



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Documentos guía para mediciones y modelización
de nuevos contaminantes en calidad del aire:

Compuestos orgánicos volátiles



Autores: Thérèse Salameh (IMT N Europe) con la colaboración de Xiansheng Liu y Xavier Querol (CSIC)

Revisado por: Katriina Kyllönen (FMI), Jean-Philippe Putaud (JRC), Heidi Hellén (FMI), Elli Suhonen (FMI)

Traducción al español: Inés González-de Castro (CSIC)



Imagen de portada creada con IA mediante RECRAFT

Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas (RI-URBANS)

RI-URBANS (<http://www.RIURBANS.eu>) cuenta con el apoyo de la Comisión Europea en el marco del Programa Marco de Investigación e Innovación Horizonte 2020. H2020-GD-2020. Número de Acuerdo de Subvención: 10103624



Índice

ABREVIATURAS	I
ELEMENTOS Y ESPECIES QUÍMICAS	II
1. PREÁMBULO.....	1
2. DEFINICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	2
3. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y CONTROL DE CALIDAD	4
3.1 MÉTODOS DE REFERENCIA	9
3.2 OTRAS DIRECTRICES PERTINENTES EXISTENTES.....	11
3.2.1 <i>Mediciones en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados</i>	12
3.2.1.1 Muestreo	12
3.2.1.2 Análisis	13
3.2.1.3 Calibración.....	13
3.2.1.4 Cálculo de incertidumbre	14
3.2.2 <i>Mediciones en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados mediante PTR-MS</i>	14
3.2.3 <i>Mediciones en laboratorio de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados</i>	16
3.2.4 <i>Mediciones en laboratorio de compuestos orgánicos volátiles oxigenados</i>	17
3.2.5 <i>Evaluación del rendimiento de los equipos</i>	18
4. EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	18
5. IMPACTOS ATMOSFÉRICOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	22
6. REVISIÓN PANEUROPEA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES URBANOS.....	24
7. RECOMENDACIONES SOBRE LAS MEDICIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	30
8. REFERENCIAS	32

Abreviaturas

ACTRIS	Infraestructura de investigación de Aerosoles, Nubes y Gases traza
ACTRIS – CiGas	Centro ACTRIS para mediciones in situ de gases traza reactivos
CCL	Laboratorio central de calibración
CEN	Comité Europeo de Normalización
CIMS	Espectrometría de masas por ionización química
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COVA	Compuestos orgánicos volátiles antropogénicos
COVB	Compuestos orgánicos volátiles biogénicos
COVH/COVNM	Compuestos orgánicos volátiles hidrogenados/hidrocarburos no metánicos
COVO/oxy-COV	Compuestos orgánicos volátiles oxigenados
EMEP	Programa Europeo de Vigilancia y Evaluación
EN	Norma europea
FID	Detector de ionización de llama
GAW	Programa de Vigilancia Atmosférica Mundial de la OMM
GC	Cromatografía de gases
GC/CC	Garantía de calidad y control de calidad
HPLC	Cromatografía líquida de alto rendimiento
ITEX	Extracción en tubo
MIR	Máxima reactividad incremental
MOFP	Máximo potencial de formación de O ₃
MS	Espectrometría de masas
MSD	Detector de espectrometría de masas
NDECA	Nueva Directiva Europea sobre la Calidad del Aire (2024/2881/EC)
NPL	<i>The National Physical Laboratory</i>
NTME	Microextracción con trampa de agujas
PID	Detector de fotoionización
PTR	Reacción de transferencia de protones
QMS	Espectrómetro de masas cuadrupolar
RI-URBANS	<i>Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas</i>
SBSE	Extracción por sorción con barra agitadora
SIFT	Tubo de flujo iónico seleccionado
SOA	Aerosoles orgánicos secundarios
SOAP	Potencial de formación de SOA
SOP	Procedimientos normalizados de trabajo
SPDE	Extracción dinámica en fase sólida
SPME	Microextracción en fase sólida
ss	Estadísticamente significativo
TD	Desorción térmica
ToF-MS	Espectrometría de masas por tiempo de vuelo
TR	Tráfico
UB	Fondo urbano
UV	Radiación ultravioleta
WMO	Organización Meteorológica Mundial

Elementos y especies químicas

Br	Bromo
CH₄	Metano
Cl⁻	Cloro
CF₃O⁻	Trifluorometóxido
CH₃COO⁻	Acetato
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
H₃O⁺	Ion hidronio
HCHO	Formaldehído
I⁻	Yodo
KI	Yoduro de potasio
NH₄⁺	Amonio
NO	Monóxido de nitrógeno
NO₂	Dióxido de nitrógeno
NO₃	Nitrato
NO_x	Óxidos de nitrógeno (NO+NO ₂)
O₂	Oxígeno molecular/dioxígeno
O₃	Ozono
OH	Radical hidroxilo
SF₆⁻	Hexafluoruro de azufre

1. PREÁMBULO

Este documento se ha traducido al español con el apoyo del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). El documento está vinculado con las necesidades de la Nueva Directiva Europea de Calidad del Aire (NDECA, 2024/2881). Ha sido preparado como parte del proyecto europeo *"Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial AreaS"* (RI-URBANS) que enlaza la experiencia en observación atmosférica de *"Aerosols, Clouds and Trace gases Research InfraStructure"* (ACTRIS) con las capacidades de observación de la calidad del aire urbano de las redes de vigilancia de la calidad del aire.

La NDECA subraya la importancia que tienen los nuevos contaminantes sobre la calidad del aire y el bienestar de los ciudadanos. Los principales objetivos de las mediciones de compuestos precursores del ozono (O_3) troposférico son (i) apoyar la comprensión de los procesos de formación del O_3 , ii) comprobar la eficacia de las estrategias de reducción de emisiones, iii) comprobar la coherencia de los inventarios de emisiones, y de dispersión de precursores, iv) analizar cualquier tendencia de los precursores del O_3 , así como v) la aplicación de modelos fotoquímicos, y ayudar a atribuir las fuentes de emisión a las concentraciones de contaminación observadas (Anexo VII, Sección 3, A.). También se menciona que los Estados Miembros pueden utilizar el método que consideren adecuado según el objeto de las mediciones, aunque preferentemente los métodos que están siendo normalizados por el Comité Europeo de Normalización (CEN), una vez que estén disponibles.

Para garantizar que la información recogida sobre la contaminación atmosférica sea suficientemente representativa y comparable en toda la Unión Europea, es importante que se utilicen técnicas de medición normalizadas y criterios comunes en cuanto al número y la ubicación de las estaciones de medición para la evaluación de la calidad del aire ambiente. El objetivo de este documento es facilitar la aplicación de las técnicas de medición de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM, COVs en este documento) dentro de las redes de vigilancia de la calidad del aire (RDVCAs), para lo que se proporciona un resumen actualizado de las metodologías relacionadas con el muestreo y análisis de COVs, de la síntesis científica reciente de las observaciones paneuropeas, y se ofrecen recomendaciones sobre las mediciones de COVs. Sin embargo, este documento no describe las técnicas de medición del metano (CH_4).

Esta es una guía RI-URBANS/ACTRIS para el protocolo / método específico que forma parte del entregable D46 (D6.1) de RI-URBANS, el cual, con el apoyo para la publicación de AXA *Research Fund*, conforma la difusión final D55 (D7.6). Cualquier diseminación de estos resultados debe indicar que el documento solo refleja las opiniones de los autores y que ni la Comisión Europea ni MITERD son responsables de ningún uso que se haga de la información que contiene.

Además, la contribución de fuentes de COVs se describe en otro documento guía ST11 de RI-URBANS, véase <https://riurbans.eu/project/#service-tools>.

2. DEFINICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Se entiende por compuesto orgánico volátil (COV) cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial¹ inferior o igual a 250°C medido a una presión estándar de 101,3 kPa, según la Directiva EU 1999/13/EC de 11 de marzo de 1999. Dado que la volatilidad² de un compuesto suele ser mayor cuando el punto de ebullición es más bajo, la volatilidad de los compuestos orgánicos suele clasificarse utilizando sus puntos de ebullición.

Los compuestos clasificados como COVs presentan una gran variedad de grupos funcionales y pueden clasificarse según determinadas características estructurales y reactivas, de acuerdo con la forma en que el carbono (C) se une a sí mismo o a otro elemento, por ejemplo, el C doblemente enlazado al oxígeno (O). Estas diferentes formas de enlace darán lugar a diferentes reactividades con los oxidantes ambientales (OH, NO₃, O₃). La Tabla 1 muestra las distintas familias de COVs en función de sus grupos funcionales.

¹ El punto de ebullición inicial es la temperatura más baja a la que el líquido empieza a hervir.

² La volatilidad viene indicada por la presión de vapor de una sustancia. Las sustancias con una presión de vapor más alta se vaporizarán más fácilmente a una temperatura determinada que las sustancias con una presión de vapor más baja.

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

Tabla 1. Familias químicas de COVs.

Familia	Fórmula molecular	Grupo funcional (R= Grupo alquilo)
Alcanos	C_nH_{2n+2}	-C-C-
Alquenos	C_nH_{2n}	-C=C-
Alquinos	C_nH_{2n-2}	-C≡C-
Halocarbonos	$C_nH_{2n+1}X$	-X: F, Cl, Br, I
Alcoholes	$C_nH_{2n+2}O$	-OH
Éteres	$C_nH_{2n+2}O$	R-O-R
Aldehídos	$C_nH_{2n}O$	R-CH(O)
Cetonas	$C_nH_{2n}O$	R-C(O)-R
Ácidos carboxílicos	$C_nH_{2n}O_2$	R-C(O)OH
Ésteres	$C_nH_{2n}O_2$	R-C(O)-OR
Aminas	$C_nH_{2n+1}NH_2$	- NH ₂
Nitrilos	$C_nH_{2n-1}N$	≡N

Normalmente, entre los compuestos más abundantes en el aire ambiente, y de los que se suele informar en las publicaciones científicas, se encuentran los hidrocarburos (COVHs), tales como alcanos (etano, propano y compuestos superiores), alquenos (etileno, propeno, etc.), aromáticos (benceno, etilbenceno, tolueno, aromáticos C₈- y C₉-, estireno), compuestos biogénicos (isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos), y COVs oxigenados (COVOs) como alcoholes (metanol, etanol, etc.), cetonas (acetona, metiletilcetona, etc.), aldehídos (formaldehído, acetaldehído, etc.), ácidos carboxílicos (fórmico, acético, etc.) y otras familias recogidas en la Tabla 1. En general, los terpenos son muy reactivos y su oxidación da lugar, entre otros productos, a la formación de COVOs de distintas volatilidades y estructuras químicas, con diferentes propiedades (reactividad, adhesividad, etc.). Los COVOs también desempeñan un papel activo en la cadena de reacciones químicas de la atmósfera y son precursores del O₃ fotoquímico y de los compuestos orgánicos secundarios (SOA, componente mayoritario del material particulado, PM, atmosférico), como todas las familias químicas de COVs. La *Global Atmosphere Watch* (GAW) de la Organización Meteorológica Mundial (WMO, por sus siglas en inglés) recomienda estos compuestos (COVOs, incluidos el formaldehído), y los terpenos, para su medición (GAW-WMO, 2017), lo cual es un reto debido a su reactividad, ya que interactúan con las superficies, dando lugar a posibles artefactos durante la fase de muestreo debido a los efectos de adsorción y desorción o a la ozonólisis de COVs insaturados en las líneas de muestreo.

La lista de COVs del Anexo VII de la NDECA 2024/2881 incluye 45 COVs de diferentes familias químicas, incluidos los COVHs no metánicos (en su mayoría antropogénicos), los COVOs y los terpenos (mayoritariamente biogénicos).

La NDECA menciona que la medición de los precursores del O₃ deberá incluir al menos los óxidos de nitrógeno (NO_x, monóxido de nitrógeno NO y dióxido de nitrógeno NO₂) y, cuando proceda, el CH₄ y los COVs. La selección de los COVs específicos a medir dependerá del objetivo de las mediciones, y podrá completarse con otros compuestos de interés.

3. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y CONTROL DE CALIDAD

La Figura 1 muestra las distintas técnicas que se han utilizado recientemente para medir COVs, como la espectrometría de masas de ionización química (CIMS, por sus siglas en inglés), la espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones (PTR-MS, por sus siglas en inglés), la espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionados (SIFT-MS, por sus siglas en inglés) y la CIMS a presión atmosférica (API-CIMS, por sus siglas en inglés), junto con la cromatografía asociada a distintos métodos de detección. Por un lado, una técnica basada en espectrometría de masas puede ofrecer una resolución temporal muy alta —del orden de segundos a minutos— en comparación con las técnicas de cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés), cuya resolución suele ser del orden de una hora. Sin embargo, estas técnicas están limitadas en cuanto al número de compuestos que pueden especiarse. Por el contrario, las técnicas de CG permiten una mejor especiación para un amplio número de compuestos, aunque con menor resolución temporal.

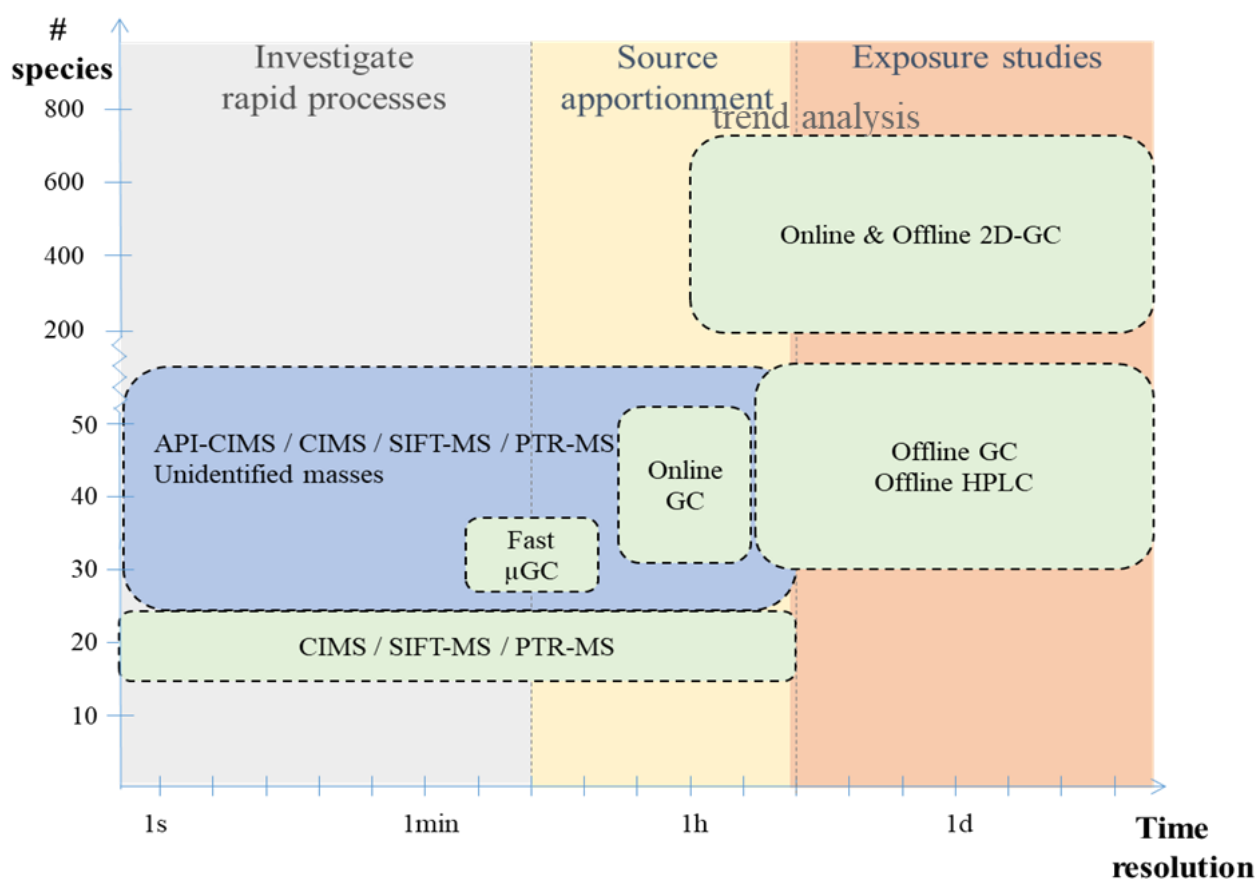


Figura 1. Diagrama esquemático de las distintas técnicas utilizadas habitualmente para medir los COVs en aire ambiente. Los resultados de cada técnica se representan en función del número de especies determinadas y de la resolución temporal de la medición. Los recuadros verdes corresponden a la identificación molecular e isomérica y los azules corresponden únicamente a la identificación molecular.

Estas técnicas deben elegirse en función de la aplicación específica. El uso de equipos en tiempo real con una alta resolución temporal es especialmente útil en estudios enfocados en procesos rápidos, como la emisión de contaminantes y sus posibles reacciones y/o transformaciones químicas. La GC en tiempo real y las metodologías en laboratorio (es decir, HPLC, muestreo en *canister* o tubo/análisis en laboratorio por GC) permiten la medición de un amplio espectro de compuestos, con resoluciones temporales que varían desde 1 hora hasta varios días, lo que resulta de especial interés para estudios de atribución de fuentes, análisis de tendencias o evaluaciones de exposición. En la Tabla 2 se resumen las características generales, las ventajas y algunos inconvenientes de las técnicas mencionadas.

La NDECA indica que los Estados Miembros pueden utilizar el método que consideren adecuado para el objeto de las mediciones, no obstante, una vez disponibles, se aplicarán métodos de referencia normalizados.

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

Tabla 2. Técnicas de medición de COVs (incluido el formaldehído), ventajas e inconvenientes, características generales y consideraciones (Salameh et al., 2022). Continúa en las páginas siguientes.

Técnicas de muestreo y análisis		Ventajas	Inconvenientes	Características generales y consideraciones
Muestreo en laboratorio	Muestreo por bombeo con tubos sorbentes	Amplia gama de diferentes familias de COV (capturados simultáneamente) con tubos o trampas multicapa empaquetados con adsorbentes con hasta cuatro adsorbentes diferentes, buenas propiedades de adsorción, tubos de sorbente reutilizables, analizados por GC-FID/MS	Posible inestabilidad de las partículas del adsorbente, posible degradación durante la preparación o con el tiempo, posibles pérdidas por adherencia o por formación de aerosoles y/o retrodifusión de los compuestos objetivo.	Al seleccionar un adsorbente o una combinación de adsorbentes adecuados, tener en cuenta: la resistencia del adsorbente, los artefactos, la hidrofobicidad, la inercia, la estabilidad térmica y la fragilidad, los tiempos de muestreo: pocas horas, los flujos de muestreo: 50-200 mL min ⁻¹
	Muestreo pasivo con material sorbente	Amplia gama de diferentes familias de COV (capturados simultáneamente) por difusión axial o radial en un muestreador que contiene normalmente un material sorbente (p. ej. carbopack X, Carbograph 5TD, Tenax TA), bajos costes de muestreo, analizados por GC-FID/MS	Índices de muestreo relativamente bajos y grandes incertidumbres; el muestreo de COV es específico del sorbente (no hay solución universal); posible influencia de la humedad y la temperatura; necesidad de escudos de protección; limitación de la eficacia de desorción (desorción de disolventes).	Al seleccionar un sorbente adecuado, tenga en cuenta: la tasa de muestreo del sorbente para el COV específico, los artefactos, la hidrofobicidad, la inercia, la estabilidad térmica y la fragilidad; periodos de muestreo de 1 día a 4 semanas.
	Técnicas miniaturizadas de muestreo del aire basadas en adsorbentes	Fácil manejo, tiempos de muestreo cortos, volúmenes de muestreo pequeños, consumo de disolventes orgánicos reducido o nulo, automatización de las operaciones analíticas y acoplamiento en línea con instrumentos analíticos (GC-MS, PTR-MS).	Inestabilidad de almacenamiento, posiblemente no cuantitativa	Técnicas: microextracción con trampa de aguja (NTME), extracción en tubo (ITEX), trampa de sorción, microextracción en fase sólida (fibra SPME, SPME Arrow, fibra SPME retraída), microextracción en película fina (TFME), extracción dinámica en fase sólida (SPDE) y extracción por sorción con barras agitadoras (SBSE).
	Muestreo por bombeo con cartucho de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)	Método robusto: Específico para compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas)	Posible contaminación durante la preparación, almacenamiento en oscuridad y a <4 °C, sesgos debidos al impacto	Tiempos de muestreo 1-24 h, caudal de muestreo 1-1.5 L/min Extracción de líquidos y análisis por HPLC/UV

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

Técnicas de muestreo y análisis		Ventajas	Inconvenientes	Características generales y consideraciones
			de RH sobre las cetonas y las interferencias de O ₃ ; el cartucho no puede reutilizarse.	
	Canisters	Muestreo de todo el aire, los recipientes llenos se analizan <i>in situ</i> o se transportan a un laboratorio y se analizan (GC-MS, GC-FID)	Posible contaminación (efectos memoria), pérdidas por adsorción de compuestos de mayor tamaño (>C ₇) o más funcionales durante el almacenamiento o el transporte, posibles interacciones con vapor de agua y oxidantes recogidos conjuntamente.	Tiempos de muestreo: muestras tomadas o muestras promediadas en el tiempo, de minutos a horas.
Técnicas en tiempo real	Cromatografía de Gases	Coste medio, alta sensibilidad, excelente reproducibilidad, gran poder de resolución (MS)	Resolución temporal más lenta (si se miden más de unas cuantas especies), dificultad para identificar compuestos más polares y adherentes a la superficie, la sensibilidad puede disminuir con el tiempo.	Tiempos de muestreo: 20-90 min, límites de detección: rango bajo de pmol/mol
	Espectrómetro de Masas de Reacción de Transferencia de Protones	Gases traza analizados poco después del muestreo, medición continua, ionización suave y fragmentación limitada, gran poder de resolución, alta sensibilidad, alta resolución temporal, potente para detectar COVos	Coste elevado, ciego a los alcanos, sin medidas selectivas de la mayoría de los alquenos y alcoholes, sin separación isomérica.	Ionización basada en la afinidad protónica (iones reactivos: H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁺), tiempos de muestreo: hasta cientos de milisegundos, límites de detección: rango bajo de pmol/mol
	Espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionados	Técnica de ionización suave (más suave que PTR-MS), análisis rápido de gases traza específicos en atmósfera contaminada y aliento exhalado.	Coste elevado, resolución de masa unitaria, menor sensibilidad que la PTR-MS, mayores pérdidas de iones reactivos que la PTR-MS.	Dilución con helio, iones reactivos: H ₃ O ⁺ , NO ⁺ , y O ₂ ⁺ , tiempos de muestreo: segundos, límites de detección: rango nmol/mol
	Espectrómetro de masas de ionización química	Gases traza analizados poco después del muestreo, medición continua, ionización suave y fragmentación limitada, gran poder de resolución, alta sensibilidad, alta resolución temporal, potente para detectar COVos	Coste elevado, sin separación isomérica, sin separación isobárica	Ionización basada en transferencia de carga o abstracción de hidruros (iones reactivos: Br ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , CF ₃ O ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SF ₆ ⁻)

Técnicas de muestreo y análisis		Ventajas	Inconvenientes	Características generales y consideraciones
	Microsensores	Tecnología de bajo coste	Escasa especificidad, escasa precisión, escasa sensibilidad, inestabilidad a largo plazo, posibles interferencias por el oxígeno atmosférico o la humedad, sólo para determinados COVs.	Diferentes tipos: óxidos metálicos, PID, electroquímicos

