *Atmos. Environ.*, 41, 19, 4148-4160, 2007
- Toll, I., Baldasano, J. M.: Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions, *Atmos. Environ.*, 34, 3069–3084, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00498-7), 2000
- US-EPA: Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, 2006
- Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., García, J. A., Iza, J., Millán, M. M.: Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France - An inter-regional transport analysis. *Atmos. Environ.*, 45, 8, 1591–1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>, 2011
- Valverde V., Pay M.T., Baldasano J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula, *Sci. Total Environ.*, 543, 670–682, 2016
- Van Geffen, J., Eskes, H.J., Boersma, K.F., Maasackers, J.D., Veefkind, J.P., TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO<sub>2</sub> data products. Royal Netherlands Meteorological Institute, #S5P-KNMI-L2-0005-RP, Issue 1.4.0, 2019
- Vautard, R., Beekmann, M., Desplat, J., Hodzic, A., and Morel, S.: Air quality in Europe during the summer of 2003 as a prototype of air quality in a warmer climate, *CR Geosci.*, 339, 747–763, <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.003>, 2007
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J.F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. and Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012

- Venecek, M.A., Carter, W.P.L., Kleeman, M.J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 68, 12, 1301–1316, 2018
- Wang, Ch., Waring, M.S.: Secondary organic aerosol formation initiated from reactions between ozone and surface-sorbed squalene. *Atmos. Environ.* 2014, 84 , 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.009>, 2014
- Weschler, C.J., Shields, H.C.: Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos. Environ.*, 33, 2301-2312, 1999
- Weschler, C.J.: Chemistry in indoor environments: 20 years of research. *Indoor Air* 21, 3, 205-218. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00713.x>, 2011
- Wu, R., Pan, S., Li, Y., Wang, L.: Atmospheric Oxidation Mechanism of Toluene. *J. Phys. Chem. A* 118, 25, 4533-4547. <https://doi.org/10.1021/jp500077f>, 2014
- 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., and Zeng, G.: 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>, 2013
- Zhao, Y., Zhang, K., Xu, X., Shen, H., Zhu, X., Zhang, Y., Hu, Y., Shen, G.: Substantial changes in nitrogen dioxide and ozone after excluding meteorological impacts during the COVID-19 outbreak in mainland China. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 402–408, 2020

## 9. LISTADO DE ANEXOS ADJUNTOS EN FORMATO ELECTRÓNICO

Se adjuntan como anexos al siguiente informe, de forma digital los siguientes informes:

- INFORME A1.1: VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA 2008-2019, y 2020-2021.
- INFORME A1.2: VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE O<sub>3</sub> DURANTE EL PERÍODO DE CONFINAMIENTO POR LA PANDEMIA COVID-19.
- INFORME A2.1: INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LAS CONCENTRACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) OBTENIDOS EN CAMPAÑAS DE JULIO DE 2019, 2020 Y 2021.
- INFORME A2.2: POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE OZONO DE COVs EN BASE A LOS CÁLCULOS REALIZADOS A PARTIR DEL INVENTARIO DE EMISIÓN.
- INFORME A2.3: COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ESPECIAL INTERÉS PARA SU REDUCCIÓN EN BASE A LOS ESTUDIOS DEL PLAN NACIONAL DE OZONO.
- INFORME A3: INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LOS EPISODIOS DE OZONO EN CUENCAS ATMOSFÉRICAS SELECCIONADAS.
  - INFORME A3.1: EPISODIOS DE OZONO EN EL VALLE DEL GUADALQUIVIR.
  - INFORME A3.2: EPISODIOS DE OZONO EN CASTILLA Y LEÓN.
  - INFORME A3.3: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA DE MADRID.
  - INFORME A3.4: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA DE PUERTOLLANO.
  - INFORME A3.5: EPISODIOS DE OZONO EN EL PAÍS VASCO.
  - INFORME A3.6: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA BARCELONA-VIC.
  - INFORME A3.7: EPISODIOS DE OZONO EN LA COMUNIDAD VALENCIANA.
- INFORME A4: INFORME SOBRE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES A O<sub>3</sub> Y ESTUDIO DE SENSIBILIDAD A ESCENARIOS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES DE PRECURSORES.