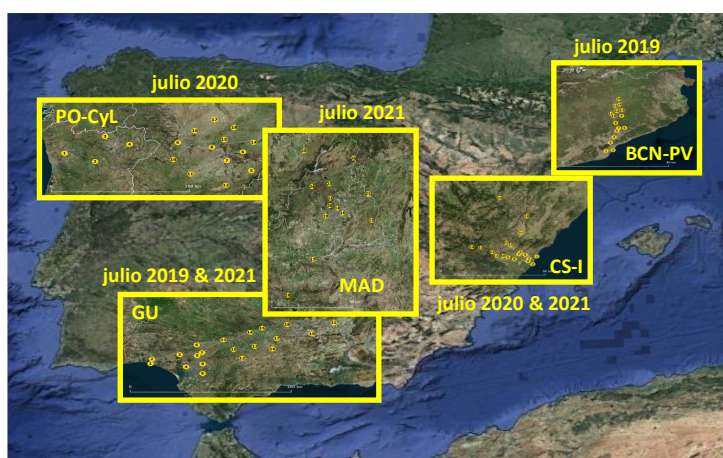


# INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LAS CONCENTRACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) OBTENIDOS EN CAMPAÑAS DE JULIO DE 2019, 2020 Y 2021

TRANSFERENCIA DE MITERD AL CSIC, 20213TE002:  
“TRANSFERENCIA A CSIC PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON LA  
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y POR COPS”

## INFORME PLAN OZONO



Realizado por:



Para:



**Noviembre 2022**

**Autores:**

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

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

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

Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

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

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)  
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)  
Univesidade de Aveiro

## **CONTENIDO**

I. INTRODUCCIÓN .....	1
I.1. OZONO TROPOSFÉRICO Y SUS PRECURSORES .....	1
I.2. OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA .....	5
II. OBJETIVOS .....	12
III. METODOLOGÍA.....	14
III.1. MEDIDAS CON DOSÍMETROS PASIVOS.....	14
III.1.1. CAMPAÑAS Y MEDICIONES .....	14
III.1.2. APLICACIÓN DE ANÁLISIS DE CLÚSTERES A LOS DATOS DE COVS.....	16
III.2. CÁLCULOS POTENCIAL MÁXIMO FORMACIÓN DE O <sub>3</sub> A PARTIR DE VALORES MIR .....	16
III.3. NIVELES DE NO <sub>2</sub> Y O <sub>3</sub> EN SUPERFICIE .....	17
III.4. NIVELES DE NO <sub>2</sub> TROPOSFÉRICO DEL SATÉLITE TROPOMI – SENTINEL-5 PRECURSOR ...	17
III.5. MEDIDAS DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS Y BLACK CARBON EN CASTELLÓN .....	17
IV. RESULTADOS: CAMPAÑAS DEL GUADALQUIVIR JULIO 2019 y 2021 .....	20
IV.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2019 .....	20
IV.2. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2021 Y COMPARACIÓN CON JULIO 2019 .....	30
IV.3. ANÁLISIS DE O <sub>3</sub> Y NO <sub>2</sub> JULIO 2019 Y 2021.....	41
IV.3.1. CAMPAÑA JULIO 2019 .....	41
IV.3.2. CAMPAÑA JULIO 2021 .....	45
V. RESULTADOS: CAMPAÑA DE BARCELONA-VIC JULIO 2019 .....	47
V.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2019 .....	47
V.2. ANÁLISIS DE O <sub>3</sub> Y NO <sub>2</sub> JULIO 2019.....	54
VI. RESULTADOS: CAMPAÑA DE PORTO-CASTILLA Y LEÓN JULIO 2020.....	58
VI.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2020 .....	58
VI.2. ANÁLISIS DE O <sub>3</sub> Y NO <sub>2</sub> JULIO 2020.....	66
VII. RESULTADOS: CAMPAÑA CASTELLÓN-INTERIOR JULIO 2020 Y 2021 .....	69
VII.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2020 .....	69
VII.2. ANÁLISIS COVs JULIO 2021 Y COMPARACIÓN CON JULIO 2020 .....	78
VII.3. ANÁLISIS DE O <sub>3</sub> Y NO <sub>2</sub> JULIO 2020 Y 2021.....	89
VII.3.1. CAMPAÑA JULIO 2020 .....	89
VII.3.2. CAMPAÑA JULIO 2021 .....	92
VII.4. RELACIÓN DE NIVELES DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS CON O <sub>3</sub> EN EMPLAZAMIENTOS URBANOS Y DE INDUSTRIA CERÁMICA .....	93
VII.4.1. L'ALCORA (URBANA CERÁMICA) .....	94
VII.4.2. ÁREA URBANA DE CASTELLÓN (UJI-ITC) .....	99
VII.4.3. CONCLUSIONES SOBRE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS EN CASTELLÓN.....	99

VIII. RESULTADOS: CAMPAÑA DE LA CUENCA DE MADRID JULIO 2021 .....	100
VIII.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2021 .....	100
VIII.2. NO <sub>2</sub> DE FONDO TROPOSFÉRICO JULIO 2021.....	107
IX. RESULTADOS: COMPARATIVA DE LAS SIETE CAMPAÑAS JULIO 2019, 2020, 2021 .....	109
IX.1. NIVELES DE COVs.....	109
IX.1.1. NIVELES DE COVs TOTALES .....	110
IX.1.2. NIVELES DE COVs POR GRUPOS .....	118
IX.2. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O <sub>3</sub> DE LOS COVs ANALIZADOS .....	123
IX.2.1. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O <sub>3</sub> TOTAL .....	123
IX.2.2. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O <sub>3</sub> POR GRUPOS DE COVs .....	131
X. CONCLUSIONES: COVs CON ALTA CONTRIBUCIÓN AL POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O <sub>3</sub> .....	136
X.1. GUADALQUIVIR JULIO DE 2019 Y 2021 .....	137
X.2. CASTELLÓN-INTERIOR JULIO DE 2020 Y 2021 .....	138
X.3. MADRID JULIO DE 2021.....	139
X.4. BARCELONA-VIC JULIO DE 2019.....	140
X.5. PORTO-CASTILLA Y LEÓN JULIO DE 2020 .....	140
XI. BIBLIOGRAFÍA .....	145



## **I. INTRODUCCIÓN**

### **I.1. OZONO TROPOSFÉRICO Y SUS PRECURSORES**

El ozono (O<sub>3</sub>) troposférico afecta a la calidad del aire desde la atmósfera urbana contaminada a las áreas remotas del planeta. Su formación requiere reacciones fotoquímicas (gobernadas por la radiación solar) con la participación de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y compuestos orgánicos volátiles (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<sub>3</sub> comienza con la oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) por radicales peróxido-orgánicos (RO<sub>2</sub>) o hidro-peróxido (HO<sub>2</sub>), (Figura 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<sub>2</sub>, durante el día su fotólisis produce óxido nítrico (NO) y un átomo de O en estado excitado (O\*), que luego reacciona con O<sub>2</sub> para formar O<sub>3</sub>. Téngase también en cuenta que los NO<sub>x</sub> (= NO + NO<sub>2</sub>) no se consumen en este proceso (es decir, es catalítico) y por tanto están constantemente disponibles para generar O<sub>3</sub>.

Hay un gran número de compuestos de N oxidado en la atmósfera, tales como NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>4</sub>, PAN en fase gas, así como otros nitratos orgánicos e inorgánicos en fase particulada. Colectivamente estas especies se conocen como NO<sub>y</sub> y su formación se desencadena por la emisión de NO principalmente. El lavado de los NO<sub>x</sub> atmosféricos se produce mayoritariamente a través de su conversión a ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 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.