Técnicas de muestreo y análisis		Ventajas	Inconvenientes	Características generales y consideraciones
Formal dehído	Difusión con cartucho de DNPH	Bajos costes de muestreo	Posible contaminación durante la preparación, almacenamiento en oscuridad y a <4°C, sesgos debidos al impacto de la humedad en las cetonas e interferencias de O ₃ .	Tiempos de muestreo: 24-72 horas, límites de detección: 40 pmol/mol Extracción líquida y análisis por HPLC/UV
	Bombeado con cartucho DNPH	Bajos costes de muestreo	Posible contaminación durante la preparación, almacenamiento en oscuridad y a <4°C, sesgos debidos al impacto de la humedad en las cetonas e interferencias de O ₃ .	Tiempos de muestreo: 1-24 h, flujo de muestreo 1-1.5 L/min, límites de detección: 40 pmol/mol Extracción de líquidos y análisis por HPLC/UV
	Fluorescencia inducida por láser de fibra óptica	Medición continua, basada en un haz láser de absorción sintonizable en el rango 353-355 nm	Característica de absorción única, un detector	Tiempos de muestreo: Hz-seg, límites de detección: <50 pmol/mol
	Fluorescencia inducida por láser no resonante	Medición resuelta en el tiempo, múltiples características de absorción simultáneamente, dos detectores, mayor selectividad	Disminución de la sensibilidad	Tiempos de muestreo: 1 seg, límites de detección <130 pmol/mol a 1 seg, 60 pmol/mol a 10 seg
	Fluorimetría de Hantzsch	Método en tiempo real bien establecido, modos de medición de líquidos y gases disponibles	Los datos proporcionados representan una media móvil debido al bajo tiempo de respuesta del instrumento (~1.5 min en función del caudal de líquido); posible interferencia del metanodiol	Tiempos de muestreo: continuo (tiempo de adquisición de datos ≥ 1 seg), límites de detección: 50-80 pmol/mol
	Espectroscopia de absorción mejorada con cavidad de banda ancha incoherente	Basada en las propiedades de absorción del HCHO cerca del UV, ajuste espectral amplio	Posible escasa precisión en el rango UV debido a la atenuación y dispersión de la luz UV por el aire ambiente,	Tiempos de muestreo: 30 seg, límites de detección: 65 pmol/mol a 450 seg, 210 pmol/mol a 30 seg

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

Técnicas de muestreo y análisis		Ventajas	Inconvenientes	Características generales y consideraciones
			limitaciones en la disponibilidad de materiales potentes (LED, dispositivo de carga acoplada, espejos de cavidad) para el rango UV.	
	Espectroscopia de cavidad <i>ring-down</i>	Basada en la tasa temporal de adsorción, fotodetección continua rápida, fracciones de cantidad independientes de las fluctuaciones de intensidad del láser.	Láser de onda continua de frecuencia única, no sensible a los gases traza	Tiempos de muestreo: pocos segundos, límites de detección: 300 pmol/mol a 300 seg
	Fluorimetría de <i>Hantzsch</i> microfluídica (microF)	Medición continua casi en tiempo real. Basada en la reacción de <i>Hantzsch</i> y la detección fluorimétrica. Analizador portátil	Requiere recarga de reactivos o cambio de consumibles cada 3-4 días, tiempo de respuesta de 10-15 min. Actualización continua del sistema por parte del fabricante.	Tiempo de muestreo: continuo (frecuencia de adquisición 10 seg), Límites de detección: 1000 pmol/mol
	Espectroscopia de absorción directa con láser infrarrojo sintonizable	Mediciones directas de la absorción en la región infrarroja media, mayor sensibilidad	Coste elevado, puesta a punto del instrumento en función del uso	Tiempos de muestreo: 1 seg, límites de detección <100 pmol/mol, alto Caudal (12 L/min)

3.1 Métodos de referencia

Actualmente, sólo se dispone de métodos de referencia para la medición del benceno (C₆H₆). Las cinco normas europeas relacionadas con las mediciones de C₆H₆ publicadas por el Comité Europeo de Normalización (CEN/TC 264/WG12) son las siguientes:

- EN 14662-1:2024: «Calidad del aire ambiente - Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 1 Muestreo por bombeo seguido de desorción térmica y cromatografía de gases».
- EN 14662-2:2005: «Calidad del aire ambiente - Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 2: Muestreo por bombeo seguido de desorción con disolvente y cromatografía de gases».
- EN 14662-3:2015: «Aire ambiente - Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 3: Muestreo automatizado por bombeo con cromatografía de gases *in situ*».

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

- EN 14662-4:2005: «Calidad del aire ambiente - Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 4: Muestreo difusivo seguido de desorción térmica y cromatografía de gases».
- EN 14662-5:2005: «Calidad del aire ambiente Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 5: Muestreo difusivo seguido de desorción con disolvente y cromatografía de gases».

Las tres primeras normas europeas son métodos de referencia europeos, mientras que las dos últimas pueden utilizarse, por ejemplo, para mediciones indicativas. Más concretamente, la «EN 14662-3:2015 - Calidad del aire ambiente - Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno - Parte 3: Muestreo automatizado por bombeo con cromatografía de gases *in situ*» especifica un método de medición semicontinuo para la determinación de la concentración de C₆H₆ presente en el aire ambiente basado en el muestreo automatizado y el análisis por GC. Esta norma describe las características de funcionamiento y establece los criterios mínimos pertinentes necesarios para seleccionar equipo de GC automatizado adecuado mediante ensayos de homologación. También incluye la evaluación de la idoneidad de un analizador para su uso en un emplazamiento fijo específico con el fin de cumplir los requisitos de calidad de los datos especificados en el Anexo I de la Directiva 2008/50/CE y los requisitos durante el muestreo, la calibración y la garantía de calidad para su uso.

En 2019, se estableció un nuevo grupo de trabajo (CEN/TC 264/**WG13**), en el que contribuye ACTRIS - CiGas (<https://www.actris.eu/topical-centre/cigas>), con los objetivos de desarrollar métodos de medición estándar validados para la medición y el seguimiento de los COVs, que son precursores del O₃ en el aire ambiente, con el fin de garantizar una implementación armonizada de la Directiva sobre Calidad del Aire (2008/50/CE). La Comisión encargó al CEN/TC 264/**WG13** la elaboración de normas europeas para la medición de los precursores del O₃ enumerados en el anexo X de la Directiva 2008/50/CE (con exclusión de los NMHCOV totales) utilizando las siguientes técnicas:

- Muestreo automático por bombeo, preconcentración y análisis en tiempo real por cromatografía de gases de desorción térmica (TD/GC) con detector de ionización de llama (FID) y/o detector de espectrometría de masas (MSD) para hidrocarburos no metánicos (alquinos, alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos) con exclusión del formaldehído.

- Muestreo manual o automático por bombeo, seguido de TD/GC en laboratorio con FID y/o MSD para hidrocarburos no metánicos (alquinos, alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos) con exclusión del formaldehído.
- Muestreo manual o automático de *canisters*, seguido de TD/GC en laboratorio con FID y/o MSD para hidrocarburos no metánicos (alquinos, alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos) con exclusión del formaldehído.
- Muestreo difusivo, seguido de TD/GC en laboratorio con FID y/o MSD para NMHCOV (alquinos, alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos) con exclusión del formaldehído.
- Muestreo manual o automático por bombeo de formaldehído en dinitrofenilhidrazina (DNPH) seguido de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en laboratorio / detección ultravioleta (UV).
- Muestreo difusivo de formaldehído en DNPH seguido de detección HPLC/UV en laboratorio.

Aunque estas seis técnicas, cuya publicación como especificaciones técnicas está prevista que se publiquen más adelante (trabajo del WG13), son especialmente aplicables a la medición de los 30 COVs (29 NMHCOV más el formaldehído) enumerados en el Anexo X de la Directiva 2008/50/CE, algunas de ellas también permiten medir otros COVs enumerados en la NDECA 2024/2881. Por ejemplo, los aldehídos (acetaldehído, metacroleína) y las cetonas (acetona, metiletilcetona, metilvinilcetona) pueden medirse directamente aplicando el muestreo DNPH más el análisis HPLC, mientras que otros COVs (alcoholes: metanol, etanol) o terpenos (p-cimeno, limoneno, β -mirceno, α -pineno, β -pineno) pueden medirse mediante la técnica de GC con métodos y equipos analíticos adecuados. Además, las normas ISO 16000-3 e ISO 16000-4 describen la recogida de muestras de aire ambiente para la medición de formaldehído y carbonilos, como cetonas o aldehídos, mediante muestreo por bombeo y muestreo difusivo del aire interior, respectivamente.

3.2 Otras directrices pertinentes existentes

Además de estas normas existentes o en fase de desarrollo, la WMO-GAW, el Programa de Cooperación para la Vigilancia y la Evaluación de la Transmisión a Gran Distancia de Contaminantes Atmosféricos en Europa (EMEP) y la Infraestructura Europea de Investigación sobre Aerosoles, Nubes y Gases Traza (ACTRIS) - Instalación Central para la medición *in situ* de gases traza reactivos (CiGas) han elaborado directrices y Procedimientos Operativos Normalizados (SOP, por sus siglas en

inglés) para las principales técnicas de medición en tiempo real y en laboratorio, que se describen brevemente a continuación.

3.2.1 Mediciones en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados

El centro ACTRIS para la medición *in situ* de gases traza reactivos ha desarrollado unas directrices para la medición de COVNM s (ACTRIS, 2018) con los objetivos de armonizar las metodologías, los procedimientos de Garantía de Calidad/Control de Calidad (GC/CC) y el cálculo de la incertidumbre teniendo en cuenta las especificidades de los distintos tipos de instrumentos utilizados. Estas directrices se centran en las mediciones de COVNM s mediante técnicas GC-FID/PID/MS. Con respecto a la GC/CC, las directrices constituyen la base de la guía de la WMO (GAW-WMO, 2023). En cuanto a los monoterpenos y COVOs, así como otras técnicas de análisis de COVs (por ejemplo, PTR-MS), se publicarán directrices de medición independientes en ACTRIS.

3.2.1.1 Muestreo

- Si el muestreo en tiempo real es posible, debe priorizarse al muestreo en laboratorio. En caso de muestreo en laboratorio, se debe dar prioridad a los tubos absorbentes, al recipiente de acero inoxidable o al recipiente de acero inoxidable pasivado (tratado con *SilcoNert* 2000®), siguiendo el procedimiento operativo normalizado descrito en el Informe 204 de la GAW-WMO (GAW-WMO, 2012), y en la futura especificación técnica CEN que está desarrollando el WG13.
- La línea de entrada que conecta el equipo al colector debe optimizarse para una superficie y un tiempo de residencia mínimos, y debe lavarse antes del muestreo durante un tiempo suficiente para equilibrar las superficies. El tiempo de residencia entre el colector y el instrumento no debe ser superior a unos segundos. Se recomienda utilizar un colector de entrada de alto caudal para transferir muestras con un tiempo de residencia corto desde la entrada hasta el laboratorio (<1 min). A partir de ese punto, se emplean líneas de muestreo de pequeño diámetro y longitud reducida que conducen hacia los dispositivos de muestreo o directamente a los equipos. En el caso de los NMHCOV, tanto el colector como la línea de muestreo deben ser preferentemente de acero con pasivación superficial (por ejemplo, *Silcosteel*® o *Sulfinert*®) o de vidrio a fin de minimizar la adsorción o reacciones con los compuestos analizados.
- Debe utilizarse un depurador de O₃ para eliminar el O₃ de la línea de muestreo y evitar la reacción de los COVHs no saturados y reactivos con el O₃, y debe cambiarse regularmente, cada pocos meses.

- Debe instalarse un filtro de partículas para evitar la contaminación del sistema con partículas, y cambiarse regularmente, cada pocos meses.
- Es necesario un sistema de eliminación de agua para los instrumentos GC. La gestión del agua puede lograrse mediante diferentes métodos, como un secador *Nafion*® o una trampa fría. Se recomienda el uso de trampas frías porque estos sistemas son menos propensos a los artefactos. Para las mediciones de COVHs, se suele utilizar un secador *Nafion*® a pesar de los artefactos para algunos alquenos (1-buteno e isobuteno). El secador *Nafion*® no está adaptado a la medición de COVOs (tampoco terpeno).