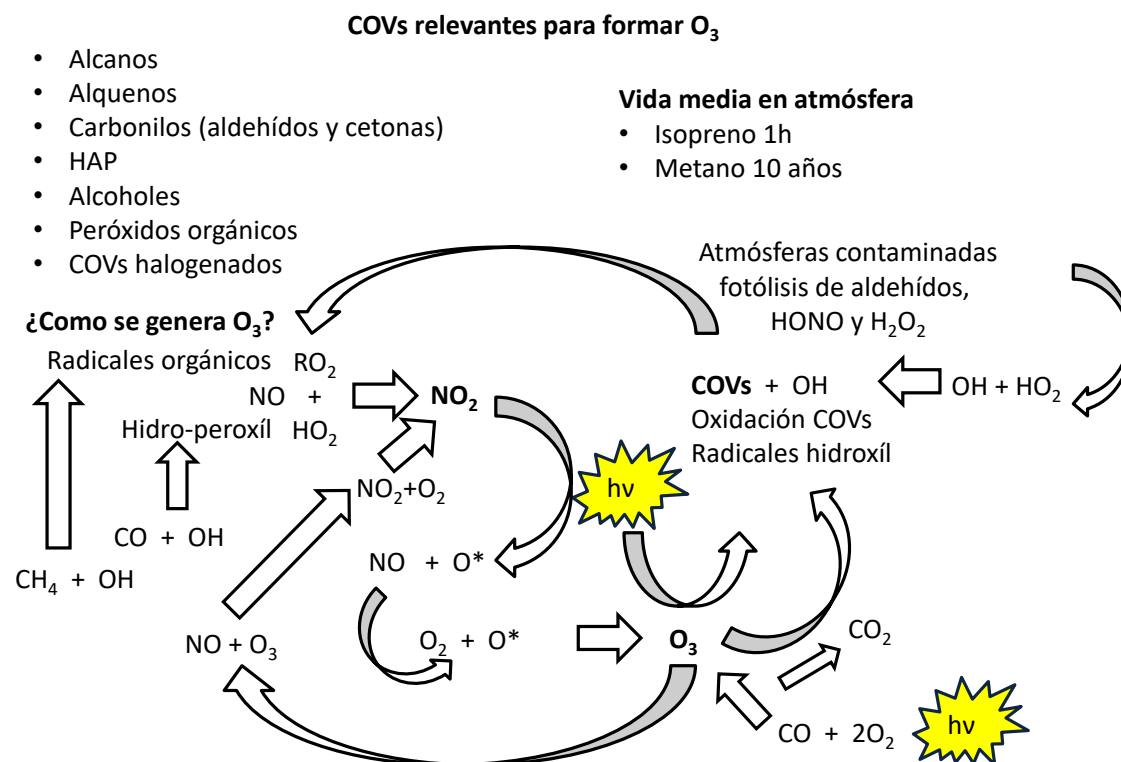


Figura 1. Esquema mostrando el ciclo del  $O_3$  y los sub-productos generados.

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 fotocopadoras 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 O<sub>3</sub> 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 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 utiliza el *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Carter, 2009; 2010; Venecek et al., 2018) que indica los valores máximos de potencial de formación de O<sub>3</sub>, en g de O<sub>3</sub> que puede formarse por cada g de COV. La Figura 2 muestra como ejemplo los valores de MIR para los COVs con mayor capacidad de formación potencial de O<sub>3</sub> (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 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. Para calcular la capacidad de formación de O<sub>3</sub> hay que tener en cuenta pues, tanto el MIR como la concentración de cada COV.

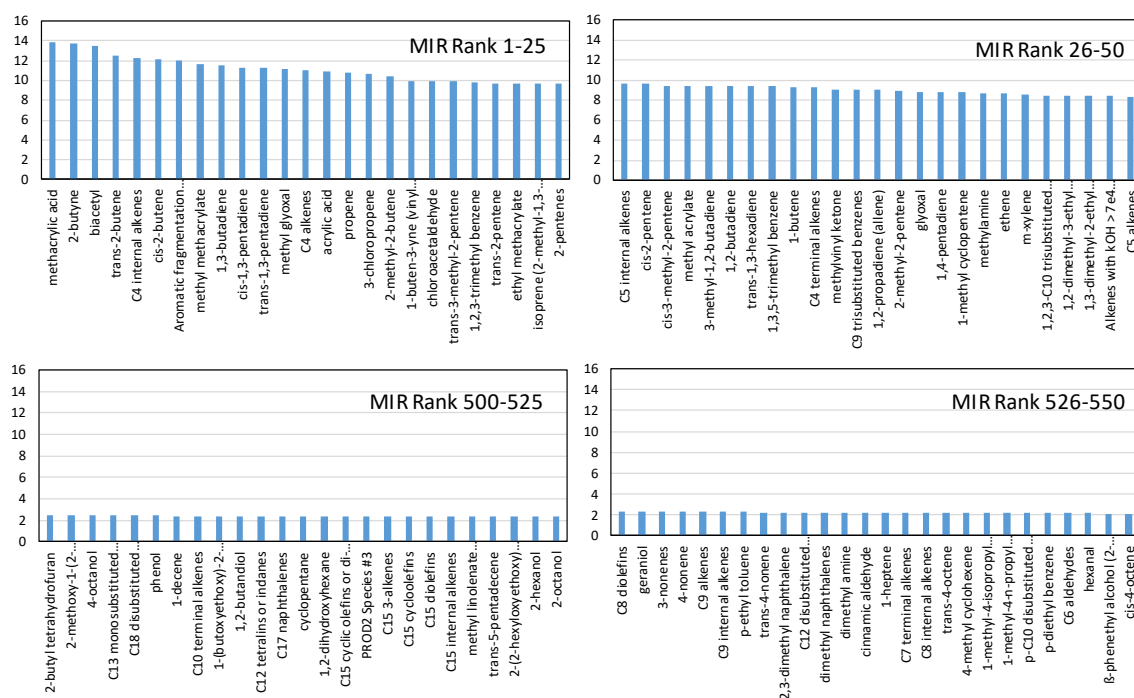


Figura 2. Ejemplos de valores altos (rango 1 a 50) y medios (500-550) de MIR (g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV). Datos obtenidos de Venecek et al. (2018).

Es importante resaltar que la concentración de O<sub>3</sub> troposférico en un momento y lugar determinado es resultado no sólo de formación fotoquímica a partir de COVs biogénicos y antropogénicos de una zona concreta, sino, 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.

Como se ha comentado anteriormente, durante la oxidación de los COVs se generan radicales oxidantes orgánicos que con el NO generan NO<sub>2</sub> que a su vez genera O<sub>3</sub>, pero además se generan aerosoles orgánicos secundarios (SOA), un componente mayoritario de PM<sub>2.5</sub>. Derwent et al. (2010) evaluaron la capacidad de formación de SOA (SOAP) de 113 COVs. Este SOAP refleja la capacidad de formación de SOA respecto al tolueno, dándole una capacidad de 100 al mismo. De manera que un SOAP de 200 indica una capacidad de generación de SOA alta, equivalente a la de dos veces la del tolueno, mientras que un SOAP de 1 indica una capacidad equivalente al 1% de la del tolueno. En la Tabla 1 se muestran los 52 COVs, de los 108 evaluados por Derwent et al. (2010), con un SOAP superior (>0.5), y a su derecha se han insertado los MIR (g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV) respectivos según Venecek et al. (2018) para comparar los potenciales de formación de SOA y O<sub>3</sub> de estos 52 COVs. Además, se han sombreado aquellos que se analizan en el presente estudio. Esta tabla muestra que los COVs con mayor SOAP son aromáticos etilbenceno, estireno, propilbenceno, m-, p-etiltolueno, tolueno, o-, m-, p-xileno, benceno, y diferentes isómeros de trimetilbenceno, presentan un SOAP de entre 212 y 21. Destaca por sus valores máximos de SOAP (216) un aldehído derivado de aromáticos, el benzoaldehído. Siguen a los aromáticos, alcanos, como dodecano y undecano (35 y 16), aromáticos biogénicos, como los monoterpenos β- y α-pineno (18 y 17). Sin embargo, benzaldehído, estireno, benceno, dodecano y undecano presentan unos valores de MIR muy bajos, y por tanto son generadores de SOA pero no de O<sub>3</sub>. El resto de los listados en este párrafo presentan SOAP >10 y MIR entre 3.5 y 9.4 μg O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV, y todos ellos se han analizado en el presente estudio. El isopreno, con alto MIR (9.7 μg O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV) solamente tiene un 2% de la capacidad de formación de SOA del tolueno.

Tabla 1. Los 52 COVs con mayor capacidad de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOAP) de los 113 evaluados por Derwent et al. (2010). SOAP refleja la capacidad de formación de SOA respecto al tolueno, dándole una capacidad de 100 al mismo. Además, se añaden para cada uno de los COVs los MIR (g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV) respectivos, según Venecek et al. (2018) para comparar los potenciales de formación de SOA y O<sub>3</sub> de cada uno de ellos. Además, se han sombreado aquellos que se analizan en el presente estudio. En negrita se marcan los valores de SOAP>10 y MIR>3. Los COVs con valores en negrita en las dos columnas tienen alta capacidad de formar SOA y O<sub>3</sub>.

Compuesto	SOAP	MIR	Compuesto	SOAP	MIR
Benzaldehyde	<b>216</b>	-0.3	trans Pent-2-ene	3.1	<b>9.7</b>
Styrene	<b>212</b>	1.7	Nonane	1.9	1.0
Ethylbenzene	<b>112</b>	<b>6.1</b>	2-Methylbut-2-ene	1.9	<b>10</b>
Propylbenzene	<b>110</b>	<b>5.6</b>	Isoprene	1.9	<b>9.7</b>
m-Ethyltoluene	<b>101</b>	<b>6.7</b>	1,3-Butadiene	1.8	<b>12</b>
Toluene	<b>100</b>	<b>4.0</b>	Propylene	1.6	2.0
i-Propylbenzene	<b>96</b>	<b>5.6</b>	Ethylene	1.3	2.0
o-Xylene	<b>96</b>	<b>7.2</b>	cis Hex-2-ene	1.3	<b>7.8</b>
o-Ethyltoluene	<b>95</b>	<b>5.3</b>	trans Hex-2-ene	1.3	<b>8.0</b>
Benzene	<b>93</b>	0.8	But-1-ene	1.2	<b>9.3</b>
m-Xylene	<b>85</b>	<b>8.5</b>	2-Methylbut-1-ene	0.9	<b>5.7</b>
p-Ethyltoluene	<b>70</b>	<b>4.3</b>	Propylene glycol	0.9	2.5
p-Xylene	<b>67</b>	<b>5.5</b>	Octane	0.8	1.2
1,2,3-Trimethylbenzene	<b>44</b>	<b>9.9</b>	Ethylene glycol	0.8	<b>3.4</b>
Dodecane	<b>35</b>	0.8	Formaldehyde	0.7	7.2
1,2,4-Trimethylbenzene	<b>21</b>	<b>7.9</b>	Ethanol	0.6	1.8
β-Pinene	<b>18</b>	<b>3.5</b>	3-Pentanol	0.6	1.8
α-Pinene	<b>17</b>	<b>4.0</b>	sec-Butanol	0.6	1.5
Undecane	<b>16</b>	0.9	Butylene	0.6	<b>9.3</b>
1,3,5-Trimethylbenzene	<b>14</b>	<b>9.4</b>	3-Methylbut-1-ene	0.6	<b>6.8</b>
3,5-Dimethylethylbenzene	<b>12</b>	<b>6.4</b>	Acetaldehyde	0.6	<b>6.1</b>
3,5-Diethyltoluene	7.5	<b>7.1</b>	Methylethylketone	0.6	1.5
Decane	7.0	0.9	Methylpropylketone	0.6	2.0
trans But-2-ene	4.0	<b>13</b>	Methyl-i-butylketone	0.6	<b>3.5</b>
cis But-2-ene	3.6	<b>13</b>	Diacetone alcohol	0.6	0.1
cis Pent-2-ene	3.1	<b>9.6</b>	Propionaldehyde	0.5	<b>6.8</b>

## I.2. OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA

La Península Ibérica en general presenta características climáticas y geográficas particulares que influyen decisivamente en las propiedades de su atmósfera, y por tanto en la calidad del aire. Entre ellas destacan:

- Una orografía abrupta y compleja, con una gran extensión de costas, que dificulta los procesos de transporte y dispersión de contaminantes en la atmósfera (vientos suaves y situaciones de calma).
- La circulación sinóptica atmosférica en esta zona del hemisferio norte durante las épocas cálidas del año, dominada por el anticiclón de las Azores y las bajas térmicas africana e ibérica, provoca una alta frecuencia de una débil circulación general. En estas condiciones, el movimiento del aire en las capas bajas viene dominado por las circulaciones locales y regionales (brisas), fuertemente condicionadas por la orografía, que dan lugar a procesos de estratificación, recirculaciones horizontales y verticales de masas de aire y bajas tasas de renovación, así como una escasa limpieza atmosférica (baja precipitación,) (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Millán, 2014).
- Una elevada insolación, que, afectando a masas de aire estancadas o recirculadas, por tanto, cargadas de precursores, favorece la formación de contaminantes secundarios fotoquímicos, como O<sub>3</sub>, partículas y numerosos compuestos secundarios orgánicos e inorgánicos.
- Una alta intensidad de emisión estival de contaminantes orgánicos volátiles biogénicos de la vegetación, contribuyendo a aumentar los niveles de precursores de contaminantes fotoquímicos.
- Una alta densidad de población e industrialización, en las zonas costeras y en ciudades interiores, que conlleva altas emisiones de precursores antropogénicos en zonas relativamente limitadas en extensión.
- Como parte de la cuenca Mediterránea, la Península Ibérica es receptora de contaminantes transportados a larga distancia desde Europa que tienen influencia en el O<sub>3</sub> en superficie (Lelieveld et al., 2002; Gerasopoulos et al., 2005).

Los seis aspectos anteriores generan un escenario idóneo para el desarrollo de frecuentes episodios de contaminación fotoquímica, similares a la de otras regiones del mundo con clima mediterráneo como la cuenca de Los Ángeles, en EE.UU. Estos episodios son complejos porque el origen de estos contaminantes fotoquímicos puede ser diverso, a saber:

- Estratosférico, por transporte descendiente de masas de aire enriquecidas de O<sub>3</sub> estratosférico.
- Hemisférico, por transporte desde Asia y Rusia, en el Mediterráneo oriental sobretudo, o desde Norteamérica en Europa occidental (TFHTAP-ECE, 2010), posible debido al tiempo de vida del O<sub>3</sub> en la troposfera libre, del orden de varias semanas.
- Regional (transfronterizo o del propio país), por transporte de masas aéreas o por recirculación horizontal y vertical de las mismas (Gangoiti, et al., 2001, 2006a, 2006b; Valdenebro et al. (2011); Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2017 y 2018; Pay et al., 2019).
- Local, como es el caso de grandes aglomeraciones urbanas e industriales en donde, generalmente a decenas de kilómetros a sotavento, e incluso en zonas urbanas de las

periferias, hay tiempo para la producción de contaminantes secundarios por reacciones fotoquímicas (Pay et al., 2019).