3.2.1.2 Análisis

Para determinar los blancos analíticos durante las mediciones se requiere un blanco o un suministro de aire/gas cero, como aire seco o nitrógeno. La concentración de compuestos interferentes en el gas cero no deberá superar el 10 % de la masa del compuesto informado con la menor concentración presente en el patrón de calibración de nivel más bajo. Al evaluar la pureza del aire/gas cero, se introducirá un volumen equivalente al del aire ambiente muestreado durante los controles rutinarios. Los blancos deberán analizarse al menos una vez al mes y, preferiblemente, una vez por semana.

3.2.1.3 Calibración

- Los Laboratorios Centrales de Calibración (CCL, por sus siglas en inglés, <https://community.wmo.int/en/activity-areas/gaw/research-infrastructure/gaqc/central-facilities>) son responsables de mantener los patrones primarios que definen la escala de calibración utilizada por las estaciones del programa GAW. Esta escala se transfiere a las estaciones y laboratorios mediante patrones de laboratorio preparados por los CCL y que son directamente trazables al patrón primario. Si un laboratorio no utiliza un patrón de laboratorio proporcionado por los CCL, deberá demostrar que el patrón empleado está vinculado al patrón primario de los CCL mediante comparaciones directas realizadas en intervalos de tiempo acorde con la estabilidad de la mezcla patrón utilizada. Este estándar tendrá una incertidumbre mayor que el estándar de laboratorio producido a partir de los CCL, ya que la incertidumbre aumenta a medida que se avanza en la cadena de trazabilidad desde el estándar primario.

La calibración de las mediciones de HCOV puede requerir:

- Un patrón (secundario) de laboratorio que ha de ser un patrón multicomponente (mezcla sintética), trazable al patrón primario, para garantizar la trazabilidad de las mediciones. La

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

frecuencia de uso recomendada es 2/año o al menos 1/año para periodos sin irregularidades del sistema de GC.

- Uno o varios patrones (terciarios) de trabajo que cubran la mayoría (idealmente todos) los componentes medidos y se utilicen para la calibración periódica de las mediciones, aplicaciones periódicas o de alto consumo como series de adición o dilución de patrones, etc. Estos patrones de trabajo pueden ser otras mezclas sintéticas certificadas o hechas a medida y se calibran frente al patrón de laboratorio. La frecuencia de uso recomendada es de 2/mes o al menos 1/mes para periodos sin irregularidades del sistema de GC.
- Un gas diana, preferiblemente aire total comprimido, aunque también puede utilizarse una mezcla sintética siempre que esté calibrada al menos por la estación con respecto al patrón de laboratorio. Este gas se utiliza para comprobar tanto los valores asignados a las mezclas de calibración como el propio proceso de calibración. Se trata como una muestra de aire con fracción molar desconocida. El control de los resultados del gas patrón proporciona información sobre el rendimiento del instrumento, las derivas del patrón de laboratorio y los posibles problemas instrumentales. La frecuencia de uso recomendada es de 1/mes.

Para los COVO y los terpenos, los Institutos Nacionales de Metrología están desarrollando patrones de calibración, o bien estos comienzan a estar disponibles con una estabilidad limitada.

3.2.1.4 Cálculo de incertidumbre

En la Guía ACTRIS (ACTRIS, 2018) se propone un método específico para el cálculo de la incertidumbre en los datos de COV obtenidos a partir de mediciones en tiempo real con sistemas de GC, que debe priorizarse a la hora de calcular las incertidumbres.

3.2.2 Mediciones en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados mediante PTR-MS

Según la Guía ACTRIS para mediciones en tiempo real de COV mediante PTR-MS (ACTRIS, 2025), aunque el análisis de COVs mediante GC en tiempo real sigue siendo la técnica estándar para muchos fines, el PTR-MS es complementario por las siguientes razones:

- Minimiza las pérdidas potenciales o la formación espuria de COVs durante la etapa de muestreo, ya que el aire ambiente se analiza directamente (en cuestión de segundos tras el muestreo) sin ningún paso de preconcentración.

- Reduce los artefactos debidos al acondicionamiento de la muestra, ya que el PTR-MS no requiere un pretratamiento de la muestra para eliminar el O₃ o el agua antes del análisis.
- Proporciona una rápida resolución temporal (hasta 10 Hz) junto con una alta sensibilidad y bajos límites de detección.
- Hace posible el análisis cuantitativo no dirigido.

El objetivo de esta guía es proporcionar información que permita el correcto funcionamiento de muchos tipos de PTR-MS para mediciones de gases traza en aire ambiente, así como procedimientos adecuados de GC/CC. También proporciona la información necesaria para producir conjuntos de datos de alta calidad que cumplan las directrices ACTRIS. La guía abarca los siguientes aspectos:

- Equipos comerciales dotados con tubos de deriva convencionales (campo eléctrico de corriente continua y presión de funcionamiento de unos pocos mbar) y espectrómetros de masas de tiempo de vuelo (ToF-MS). En el caso de los PTR-MS equipados con espectrómetros de masas cuadrupolares (QMS) que ya no se comercializan, sólo se ofrecen observaciones.
- Reacciones de transferencia de protones mediante iones hidronio (H₃O⁺). No se tratan otros métodos de ionización que utilizan NO⁺, O₂⁺, NH₄⁺ y otros iones reactivos.
- Operaciones adecuadas: muestreo, puesta a cero, calibración, extracción y notificación de datos.
- Las recomendaciones para el muestreo y el análisis se enumeran a continuación. Para más detalles sobre el muestreo y el análisis, consúltese ACTRIS (2025).

3.2.2.1 Muestreo

- En función de los objetivos de medición, debe cuantificarse la respuesta temporal del muestreo, especialmente si se necesitan mediciones de alta resolución temporal (por ejemplo, 10 Hz para mediciones de flujo).
- La monitorización ambiental con una resolución temporal de un minuto o más es menos estricta en cuanto a la respuesta temporal, pero deben comprobarse los posibles efectos de memoria para compuestos «adherentes» como el metanol y otros COVs.
- Para evaluar la respuesta temporal del muestreo y cómo se transmiten los COVs en el equipo, debe proporcionarse un pulso corto (menos de 1 s) de diferentes COVs (por ejemplo, isopreno) a la entrada de la línea de muestreo y controlarse mediante el PTR-MS.
- Las líneas de muestreo deben ser de material inerte (por ejemplo, *silcosteel*[®] o *sulfinert*[®]) y pueden calentarse ligeramente para reducir la sorción de COVs en las superficies.

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

- La línea de muestreo puede calentarse ligeramente para reducir los efectos de sorción de los COVs. Las mediciones de compuestos que presentan una buena estabilidad térmica pueden realizarse con una línea de muestreo calentada a 40-50°C.
- Los diámetros interiores típicos de las líneas de muestreo oscilan entre 2 y 12 mm y la longitud dependerá de la altura y el lugar de medición. Por lo general, la línea de muestreo debe ser lo más corta posible y el caudal debe ser lo suficientemente alto (de unos pocos L/min a unas decenas de L/min) para reducir el tiempo de permanencia por debajo de unos pocos segundos.

3.2.2.2 Análisis

- Las tasas de sorción de los COVs en el interior de la línea de muestreo y del tubo de deriva dependen en gran medida de la humedad ambiente, por lo que la frecuencia de las mediciones de blancos debe depender de la rapidez con que cambie la humedad en el lugar de medición. Las determinaciones automatizadas cada hora suelen ser suficientes, con al menos un blanco cada seis horas para garantizar que las variaciones diurnas en los blancos instrumentales se capten bien durante el funcionamiento en campo.
- El aire libre de COVs puede producirse a partir del aire ambiente utilizando preferentemente un catalizador (platino Pt, paladio Pd) mantenido a alta temperatura (350–400°C).
- La adición de un patrón de calibración debe realizarse una vez a la semana, para rastrear las posibles derivas en la sensibilidad.

Recientemente, el NPL ha desarrollado un material de referencia para curvas de transmisión, con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI), con el objetivo de mejorar la cuantificación y comparabilidad de las mediciones realizadas mediante espectrometría de masas por reacción de transferencia de protones (Worton et al., 2023). Con este nuevo material de referencia trazable, podría sustituirse el uso de un material de referencia para todos los COVs observables por una única mezcla de determinados COVs de gran precisión y estabilidad mejorada.

3.2.3 Mediciones en laboratorio de compuestos orgánicos volátiles hidrogenados

Si no es posible realizar mediciones en tiempo real, deben seguirse las recomendaciones de la GAW-WMO en su Informe nº 204 (2012) para el muestreo en laboratorio con *canisters* de COVs C2-C6 (y el CEN TS relativo al muestreo de *canisters*, del WG13, una vez publicado):

3.2.3.1 Muestreo

- Las muestras de aire se recogen en recipientes de acero inoxidable electro-pulido de dos válvulas, disponibles en el mercado o fabricados a medida. Se utiliza una bomba de fuelle metálico o de membrana, equipada con un filtro de membrana en línea, para evitar la contaminación de las muestras. Los recipientes llenos se analizan *in situ* o se envían a un laboratorio.
- Antes de proceder a la toma de muestras de aire, debe comprobarse si los recipientes presentan fugas o valores en blanco. Todo el sistema de muestreo y la tubería principal de entrada deben estar limpios y ser estancos.
- En el caso de los COVs objetivo de GAW se supone que el efecto del O₃ en la integridad de la muestra es insignificante y no se requiere una trampa de O₃ durante el muestreo de aire.
- El equipo de muestreo debe almacenarse en condiciones normales después del muestreo con las entradas y salidas tapadas (deben evitarse las temperaturas y humedades extremas) lejos de disolventes orgánicos. Se recomienda analizar los recipientes lo antes posible y en un plazo en el que esté garantizada su estabilidad. El tiempo de almacenamiento no debe exceder de 2 semanas.

3.2.4 Mediciones en laboratorio de compuestos orgánicos volátiles oxigenados

En el momento de redactar este informe, sólo está disponible la guía para la medición de COVO de EMEP (EMEP, 2001). La presente guía se centra en el muestreo de aldehídos y cetonas mediante cartuchos de DNPH y su posterior análisis mediante HPLC con detección UV. Las recomendaciones para el muestreo y el análisis en esta guía se resumen a continuación.

3.2.4.1 Muestreo

- Antes de su uso, el equipo debe someterse a una prueba de estanqueidad y de caudal de aire adecuado (normalmente 1-2 L/min).
- Debe utilizarse un depurador de O₃ recubierto de yoduro de potasio (KI).
- Para evitar que el agua disuelva la película de KI, debe montarse un "dispositivo" de protección contra la intemperie en el lavador (embudo de Teflon® o la mitad superior de una botella de Teflon®).
- Los "cartuchos de reserva" deben almacenarse en bolsas selladas a 4°C.

- Una vez finalizado el muestreo, los cartuchos expuestos deben desconectarse de la línea de muestreo y sellarse con el tapón *Luer lock* lo antes posible.
- Los cartuchos se almacenan en recipientes de vidrio con tapones de rosca revestidos de Teflon®.
- Si los cartuchos expuestos tienen que almacenarse durante algunos días, debe hacerse en oscuridad en un lugar fresco (4°C), es decir, un frigorífico. No almacenar los cartuchos en lugares donde se almacenen carbonilos (acetona, etc).

3.2.5 Evaluación del rendimiento de los equipos

ACTRIS CiGas organiza periódicamente comparaciones entre laboratorios para mediciones de COVs y NOx, así como ensayos de inter-comparación de laboratorios, cada 5 años y cada 2 años. Estas actividades están dirigidas a las Instalaciones Nacionales de ACTRIS, aunque también están abiertas a usuarios externos. Se han centrado en diferentes grupos de compuestos, como los NMHCOV (en 2013; véase Hoerger et al., 2015), los COVOs (entre 2015-2018 —incluyendo el formaldehído en 2022—), y los terpenos (en 2018). Además, los laboratorios nacionales europeos de referencia participan en comparaciones inter-laboratorio periódicas para aromáticos (BTEx) y otros COVs (Pérez Ballesta et al., 2018; Pérez Ballesta et al., 2023). CiGas también realiza auditorías, y dos de sus unidades están acreditadas como Centros de Calibración Regional (WCC, por sus siglas en inglés) del programa GAW para COV y NOx. En el caso de las redes individuales que utilizan métodos en tiempo real, se recomienda realizar muestreos paralelos tanto en tiempo real como en laboratorio de los mismos COVs con regularidad (por ejemplo, una o dos veces al año) para ayudar a los centros de medición a obtener datos de alta calidad.

4. EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

La Tabla 3 muestra el origen de las especies de COVs (en aire ambiente) incluidas en el Anexo VII de la NDECA 2024/2881/CE. A continuación, se resumen los conocimientos actuales sobre el origen de los COVs en aire ambiente (véase también la Figura 2), según lo revisado por el Grupo de Expertos en Calidad del Aire del Reino Unido (AQEG-UK, 2020).

COVs procedentes de la producción, distribución y uso **de gas natural**: incluyen metano, etano, propano y butano. Muchos de ellos tienen un potencial de formación de O₃ limitado, pero deben

considerarse precursores significativos del O₃ debido a las elevadas concentraciones de algunos de ellos.

COVs procedentes de combustibles como la gasolina (producción, distribución, emisiones de los motores y evaporación): incluyen i/n-butano e i/n-pentano, hexano, mono-aromáticos (como benceno, tolueno y m/p xileno), y una fracción de hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos). En las últimas décadas, ha aumentado la cantidad de etanol que se añade a la gasolina (hasta un 5-10%), al tiempo que se ha reducido su contenido en HAP (<30%), benceno (<1%) y di-enos (<1%), para cumplir las normas europeas EN 228 (2012 y A1:2017). Además de estas medidas, la reducción de las emisiones de las refinerías, las trampas de COV en las gasolineras, los catalizadores de tres vías, junto con la reducción del uso de la inyección directa de gasolina (AQEG-UK, 2020), han contribuido a una reducción muy marcada de las emisiones de COVs del transporte por carretera. En particular, los catalizadores de tres vías han reducido significativamente las emisiones de COVs generadas por una combustión deficiente, identificadas principalmente por la presencia de alquenos, alquinos y benceno. Así, las concentraciones de 1,3-butadieno, que clásicamente se atribuían al tráfico rodado, se han reducido en un tercio en las estaciones de tráfico de control de la calidad del aire (AQEG-UK, 2020). Además del tráfico rodado, las emisiones de benceno pueden atribuirse en parte a la maquinaria pesada, la aviación, las calderas de gas y biomasa, así como a los incendios forestales y la quema de residuos agrícolas (Lewis et al., 2013).

COVs de disolventes: incluyen los emitidos desde procesos industriales (fabricación y aplicación de pinturas y barnices) hasta productos de uso doméstico (higiene personal, limpieza, adhesivos, tintas, pinturas, detergentes, selladores, ambientadores y barnices, entre otros). Las especies emitidas por los disolventes incluyen tolueno, m,p,o-xileno, etilbenceno, trimetilbencenos, acetona, metanol, etanol, alcohol isopropílico, formaldehído y alcanos halogenados (diclorometano, entre otros). Muchos de ellos no se analizan de forma rutinaria en calidad del aire. La introducción de la Directiva 2004/42/CE sobre pinturas puede haber tenido un efecto importante en la reducción de las emisiones de COV.

COVs biogénicos (COVBs): son isoprenoides emitidos por plantas silvestres y cultivadas (por ejemplo, isopreno en bosques caducifolios y monoterpenos en bosques perennifolios). Además de ser emitidos en grandes volúmenes durante el verano en regiones con altos niveles de luz solar, su potencial para la formación de O₃ y SOA del PM es muy alto. Aunque sobre una base anual las emisiones de COVBs son mucho menores que las de COV antropogénicos (COVAs), su importancia

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

relativa es mucho mayor durante la temporada crítica de contaminación por O₃, por las mayores emisiones vegetales en primavera-verano. Además, la distribución espacial de las emisiones de COVBs y COVAs (así como de NO_x) es diferente, y las primeras pueden determinar el régimen de formación de O₃ (controlado por la relación COV/NO_x) en amplias zonas.

Además, **una gran proporción de COVs en el aire ambiente es de origen secundario**, y se generan a partir de reacciones como la ozonólisis y la oxidación de COVHs a COVOs (aldehídos, cetonas, entre otros). Hay especies como el formaldehído que pueden tener tanto origen primario como secundario, y algunas especies que son tanto COVAs como COVBs. Así, en regiones con alta radiación solar y concentraciones de O₃, las concentraciones de COVOs pueden ser muy elevadas, debido a su rápida generación a partir de COVHs primarios. En entornos urbanos, los COVOs alcanzan concentraciones más elevadas que los COVHs medidos normalmente por las redes de vigilancia de la calidad del aire.

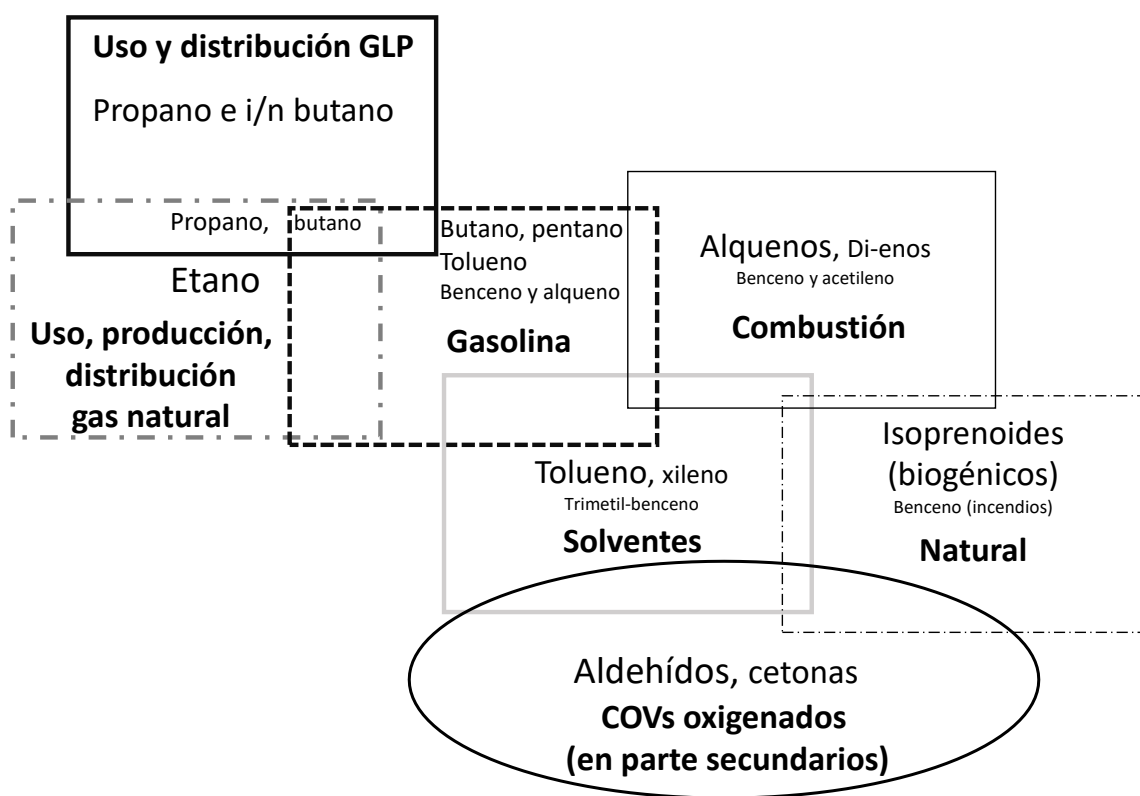


Figura 2. Resumen de trazadores de COVs de diferentes fuentes basados en AQEG-UK (2020).

Tabla 3. Resumen del origen de los COVs con alta capacidad de generar O₃ y SOA para las especies enumeradas en el anexo VII de la NDECA 2024/2881.

Methanol	<i>Biogenic, solvent use, combustion</i>	Butane	<i>Natural gas, fuel evaporation</i>	Trans-2-butene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	1,3,5-trimethylbenzene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>
Ethanol	<i>Biofuels, solvent use</i>	i-pentane	<i>fuel evaporation</i>	Cis-2-butene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	Isoprene	<i>Biogenic mainly, combustion</i>
Formaldehyde	<i>Photochemistry of isoprene, anthropogenic</i>	Pentane	<i>fuel evaporation</i>	1-pentene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	P-cymene	<i>Biogenic mainly</i>
Acetaldehyde	<i>Photochemistry, solvent use</i>	i-hexane	<i>fuel evaporation, exhaust emissions</i>	Trans-2-pentene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	Limonene	<i>Biogenic mainly</i>
Methacrolein	<i>Photochemistry of isoprene</i>	Hexane	<i>fuel evaporation, exhaust emissions</i>	Cis-2-pentene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	β-Myrcene	<i>Biogenic mainly</i>
propanone	<i>Biogenic, solvent use,</i>	Heptane	<i>fuel evaporation, exhaust emissions</i>	<u>Benzene</u>	<i>Combustion</i>	α-pinene	<i>Biogenic mainly</i>
MVK	<i>Photochemistry of isoprene</i>	i-octane	<i>fuel evaporation, exhaust emissions</i>	Toluene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>	β-pinene	<i>Biogenic mainly</i>
MEK	<i>Biogenic</i>	Octane	<i>fuel evaporation, exhaust emissions</i>	Ethylbenzene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>	Camphene	<i>Biogenic mainly</i>
Ethyne	<i>Combustion</i>	Ethene	<i>Combustion</i>	M,p-xylenes	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>	Δ-Carene	<i>Biogenic mainly</i>
Ethane	<i>Long-lived species, natural gas</i>	Propene	<i>Combustion</i>	O-xylene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>	1,8-cineole	<i>Biogenic mainly</i>
Propane	<i>Long-lived species, natural gas</i>	1,3-butadiene	<i>Combustion, industrial sources</i>	1,2,4-trimethylbenzene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>		
i-butane	<i>Natural gas, fuel evaporation</i>	1-butene	<i>Combustion, fuel evaporation</i>	1,2,3-trimethylbenzene	<i>Combustion, fuel evaporation, solvent use</i>		

5. IMPACTOS ATMOSFÉRICOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Durante la oxidación de los COV, se generan radicales orgánicos que, al oxidar el NO, producen NO₂, el cual, a su vez, contribuye a la formación de O₃ y de SOA, un componente clave del PM_{2.5} (Figura 8).

La capacidad de los COVs para generar radicales oxidantes orgánicos, y por tanto O₃, varía enormemente en función de las especies y los ambientes.

Para caracterizar la capacidad, o potencial, de formación de O₃ de cada COV, se utiliza la Reactividad Máxima Incremental (MIR, por sus siglas en inglés; Carter, 2010; Venecek et al., 2018), que indica sus valores máximos de potencial de formación de O₃, en g de O₃ que se pueden formar por g de COV. Los valores más altos alcanzan más de 14 g de O₃ g⁻¹ COV, mientras que los más bajos son incluso negativos (véanse algunos ejemplos en la Tabla 4). Para calcular el potencial máximo de formación de O₃ hay que multiplicar el MIR por la concentración de cada COV.

Derwent et al. (2010) evaluaron la capacidad de formación de SOA (SOAC) de 113 COVs. Esta SOAC indica la capacidad de formación de SOA con respecto al tolueno (SOAC= 100). Los COVs con mayor SOAC son los aromáticos, como etilbenceno, estireno, propilbenceno, m-, p-etiltolueno, tolueno, o-, m-, p-xileno, benceno y diferentes isómeros de trimetilbenceno, con SOACs que oscilan entre 21 y 212% del tolueno. El benzaldehído, derivado del tolueno, destaca por su valor máximo de SOAC de 216%. Tras los aromáticos se encuentran los alcanos, como el dodecano y el undecano (35 y 16%), y los aromáticos biogénicos, como el β- y el α-pineno (18 y 17%). Véase la Tabla 4.

De estos componentes, el benzaldehído, el estireno, el benceno, el dodecano y el undecano tienen valores MIR muy bajos, por lo que generan SOA pero no O₃. El resto de COVs enumerados en esta sección (alcanos C1-C10, alquenos, alquinos) tienen SOAC >10% y MIR entre 3.5 y 9.4 μg O₃ g⁻¹ COV. El isopreno, con un MIR elevado (9.7 μg O₃ g⁻¹ COV), sólo tiene un SOAC de 2% (Tabla 4).

Tabla 4. Selección de valores de SOAP (% respecto al SOAP de tolueno) y MIR ($\mu\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ VOC}$) de especies de COV seleccionadas ordenadas por SOAP decreciente (Datos de Derwent et al., 2010 y Venecek et al., 2018). Las especies con SOAC (>10%) y MIR (>3 $\text{gO}_3 \text{ g}^{-1}$) altos aparecen sombreadas en gris claro, y en negrita los que presentan valores altos de uno o del otro.

Compuesto	SOAC	MIR	Compuesto	SOAC	MIR
Benzaldehído	216	-0.3	trans Pent-2-eno	3.1	9.7
Estireno	212	1.7	Nonano	1.9	1.0
Etilbenceno	112	6.1	2-Metilbut-2-eno	1.9	10
Propilbenceno	110	5.6	Isopreno	1.9	9.7
m-Etiltolueno	101	6.7	1,3-Butadieno	1.8	12
Tolueno	100	4.0	Propyleno	1.6	2.0
i-Propilbenceno	96	5.6	Etileno	1.3	2.0
o-Xileno	96	7.2	cis Hex-2-eno	1.3	7.8
o-Etiltolueno	95	5.3	trans Hex-2-eno	1.3	8.0
Benceno	93	0.8	But-1-eno	1.2	9.3
m-Xileno	85	8.5	2-Metilbut-1-eno	0.9	5.7
p-Etiltolueno	70	4.3	Propyleno glicol	0.9	2.5
p-Xileno	67	5.5	Octano	0.8	1.2
1,2,3-Trimetilbenceno	44	9.9	Etileno glicol	0.8	3.4
Dodecano	35	0.8	Formaldehído	0.7	7.2
1,2,4-Trimetilbenceno	21	7.9	Etanol	0.6	1.8
β -Pineno	18	3.5	3-Pentanol	0.6	1.8
α -Pineno	17	4.0	sec-Butanol	0.6	1.5
Undecano	16	0.9	Butileno	0.6	9.3
1,3,5-Trimetilbenceno	14	9.4	3-Metilbut-1-eno	0.6	6.8
3,5-Dimetiletilbenceno	12	6.4	Acetaldehído	0.6	6.1
3,5-Dietiltolueno	7.5	7.1	Metiletilcetona	0.6	1.5
Decano	7.0	0.9	Metilpropilcetona	0.6	2.0
trans But-2-eno	4.0	13	Metil-i-butilcetona	0.6	3.5
cis But-2-eno	3.6	13	Diacetona alcohol	0.6	0.1
cis Pent-2-eno	3.1	9.6	Propionaldehído	0.5	6.8

6. REVISIÓN PANEUROPEA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES URBANOS

En el marco de RI-URBANS, Liu et al. (2025a) recopilaron 21 series de datos de COVs en aire ambiente en toda Europa, principalmente urbanas, incluyendo Bélgica (7 estaciones), Finlandia (2), Francia (7), Suiza (1), España (1) y el Reino Unido (3). El conjunto de datos incluía 3 estaciones industriales (IND), 2 de tráfico (TR), 15 de fondo urbano (UB) y 1 de fondo suburbano (SUB) (Figura 4). Además, Liu et al. (2025b) incluyeron una estación de UB adicional en Grecia en un estudio centrado en los BTEX en la Europa urbana (Figura 4).

Las mediciones de los COVs se llevaron a cabo utilizando diferentes metodologías e instrumentación como: cromatografía de gases de desorción térmica con detectores de ionización de llama (TD-GC-FID/2FID), cromatografía de gases de desorción térmica-espectrometría de masas (TD-GC-MS), espectrometría de masas con reacción de transferencia de protones en tiempo de vuelo (PTR-ToF-MS), PTR-Quad-MS y muestreadores pasivos seguidos de determinaciones mediante GC-MS y LC-MS. Concretamente, en 10 de las 21 estaciones se midieron COVs de entre C2 y C9. En 7 se identificaron especies como cloroetano y cloroeteno, con cadenas de C4 a C9. Otras estaciones midieron distintas combinaciones de COVs, que incluyeron aromáticos de C6-C9 y COVBs de C5 a C15, COVOs de C5 a C10 y de C1 a C4, además de acetonitrilo; también se detectaron COVBs de C7 a C10 y de C5 a C10, y diversos COVOs, junto con algunos compuestos de C5 a C9. Existe una limitación en la comparación de datos debido a los diferentes protocolos utilizados para las mediciones de COVs sin armonización en cada caso, y también debido a la disparidad de especies de COVs medidas en cada estación. Además, algunas de las técnicas empleadas no son capaces de retener ciertos COVs para su posterior desorción y análisis, y algunas herramientas no permiten una identificación específica de compuestos individuales, sino que detectan iones representativos de grupos de COVs (como ocurre, por ejemplo, con la técnica PTR-MS y ciertos grupos funcionales). En este estudio, todas las estaciones incluyeron mediciones de benceno, ya que está regulado, así como el tolueno, etilbenceno y xileno.

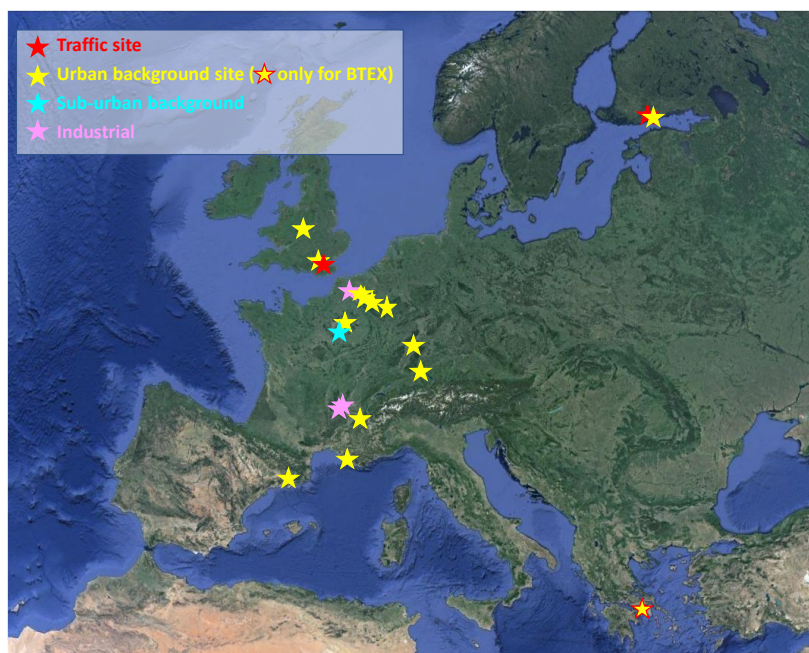


Figura 4. Localización de las 21 estaciones que proporcionan datos para COV y una adicional sólo para BTEX. De Liu et al. (2025a y b).

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

Ninguno de las superestaciones que aportaron los 21 conjuntos de datos cubre la totalidad de los 45 COV de la NDECA 2024/2881/CE de la UE. Ocho de las 21 estaciones cubren entre 25 y 29 COV de la lista, mientras que 17 estaciones cubren entre 21 y 29 COV. Esto refleja la dificultad que supone medir las 45 especies de COV contempladas en la normativa.

Se observó que los 20 COV más analizados en las estaciones de monitoreo eran n-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, i-octano, 1,3-butadieno, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, benceno, tolueno, etilbenceno, m,p-xileno, o-xileno, 1,2,4-trimetilebenceno, 1,3,5-trimetilebenceno e isopreno.

Para facilitar la comparación de concentraciones de estos COVs obtenidas, y de su capacidad para generar O₃, en diferentes estaciones se calculó el Potencial Máximo de Formación de O₃ (PMFO) para cada estación multiplicando la MIR (véase la Sección 5) de cada especie por su concentración en esa estación (Carter, 2010; Venecek et al., 2018). El Potencial Máximo de Formación de SOA (PMSOA) se calculó de manera similar, multiplicando las concentraciones de COV por la SOAC de cada especie obtenido de Gu et al. (2021). Los valores medios para todas las estaciones y especies incluidas se clasifican en la Figura 5.

Los resultados evidenciaron que el tolueno, el m,p-xileno, el 1-buteno, el n-butano y el isopentano contribuyeron colectivamente en promedio en más del 50% al PMFO total (calculado como la suma de los 20 PMFO individuales) para las estaciones estudiados, con contribuciones individuales del $15\% \pm 9\%$, $13\% \pm 7\%$, $9\% \pm 8\%$, $9\% \pm 6\%$ y $7\% \pm 5\%$, respectivamente. Esto se atribuye principalmente a sus concentraciones relativamente altas y a sus elevados valores de MIR.

Paralelamente, los hidrocarburos aromáticos representaron la mayor parte del PMSOA (>85%), siendo el tolueno ($55\% \pm 16\%$), el benceno ($20\% \pm 10\%$), el m-, p-xileno ($7\% \pm 3\%$) y el o-xileno ($4\% \pm 2\%$) los principales contribuyentes.

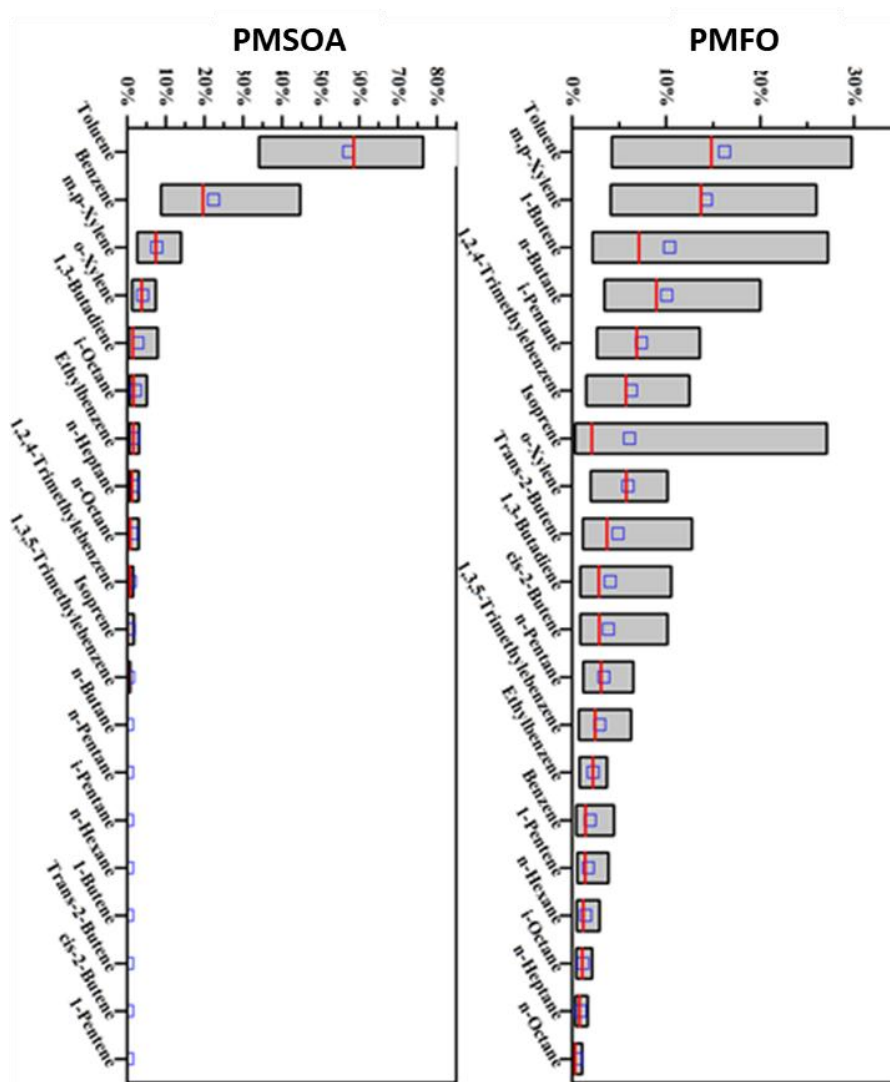


Figura 5. Contribuciones individuales de 20 COVs a: (izquierda) el PMSOA, expresado en $\mu\text{g SOA}/\text{m}^3$ y (derecha) el PMFO, expresado en $\mu\text{g O}_3/\text{m}^3$, calculados como promedios a partir de los conjuntos de datos recopilados. El recuadro representa los percentiles 5-95 de las ratios. La línea central y el cuadrado central representan la mediana y la media, respectivamente (Liu et al., 2025a).