Además, parte de estos contaminantes fotoquímicos secundarios se consumen en reacciones posteriores (como la titración del O<sub>3</sub> por NO en áreas urbanas).

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2021) expone que las PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> troposférico son los contaminantes atmosféricos que tienen mayor impacto en la salud humana. Por otra parte, la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2021a) estima unas 307000, 40400 y 16800 muertes prematuras en la UE-27 atribuibles directamente a los efectos de estos tres contaminantes en 2019. Las diferencias entre ellos se deben tanto al probable diferente grado de impacto en la salud de los contaminantes, como al hecho de que los mayores niveles de exposición de O<sub>3</sub> se alcanzan en áreas rurales (con menor población).

En las últimas décadas España ha hecho un gran esfuerzo para reducir las emisiones de PM atmosférico primario, así como de la mayor parte de sus precursores antropogénicos gaseosos, tanto en base a la aplicación de las directivas europeas de reducción de emisiones, como a la aplicación de normativa nacional y a las actuaciones de las CCAA y de los municipios. El resultado es que, en España, y como media se ha pasado de incumplir los valores límite diario y anual de PM<sub>10</sub> en 49 zonas de calidad del aire en 2005 a ninguna en 2020. Por otra parte, la disminución media de niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en España alcanza entre 30 y 40% desde 2001 a 2019. Sin embargo, los niveles de O<sub>3</sub> se han mantenido constantemente altos en el mismo periodo, o incluso tienen una tendencia a aumentar en áreas urbanas (Querol et al., 2016).

Diferentes estudios de modelización en las ciudades de Madrid y Barcelona han constatado el aumento del O<sub>3</sub> en zonas urbanas al introducir diferentes estrategias de reducción de emisiones de NO en el tráfico rodado relacionadas con cambios de combustible (gas natural, híbrido, eléctrico) (Gonçalves et al., 2008, 2009, 2011; Soret et al., 2014). Todas estas medidas suponen una reducción de emisiones, que llevan asociada un aumento de los picos de O<sub>3</sub> entorno a un ~1-2% en zonas urbanas debido a la reducción de NO en zonas con limitación por COV. Sin embargo, la reducción de emisión de precursores en zonas urbanas contribuye a reducir O<sub>3</sub> en áreas rurales a sotavento. Por su parte, las sucesivas evaluaciones anuales de la calidad del aire en España del MITECO muestran, para la mayor parte del territorio, niveles por encima del valor objetivo (R.D. 102/2011). Los resultados de análisis de tendencias temporales (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Diéguez et al., 2014; EEA, 2014; Querol et al., 2014, 2016), muestran las mismas conclusiones en relación con las tendencias del O<sub>3</sub> en la última década, es decir, el mantenimiento o muy ligera reducción de las concentraciones en las áreas rurales, y, por el contrario, un incremento en las áreas urbanas.

Los valores objetivo de O<sub>3</sub> de protección a la salud humana y ecosistemas se incumplen en amplias zonas del continente europeo, pero con especial severidad en el sur del mismo (Figura 3). Esta mayor incidencia se debe a que el O<sub>3</sub> es un contaminante fotoquímico, y por tanto la mayor radiación solar favorece su formación, además de que las emisiones de sus precursores (COVs antrópicos y biogénicos, y NO<sub>x</sub> antropogénicos) puedan ser más elevadas en el sur del continente. 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 4), pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes. La

Figura 3 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 por probablemente sus causas sean tanto factores meteorológicos, como la reducción de emisiones de precursores en junio-julio (cuando se producen principalmente las superaciones en esta región). Como muestra Querol et al. (2021), en las 11 mayores ciudades españolas, en junio-julio 2020 el tráfico aún se reducía en 20%. Los resultados de la evaluación de calidad del aire en España para 2021, parecen dar resultados similares a los de 2020. 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 España los niveles de O<sub>3</sub> diarios, así como los percentiles 93.2 de los máximos diarios octo-horarios (MD8h, parámetro utilizado como valor objetivo de protección a la salud humana y que no debe superar 120 µg m<sup>-3</sup>) en estaciones de fondo regional se han mantenido constantes entre 2000 y 2019, mientras que en las estaciones de tráfico, fondo urbano e industriales han incrementado (Figura 5). La mayoría de estas tendencias pierden su significación estadística o incluso la propia tendencia si consideramos 2010-2019. Por otra parte, las superaciones del umbral de información horario de O<sub>3</sub> (180 µg m<sup>-3</sup>) se han reducido drásticamente en el periodo 2000-2019 (Figura 5), en paralelo con la reducción de sus precursores (NO<sub>x</sub> y COVs), pero otra vez desaparece esta tendencia si consideramos solamente 2010-2019 (Figura 5). Por consiguiente, respecto a inicios de este siglo, se han reducido marcadamente la intensidad y frecuencia de episodios de O<sub>3</sub>, y se han incrementado sus niveles urbanos e industriales, sobre todo entre 2000 y 2008. Desde entonces estas tendencias se debilitan mucho o desaparecen, con valores pico y de fondo constantes a lo largo de 2010-2019, con incrementos marcados interanuales dependiendo de la frecuencia e intensidad de olas de calor que favorecen la formación de O<sub>3</sub> (Figura 5). Ello no indica que las olas de calor sean las causantes del problema, y por tanto no sea necesario actuar. Así, en 2003 y 2015, dos años con olas de calor muy potentes, la frecuencia e intensidad de los episodios de O<sub>3</sub> fueron muy inferiores en 2015 (Figura 5) debido a las marcadamente inferiores emisiones de precursores.

Si nos centramos en la variación espacial del percentil 93.2 de la concentración MD8h de O<sub>3</sub>, el número de superaciones del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup> del MD8h y de las superaciones horarias del umbral de información de 180 µg m<sup>-3</sup> (Figura 6), los puntos negros se concentran claramente en las siguientes zonas, clasificadas por orden de severidad de la contaminación:

- Cuenca Barcelona-Plana de Vic.
- Cuenca de Madrid, especialmente zona noreste.
- Cinturón interior montañoso Mediterráneo de Murcia a Cataluña.
- Cuenca del Guadalquivir.
- Cuenca del Ebro.
- Extremadura.
- Zonas específicas de Castilla y León y Castilla la Mancha.

El origen de la contaminación por O<sub>3</sub> en estas zonas puede variar ampliamente (mayor o menor proporción de causas locales/regionales frente al O<sub>3</sub> importado de otras zonas), pero en algunas de ellas, sobre todo en las 5 primeras, la contribución de O<sub>3</sub> generado a partir de precursores locales/regionales puede ser muy relevante en los episodios agudos de contaminación.