Liu et al. (2025a) también llevaron a cabo un metaanálisis para el análisis de tendencias individuales para 18 COVs en 10 estaciones de monitoreo durante el periodo 2008-2023. La figura 6 muestra una disminución estadísticamente significativa (ss, por sus siglas en inglés) del $-2.2\% \text{ año}^{-1}$ en las estaciones de UB para la suma de las concentraciones de cada una de las 18 especies de COV. En las estaciones de UB se observó una tendencia ss decreciente para la mayoría de los alcanos, excluidos el n-butano y el n-pentano, que oscilaba entre el -2.6 y el $-3.7\% \text{ año}^{-1}$. Los alquenos, excluidos el 1-buteno y el 1-penteno, mostraron tendencias ss decrecientes que oscilaron entre -1.7 y $-2.4\% \text{ año}^{-1}$. Los hidrocarburos aromáticos, excluidos el o-xileno y el 1,2,4-trimetilbenceno, siguieron una tendencia ss decreciente que osciló entre -2.2 y $-3.4\% \text{ año}^{-1}$. Por el contrario, el isopreno (COVB y RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

COVA) aumentó con una tendencia ss de +2.8% año⁻¹ en las estaciones de UB, pero disminuyó en las estaciones de TR e IND. Es importante señalar que en las estaciones de TR se observaron descensos, ss, de -2.2 a -7.4% año⁻¹ para los 18 COV, excepto el n-octano.

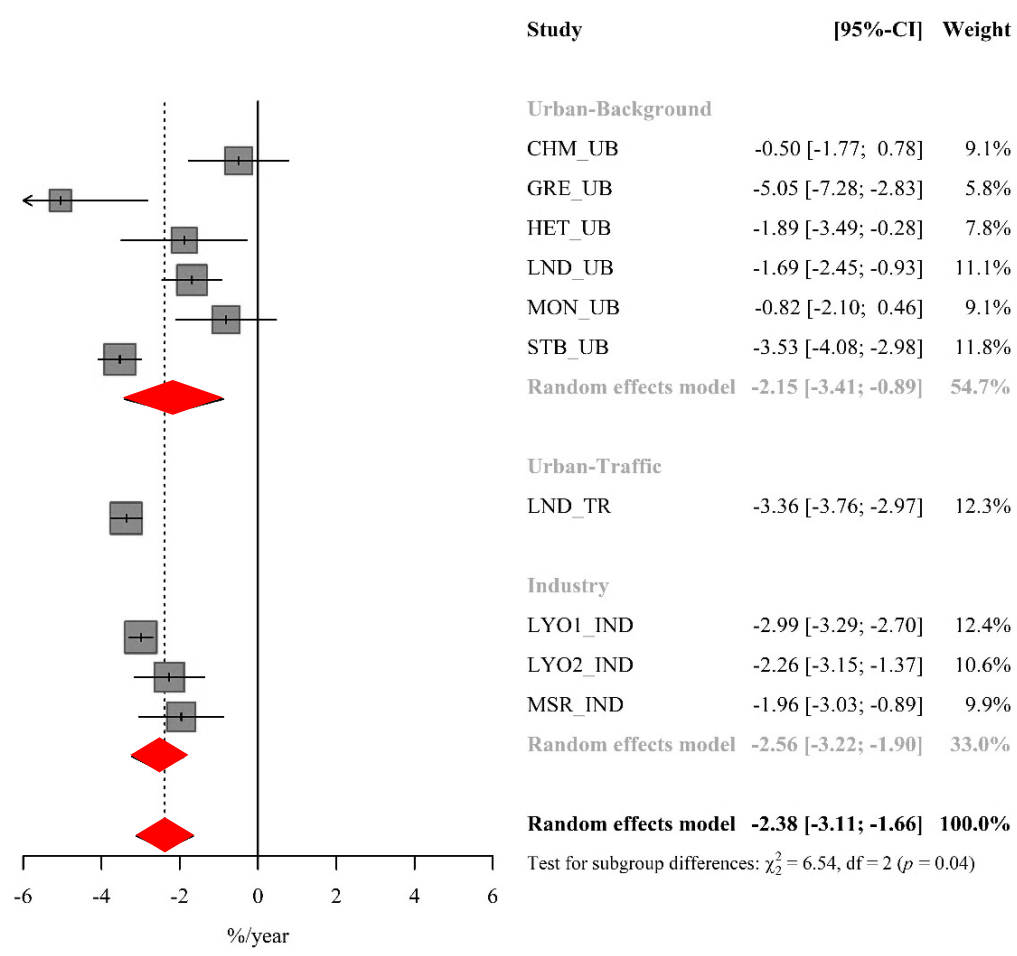


Figura 6. Resultados del metaanálisis de las tendencias obtenidas en 10 emplazamientos para las 18 especies de COV seleccionadas. Los datos se ofrecen y representan para la pendiente [IC del 95%] en % año⁻¹. Las abreviaturas corresponden a las siguientes ciudades europeas: CHM para Charleroi, GRE para Grenoble, HET para Herstal, LND para Londres, LYO1 para Lyon (Estación Feuzin), LYO2 para Lyon (Vernaison), MON para Mons, MSR para Mouscron y STB para Estrasburgo. Extraído de Liu et al. (2025a).

En otro estudio, Liu et al. (2025b), basándose en 22 series de datos de estaciones urbanas de Europa para 2017-2022, informaron de que los BTEX pueden clasificarse según sus concentraciones medias como tolueno > benceno > m,p-xileno > o-xileno > etilbenceno, con concentraciones medias de 1.5 ± 1.7 , 0.8 ± 1.0 , 1.0 ± 1.3 , 0.4 ± 0.5 , y $0.3 \pm 0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. La Figura 7 muestra las concentraciones medias observadas en cada estación.

Según los inventarios de emisiones, las emisiones de COVs procedentes del tráfico han disminuido drásticamente en las últimas décadas (Figura 8, CEIP, 2024).

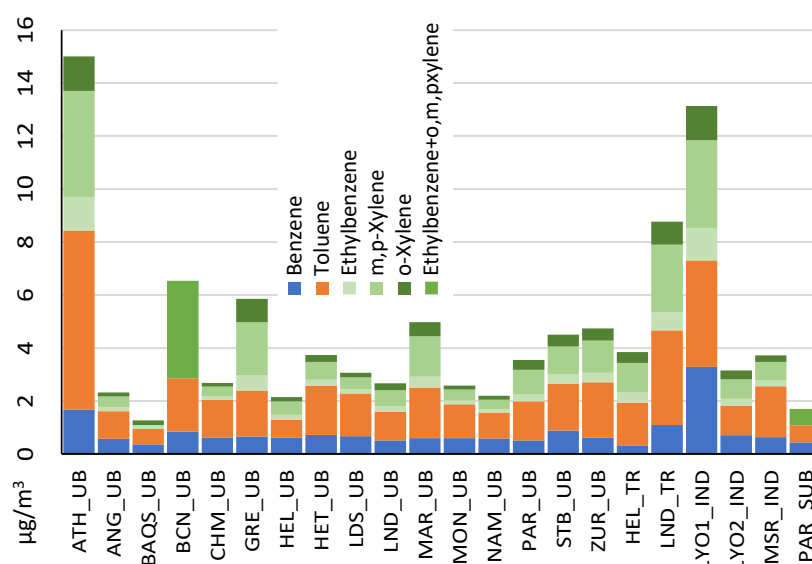


Figura 7. Concentraciones medias 2017-2022 para BTEX específicos en las 22 estaciones de estudio. Las abreviaturas corresponden a las siguientes ciudades europeas: ATH para Atenas, ANG para Angleur, BAQS para Birmingham, BCN para Barcelona, CHM para Charleroi, GRE para Grenoble, HEL para Helsinki, HET para Herstal, LDS para Lodelinsart, LND para Londres, LYO1 para Lyon (Estación Feuzin), LYO2 para Lyon (Vernaison), MAR para Marsella, MON para Mons, MSR para Mouscron, NAM para Namur, PAR para París, STB para Estrasburgo y ZUR para Zúrich. Modificado de Liu et al. (2025b).

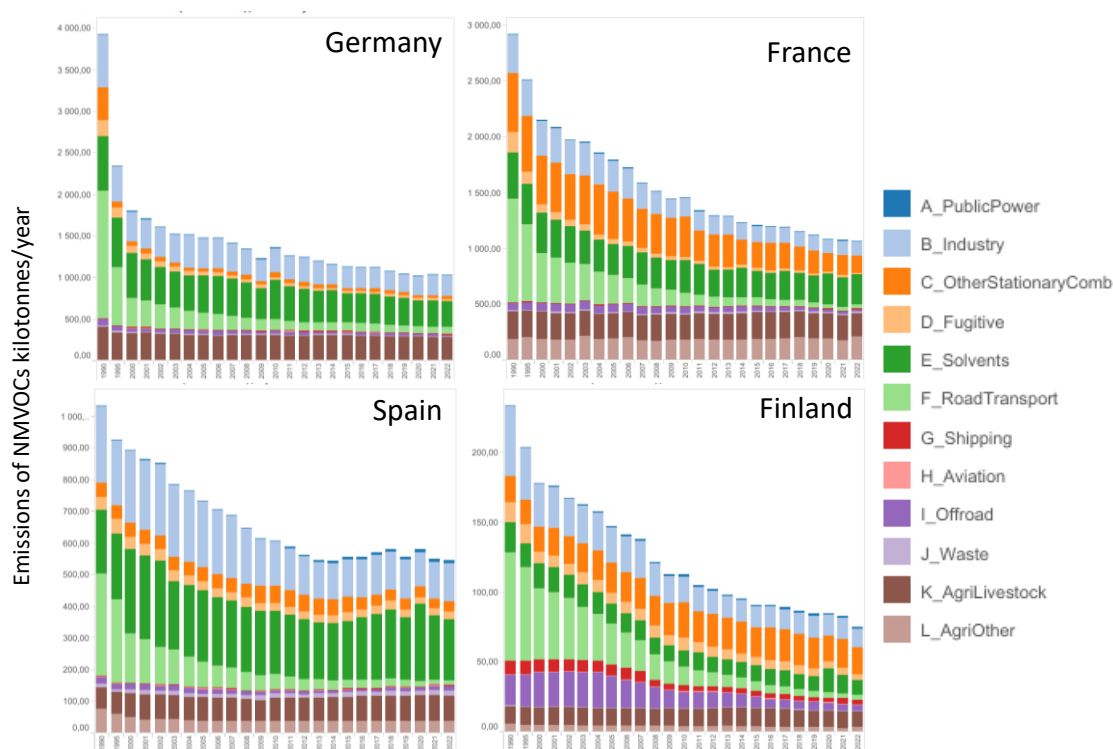


Figura 8. Emisiones anuales 1990-2022 en kilotoneladas de COVNM, que muestran un marcado descenso de los COVs procedentes del transporte por carretera. Se han seleccionado cuatro países como ejemplo. Datos del CEIP (2024).

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Compuestos orgánicos volátiles

7. RECOMENDACIONES SOBRE LAS MEDICIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

La recopilación de conjuntos de datos de COV a largo plazo en el marco de RI-URBANS muestra que, como máximo, actualmente se analizan 29 COVs en las estaciones urbanas europeas, mientras que la Directiva 2024/2881 de la UE sobre calidad del aire incluyen un total de 45 COVs.

En la Tabla 4 se resumen las técnicas analíticas recomendadas para el análisis de estos COVs. Cabe mencionar que para cubrir las 45 especies de COV de la Directiva, varios equipos deberían trabajar conjuntamente, ya que no se dispone de uno solo que cubra todas las especies.

No sólo deben tenerse en cuenta los costes de adquisición y mantenimiento de los equipos, sino también la disponibilidad de patrones de calibración específicos para los COVs que deben analizarse y la experiencia necesaria del personal que maneja los equipos. Por este motivo, en muchas ciudades las redes de control de la calidad del aire contratan a grupos de investigación para que se encarguen de estas mediciones.

Tabla 4. Resumen de las técnicas de medición adecuadas para medir los COVs enumerados en el Anexo VII de la NDECA.

Familia química	Sustancia				Técnica(s) de medición
	Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula	Número CAS	
Alcoholes	Metanol	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	GC (detección FID y/o MS); PTR-MS
	Etanol	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	
Aldehídos	Formaldehído	Metanal	CH ₂ O	50-00-0	Cartuchos de DNPH/Análisis por HPLC; otros analizadores en tiempo real véase Tabla 2
	Acetaldehído	Etnal	C ₂ H ₄ O	75-07-0	Cartuchos de DNPH/Análisis por HPLC; GC (detección FID y/o MS); PTR-MS
	Metacroleína	2-Methylprop-2-enal	C ₄ H ₆ O	78-85-3	
Alquinos	Acetileno	Etino	C ₂ H ₂	74-86-2	GC en tiempo real (detección por FID y/o MS); muestreo/análisis de recipientes por GC
Alcanos	Etano	Etano	C ₂ H ₆	74-84-0	GC-FID y/o MS; el muestreo en laboratorio puede realizarse mediante botes o tubos sorbentes para > C5
	Propano	Propano	C ₃ H ₈	74-98-6	
	n-Butano	Butano	C ₄ H ₁₀	106-97-8	
	i-Butano	2-Metilpropano	C ₄ H ₁₀	75-28-5	
	n-Pentano	Pentano	C ₅ H ₁₂	109-66-0	
	i-Pentano	2-Metilbutano	C ₅ H ₁₂	78-78-4	

Familia química	Sustancia				Técnica(s) de medición
	Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula	Número CAS	
	<i>n</i> -Hexano	Hexano	C ₆ H ₁₄	110-54-3	
	<i>i</i> -Hexano	2-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	107-83-5	
	<i>n</i> -Heptano	Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	
	<i>n</i> -Octano	Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	
	<i>i</i> -Octano	2,2,4-Trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	540-84-1	
Alquenos	Etileno	Eteno	C ₂ H ₄	75-21-8	GC (detección FID y/o MS); muestreo en laboratorio con 'canisters' con algunas salvedades, posible para algunas especies con tubos sorbentes adecuados.
	Propeno / Propileno	Propeno	C ₃ H ₆	115-07-1	
	1,3-Butadieno	Buta-1,3-dieno	C ₄ H ₆	106-99-0	
	1-Buteno	But-1-eno	C ₄ H ₈	106-98-9	
	Trans-2-Buteno	(E)-but-2-eno	C ₄ H ₈	624-64-6	
	cis-2-Buteno	(Z)-but-2-eno	C ₄ H ₈	590-18-1	
	1-Penteno	Pent-1-eno	C ₅ H ₁₀	109-67-1	
	2-Penteno	(Z)-Pent-2-eno	C ₅ H ₁₀	627-20-3 (cis-2 penteno)	
		(E)-Pent-2-eno		646-04-8 (trans-2 penteno)	
Hidrocarburos aromáticos	Benceno	Benceno	C ₆ H ₆	71-43-2	GC (detección FID y/o MS); PTR-MS; muestreo en laboratorio con recipientes y tubos sorbentes
	Tolueno / Metilbenceno	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	
	Etilbenceno	Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	100-41-4	
	<i>m</i> + <i>p</i> -Xileno	1,3-Dimetilbenceno (<i>m</i> -Xileno)	C ₈ H ₁₀	108-38-3 (<i>m</i> - Xileno)	
		1,4-Dimetilbenceno (<i>p</i> -Xileno)		106-42-3 (<i>p</i> -Xileno)	
	<i>o</i> -Xileno	1,2-Dimetilbenceno (<i>o</i> -Xileno)	C ₈ H ₁₀	95-47-6	
	1,2,4-Trimethylebenzene	1,2,4-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	95-63-6	
	1,2,3-Trimethylebenzene	1,2,3-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	526-73-8	
	1,3,5-Trimethylebenzene	1,3,5-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	108-67-8	
Cetonas	Acetona	Propanona	C ₃ H ₆ O	67-64-1	GC (detección FID y/o MS); PTR-MS; cartuchos DNPH/análisis HPLC; (podría ser posible el muestreo en laboratorio con botes)
	Metil etil cetona	Butanona	C ₄ H ₈ O	78-93-3	
	Metil vinil cetona	3-Buten-2-ona	C ₄ H ₆ O	78-94-4	
Terpenos	Isopreno	2-Metilbut-1,3-dieno	C ₅ H ₈	78-79-5	GC (detección FID y/o MS); mediciones en laboratorio con tubos sorbentes Tenax/análisis con GC; PTR-MS puede medir
	<i>p</i> -Cimeno	1-Metil-4-(1-metil etil)benceno	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	
	Limoneno	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexeno	C ₁₀ H ₁₆	138-86-3	

Familia química	Sustancia				Técnica(s) de medición
	Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula	Número CAS	
	<i>b</i> -Mirceno	7-Metil-3-metileno-1,6-octadieno	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	isopreno y da la suma de monoterpenos.
	<i>α</i> -Pino	2,6,6-Trimetil-biciclo[3.1.1]hept-2-eno	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	
	<i>β</i> -Pino	6,6-Dimetil-2-metilenebiciclo[3.1.1]heptano	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	
	Camfano	2,2-dimetil-3-metilenebiciclo[2.2.1]heptano	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	
	D ³ -Careno	3,7,7-Trimetilbiciclo-[4.1.0]hept-3-eno	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	
	1,8-Cineol/ Eucaliptol	1,3,3 trimetil 2 oxabicyclo[2,2,2]octano	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	

8. REFERENCIAS

- ACTRIS, 2018. Deliverable 3.17, Updated Measurement Guideline for NO_x and COVs; https://www.actris.eu/sites/default/files/Documents/ACTRIS-2/Deliverables/WP3_D3.17_M42.pdf.
- ACTRIS, 2025. Measurement Guidelines for VOC Analysis by PTR-MS, 27 pp, <https://www.actris.eu/sites/default/files/inline-files/PTRMS%20SOP%20%28April2025%29.pdf>
- AQEG-UK, 2020. Non-methane Volatile Organic Compounds in the UK. UK Air Quality Expert Group. DEFRA, 91 pp. https://uk-air.defra.gov.uk/library/reports.php?report_id=1003
- Carter, W.P., 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, Atmos. Environ., 44, 5324-5335; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>.
- CEIP, 2024. Viewer of emission inventories. Centre for Emission Inventories and projections. <https://www.ceip.at/data-viewer>
- EMEP, 2001. Manual for Sampling and Analysis; <https://projects.nilu.no/ccc/manual/index.html>.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P., Passant, N.R., 2010. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. Sci. Total Environ., 408, 16, 3374-3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>
- GAW-WMO, 2012. Report 204 Standard Operating Procedures (SOPs) for Air Sampling in Stainless Steel Canisters for Methane Hydrocarbons analysis, Report 204; <https://library.wmo.int/idurl/4/48749>.

- GAW-WMO, 2017. WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation Plan: 2016-2023, Report, 228; https://library.wmo.int/?lvl=notice_display&id=19823#.X8ZYImhKhPY.
- GAW-WMO, 2023. Guidelines for Measurements of Non-Methane Hydrocarbons in the Troposphere, Report 281; <https://library.wmo.int/idurl/4/66281>.
- Gu, S., Guenther, A., Faiola, C., 2021. Effects of anthropogenic and biogenic volatile organic compounds on Los Angeles air quality, Environ. Sci. Technol., 55, 12191-12201, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.1c01481>
- Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, ... & Wenger, A., 2015. ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, Atmos. Meas. Tech., 8, 2715 – 2736; <https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015>.
- Lewis, A. C., Evans, M. J., Hopkins, J. R., Punjabi, S., Read, K. A., Purvis, R. M., Andrews, S. J., ... & Parrington, M., 2013. The influence of forest fires on the global distribution of selected non-methane organic compounds. Atmos. Chem. Phys., 13, 851-867, <https://doi.org/10.5194/acp-13-851-2013>.
- Liu X., Zhang X., Dufresne M., Wu L., Wang T., Lara R., Seco R., Monge M., Yañez-Serrano A.M., ... & Salameh T., 2025a, Decreased abundance of volatile organic compounds in selected European cities and their secondary formation potentials ties, Atmos. Environ. Under review
- Liu, X., Zhang, X., Dufresne, M., Wang, T., Wu, L., Lara, R., Seco, R., Monge, M., ..., & Salameh, T.: Exploring the variations in ambient BTEX in urban Europe, EGUsphere [preprint], <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-2309> (Atmos. Chem. Phys, Accepted), 2025.
- Pérez Ballesta, P., 2018. EC Intercomparison of VOC measurements between National Reference Laboratories (AQUILA network), EUR 23529 EN, JRC47754, ISBN 978-92-79-10048-2; <https://dx.doi.org/10.2788/11627>.
- Pérez Ballesta, P., Baú, A. Borowiak, A., 2023. Sixth EC-JRC aromatic compounds interlaboratory comparison with automatic analysers, EUR 31516 EN, JRC133471, ISBN 978-92-68-03540-5; <https://doi.org/10.2760/779182>.
- Stratigou, E., Dusanter, S., Sauvage, S., Iturrate-Garcia, M., Pascale, C., Hellen, H., Tykkä, T., Schallhart, & Salameh, T., 2022. Report on the improved sampling methods used for the routine on-line and off-line analytical measurements of COVs with an assessment of the influence parameters; <https://hal.science/hal-04301691>.
- US-EPA, 2006. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, https://www3.epa.gov/ttn/naags/aqmguid/collection/cp2/20060228_ord_epa-600_r-05-004af_ozone_criteria_document_vol-1.pdf
- Venecek, M.A., Carter, W.P. & Kleeman, M.J., 2018. Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, J. Air Waste Manage. Assoc., 68, 1301-1316; <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1498410>.

Worton, D. R., Moreno, S., O'Daly, K., and Holzinger, R., 2023. Development of an International System of Units (SI)-traceable transmission curve reference material to improve the quantitation and comparability of proton-transfer-reaction mass-spectrometry measurements, Atmos. Meas. Tech., 16, 1061–1072, <https://doi.org/10.5194/amt-16-1061-2023>.

Useful resources:

ACTRIS SOP and measurement guidelines, reports on intercomparisons and round robin exercises for NO_x and VOC available at:

<https://actris.nilu.no/Content/?pageid=68159644c2c04d648ce41536297f5b93>.

WMO/GAW reports: https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=11565.

WHO, 2023. Overview of methods to assess population exposure to ambient air pollution; <https://www.who.int/publications/i/item/9789240073494>.

WMO, 2024. Integrating Low-Cost Sensor Systems and Networks to Enhance Air Quality Applications; <https://wmo.int/publication-series/integrating-low-cost-sensor-systems-and-networks-enhance-air-quality-applications>.

Project reports: MetNO₂ (<http://empir.npl.co.uk/metno2/>) and MetClimVOC reports, online trainings and blogs (<http://www.metclimvoc.eu/>).

EMEP manual (EMEP/CCC, 2014). EMEP/CCC 1995 and reports; https://emep.int/publ/emep2022_publications.html.