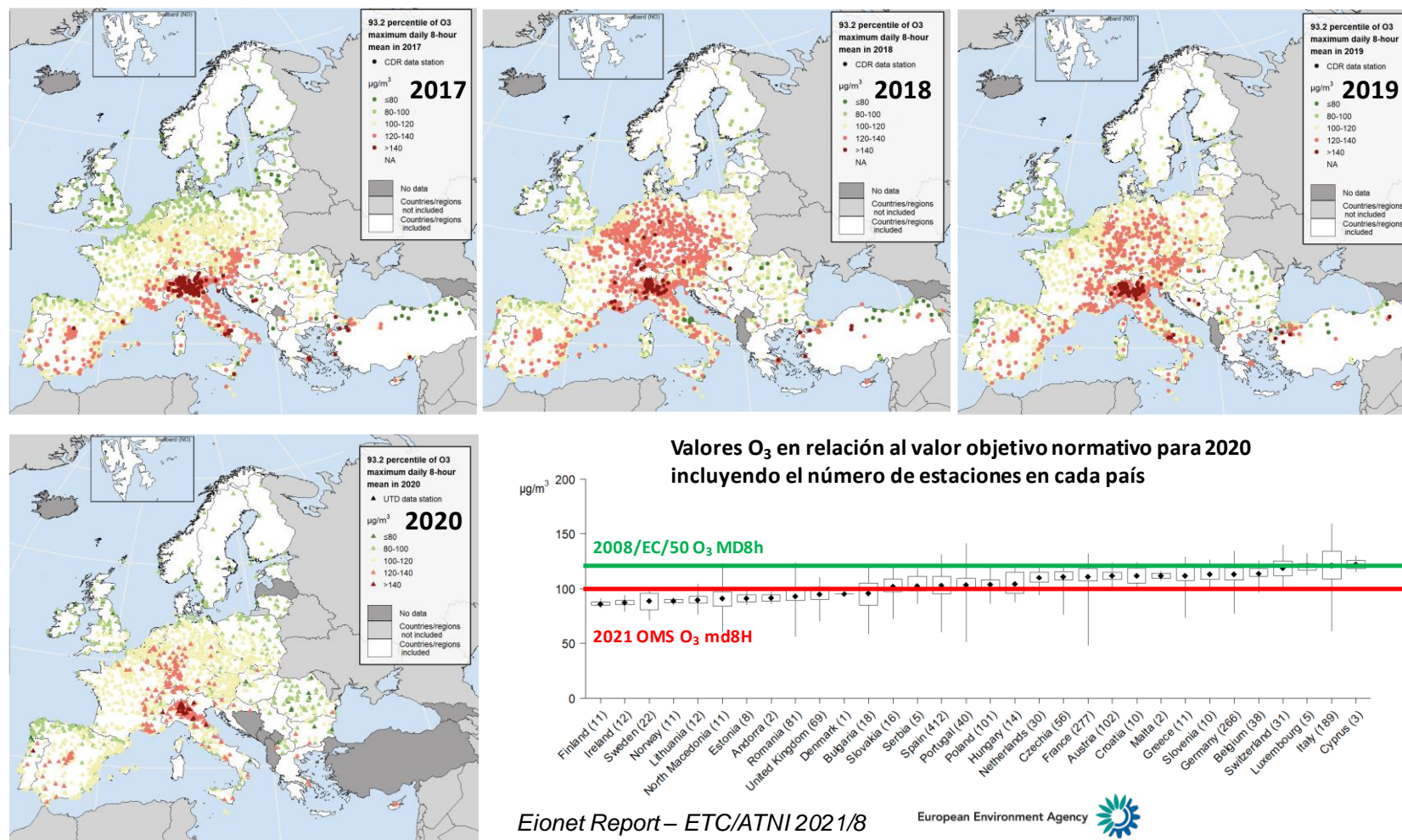
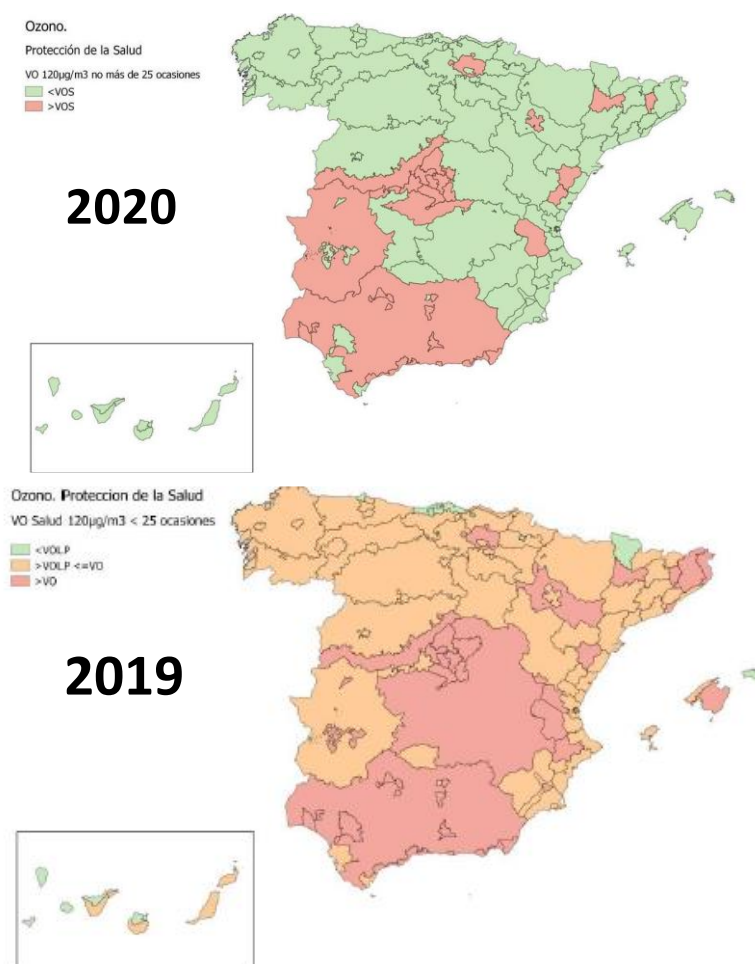


Figura 3. Valores de 2017-2020 para el percentil 93.2 de los niveles MD8h de O<sub>3</sub> en Europa (EEA, 2021b).



Como se ha expuesto anteriormente los COVs y NO<sub>x</sub> son precursores del O<sub>3</sub> troposférico. Mientras que las medidas de NO<sub>x</sub> son frecuentes en las redes de calidad del aire por exigencias normativas, las medidas de COVs en España son muy escasas, aun siendo estas claves para entender los procesos de formación de O<sub>3</sub>, validar modelos de calidad del aire y sugerir estrategias para reducir este contaminante complejo.

Por este motivo el presente estudio se centra en aportar datos sobre niveles y especies de COVs en España en base a medidas específicas realizadas en el mes de julio (mes con mayores concentraciones de O<sub>3</sub> en España) de diferentes años.



*Figura 4. Zonas de calidad del aire que superan el valor objetivo de protección de la salud en España en 2019 y 2020 (percentil 93.2 de los niveles MD8h de O<sub>3</sub> > 120 µg m<sup>-3</sup>) (MITERD, 2020, 2021).*

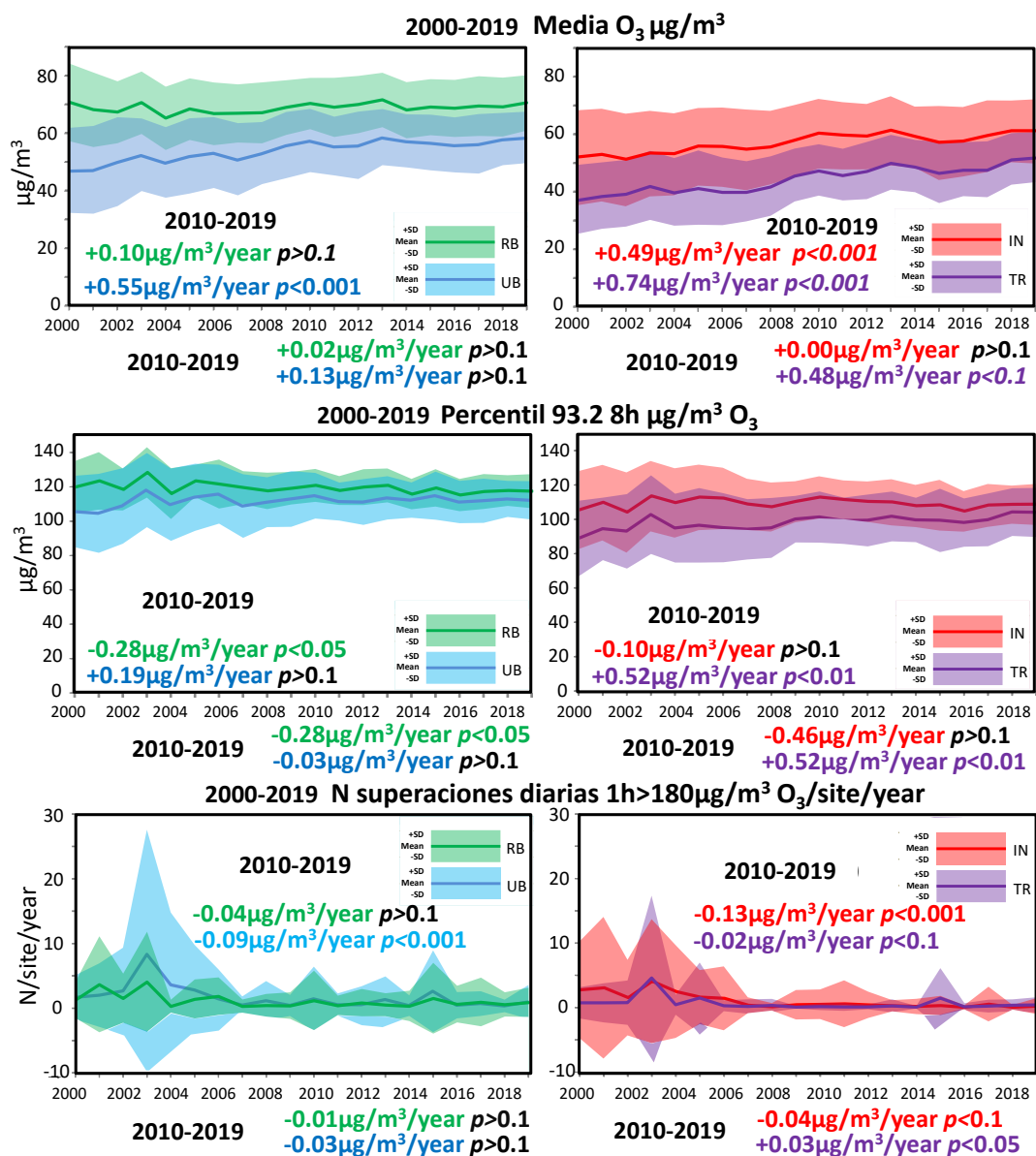


Figura 5. Tendencias 2000-2019 para diferentes parámetros de O<sub>3</sub> en España. Medias para diferentes tipos de estaciones de calidad del aire en España: RB fondo regional, UB fondo urbano, TR tráfico, IND industrial.

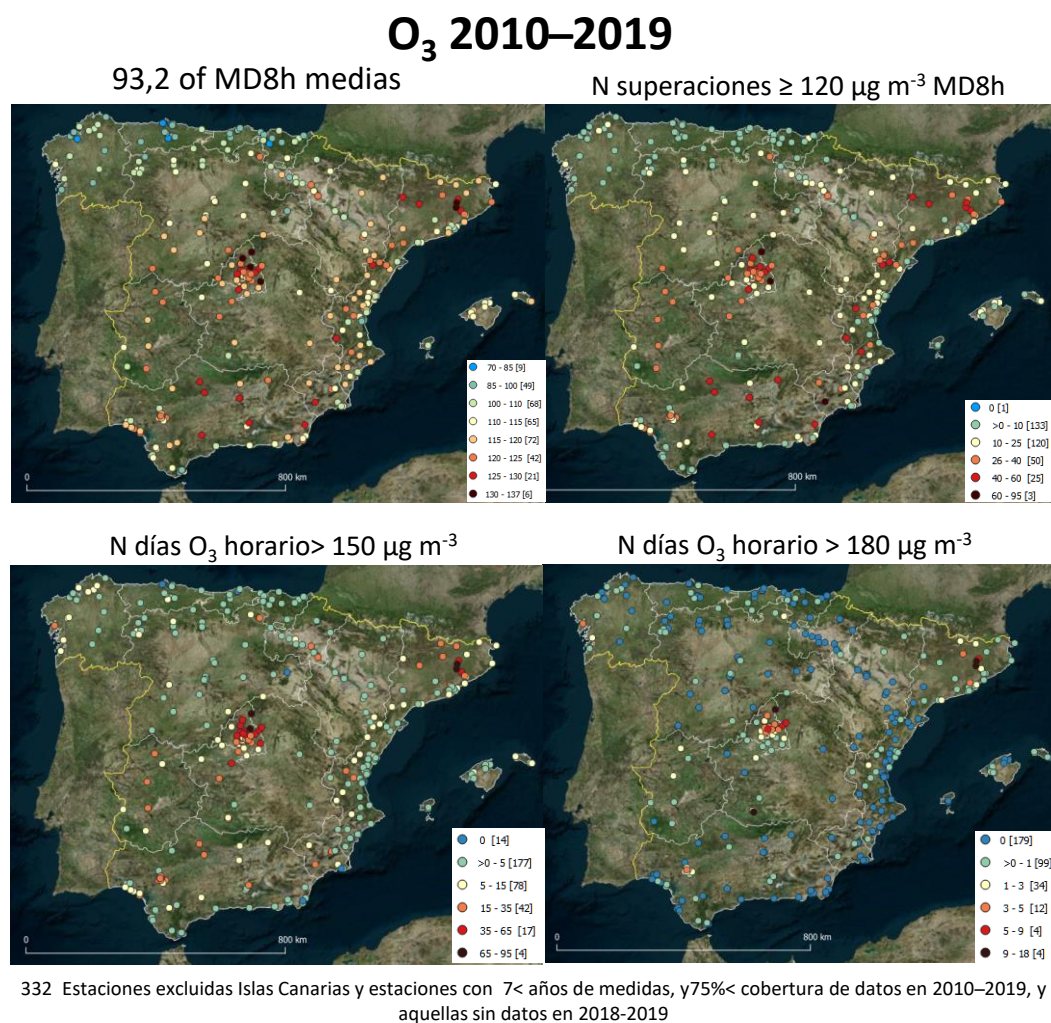


Figura 6. Variación espacial de diferentes parámetros de O<sub>3</sub> en España con datos medios 2010-2019.

## II. OBJETIVOS

Para el estudio de la dinámica de formación del O<sub>3</sub> troposférico en el territorio español en el marco de las transferencias directas recibida por el CSIC en 2021-2023 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares a finales en 2022 y 2024. Estas actuaciones cubren parte de las previstas para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2025).

Por parte del CSIC, CEAM, Universidad del País Vasco, Universidad de Huelva y Universidad de Zaragoza:

- Estudio de tendencias de concentraciones de O<sub>3</sub> y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2023.
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> durante el período de confinamiento por la COVID-19.
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O<sub>3</sub> en los estudios llevados a cabo hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, País Vasco, Puertollano, Comunidad Valenciana y Andalucía Occidental.
- **Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, Aragón, La Rioja, País Vasco, Navarra, Barcelona, Castellón, Valencia, Tarragona, Huelva, en 2019-2023.**

Por parte del BSC e ITC:

- 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 cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León).
- 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.
- 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.

En base a lo expuesto en el apartado anterior y en la actuación marcada en negrita unos párrafos más arriba, este informe tiene como objetivo la obtención de datos sobre niveles de COVs en diferentes cuencas españolas con problemas de calidad del aire en lo referente a O<sub>3</sub> troposférico. Así pues, este informe da respuesta a resultados parciales sobre mediciones de concentraciones de COVs en aire ambiente.

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, 2021, 2022 y 2023 con los objetivos de:

- Determinar la distribución espacial y cuantificar los niveles promedio de O<sub>3</sub> y algunos de sus precursores (NO<sub>2</sub> y COVs) en diferentes cuencas aéreas; y
- Obtener una especiación detallada de una serie de COVs (oxigenados, OCOVs; e hidrogenados, HCOVs) y compararla entre las cuencas estudiadas.
- Medir concentraciones de COVs en las proximidades de focos de emisión relevantes, como clústers petroquímicos y químicos, tráfico rodado, gasolineras, talleres de pintura de automóviles, puertos y papeleras.

**Con este fin se han realizado campañas de medida 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) y Madrid (2021), Aragón, Aragón, La Rioja, País Vasco, Navarra y Tarragona (2022). El presente informe resume la metodología, resultados y las conclusiones de las campañas de 2019, 2020 y 2021. Los de la campaña de 2022, se resumen en el informe central 'Bases Científicas para un Plan Nacional de Ozono', y las de las campañas de medición en puntos cercanos a focos relevantes de emisión de COVs (tráfico rodado, clústers petroquímicos, gasolineras, talleres de vehículos, puertos, papeleras) en los informes A3.2 y A3.3.**



### III. METODOLOGÍA

#### III.1. MEDIDAS CON DOSÍMETROS PASIVOS

##### III.1.1. CAMPAÑAS Y MEDICIONES

Las campañas de muestreo y análisis de niveles de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y COVs se realizaron en los meses de julio de 2019, 2020, y 2021, con aproximadamente 15 días de duración en cada una y con hasta 21 emplazamientos de medida (Figura 7). Los detalles de cada emplazamiento de medición se presentan en el apartado de resultados de cada zona.

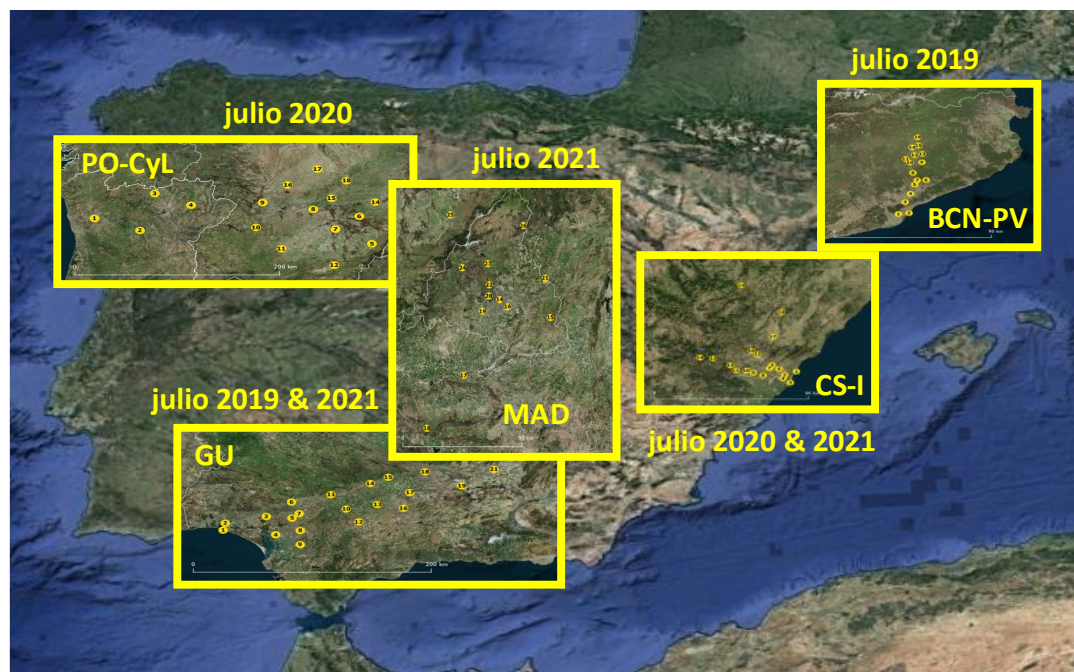


Figura 7. Zonas donde se realizaron las campañas de muestreo y análisis de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y COVs en julio de 2019, 2020 y 2021.

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) (Figura 8). Los muestreos se realizaron cubriendo los siguientes periodos con los emplazamientos señalados:

- **Guadalquivir 2019:** 27 de junio a 12 de julio de 2019, 21 emplazamientos entre Huelva y Úbeda.
- **Guadalquivir 2021:** 28 de junio a 14 de julio de 2021, 14 emplazamientos entre Huelva y Villanueva del Arzobispo.
- **Barcelona-Vic 2019:** 3 a 17 de julio de 2019, 16 emplazamientos entre Barcelona y Sant Pere de Torelló.
- **Porto-Castilla y León 2021:** 13 a 25 de julio 2020, 18 emplazamientos entre Porto y Sepúlveda.
- **Castellón-Interior 2020:** 14 a 24 de julio 2020, 19 emplazamientos entre Benicàssim y Vilafranca-Cirat.

- **Castellón-Interior 2021:** 28 de junio a 14 de julio 2021, 19 emplazamientos entre Benicàssim y Vilafranca-Cirat.
- **Madrid 2021:** 28 de junio a 14 de julio 2021, 13 emplazamientos entre El Atazar y S. Pablo de los montes y Segovia y Orusco de Tajuña.

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). En las primeras campañas los dosímetros de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> fueron Palmes, y fueron analizados por Gradko en UK.



*Figura 8. Dosímetros Gradko (para O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>) y Radiello (para COVs) instalados en un emplazamiento de medida.*

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 HVOCS y 59 OVOCs. Los COVs m,p-xileno y estireno se descartaron en la campaña de Guadalquivir 2021, Madrid 2021 y Castilla y León 2020 por problemas de contaminación de muestras.

**Las limitaciones más significativas del método empleado** en este estudio para medida de niveles de COVs relevantes en la formación de O<sub>3</sub> son:

- Que no se puede determinar el isopreno correctamente ya que es un compuesto demasiado volátil para ser adsorbido por los dosímetros. La emisión de dicho compuesto en gran variedad de especies vegetales es muy característica.
- Del mismo modo no se pueden determinar COVs <C<sub>5</sub>, también con alta capacidad de formación de O<sub>3</sub>.

**Las limitaciones propias de la metodología** de muestreo son:

- 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; y
- El muestreo pasivo por difusión se puede ver afectado por elevadas velocidades del viento y por elevadas humedades continuadas en el tiempo.

Por último, en cuanto a la **metodología analítica**, existen dos limitaciones importantes:

- 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; y
- 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 (por ejemplo, para la 2-pentanona se ha promediado entre el valor del isopentanal y el del pentanal).

### III.1.2. APLICACIÓN DE ANÁLISIS DE CLÚSTERES A LOS DATOS DE COVS

En el estudio de Guadalquivir se realizó un análisis clúster para agrupar los >75 compuestos COVs detectados mediante dosímetros pasivos (45 HCOVs y 33 OCOVs en la campaña de Guadalquivir fue donde se detectaron más especies) con el objetivo de determinar patrones de variación espacial de precursores de O<sub>3</sub> y productos de reacciones de compuestos con O<sub>3</sub> (entre otros), en función de la localización (coordenada de longitud O a E).

Para poder agrupar los COVs por su variación espacial, los niveles promedio de cada uno de ellos se han normalizado dividiendo la concentración de cada COV en cada localización por la máxima concentración medida en cualquiera de las localizaciones. De esta manera, las concentraciones son adimensionales y están dentro de un rango comprendido entre 0 y 1.

El algoritmo de k-medias divide un conjunto de  $n$  muestras en  $k$  clústeres  $C = \{C_1, C_2, \dots, C_k\}$  de igual varianza minimizando la suma de las distancias al cuadrado de las muestras al centro de clúster más cercano, descrito por la media de las muestras  $\mu_j$ :

$$\sum_{i=0}^n \min_{\mu_j \in C} |x_i - \mu_j|^2$$

Se ha utilizado el módulo Scikit-learn implementado en lenguaje Python (Pedregosa et al., 2011) para calcular el algoritmo de k-medias.

### III.2. CÁLCULOS POTENCIAL MÁXIMO FORMACIÓN DE O<sub>3</sub> A PARTIR DE VALORES MIR

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 µgO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) resultante de multiplicar su concentración por su MIR. Así mismo se puede obtener el PMFO total sumando los PMFOs de los COVs analizados para emplazamiento de muestreo. Obviamente, este potencial de formación es máximo 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 (Tabla 2). 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.

Tabla 1. Valores de MIR (Maximum Incremental Reactivity, Carter, 1999, 2009, 2010 y Veneczek et al., 2018) para algunos ejemplos de COVs precursores de O<sub>3</sub> no analizados en el presente estudio.

MIR	gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>		MIR
	gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>		gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>
Buteno	9.42	Ácido acético	0.66
Penteno	6.97	2-metil-3-buten-2-ol	4.73
Isopreno	10.28	Metano	0.014
Propionaldehído (<LD)	6.83	Etano	0.26
Metanol	0.65	Propano	0.46
Etanol	4.45	Butano	1.08
Eteno	8.76	Pentano	1.23
Propeno	11.37	Etino	0.93
Ácido fórmico	0.062		

### III.3. NIVELES DE NO<sub>2</sub> Y O<sub>3</sub> EN SUPERFICIE

En la mayoría de las campañas (en el caso de Castellón, ver III.5), se han utilizado los datos horarios medidos en las estaciones de vigilancia de la calidad del aire gestionadas por el MITERD para (i) analizar las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> en superficie durante las campañas y complementar la información de las mismas y (ii) para corregir y validar las mediciones de dosímetros de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> (en caso de utilizarse). Se han usado sólo los datos de aquellas estaciones con monitor de O<sub>3</sub> y con un mínimo del 60% de datos disponibles durante cada periodo de muestreo.

### III.4. NIVELES DE NO<sub>2</sub> TROPOSFÉRICO DEL SATÉLITE TROPOMI – SENTINEL-5 PRECURSOR

Con el objetivo de complementar la información de las mediciones realizadas durante la campaña y obtener información sobre los niveles de NO<sub>2</sub> de fondo, se utilizan las observaciones del *Tropospheric Monitoring Instrument* (TROPOMI; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA). En funcionamiento desde finales de 2017, desde verano de 2019 este instrumento provee mediciones de gases traza atmosféricos con una muy buena resolución (5.5 × 3.5 km).

### III.5. MEDIDAS DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS Y BLACK CARBON EN CASTELLÓN

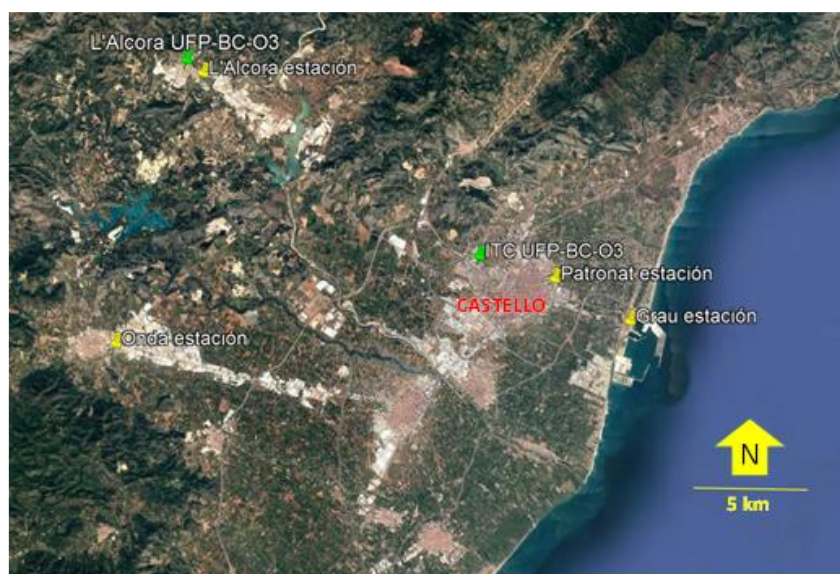
En la campaña de Castellón las medidas de COVs, O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> se completaron con medidas de partículas ultrafinas (*ultra fine particles*, UFP) y carbono negro (*black carbon*, BC) en continuo para evaluar los niveles y origen de UFP en una zona costera con elevada radiación solar y

afectada por emisiones petroquímicas y cerámicas. El origen de las UFP (<0.1 µm y medidas en número de partículas en vez de masa como las PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>) es i) el tráfico rodado, ii) las emisiones industriales, ii) emisiones biogénicas, iv) formación fotoquímica de nuevas partículas (nucleación) en la atmósfera a partir de gases precursores antrópicos y biogénicos. Aunque generalmente la fuente de tráfico es la más abundante en zonas urbanas, la nucleación de UFP puede contribuir mucho a los niveles de éstas, especialmente si la radiación solar es elevada y los niveles de O<sub>3</sub> son altos. Estos procesos de nucleación pueden incrementar muy marcadamente cuando los niveles de otros contaminantes como las PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> son muy bajos, pues de presentar altos niveles de PM se favorece la condensación de fases oxidadas de gases precursores sobre partículas existentes. Así pues, altos niveles de UFP por nucleación no necesariamente indican una zona antrópicamente muy contaminada.

Para estas medidas se seleccionaron la terraza superior del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I (ITC-UJI) en la zona norte de la conurbación de Castelló, y la terraza-jardín de una casa adosada particular en la zona noroeste de la conurbación de L'Alcora (Figura 9). En estos emplazamientos se instalaron equipos de medición de UFP Disc-Mini (*Testo DiSCmini - Handheld nanoparticle counter*, con rango de medida de 10 a 800 nm), un microethalómetro para la medida de los niveles de BC (microAeth® / AE51) y un equipo de medida de O<sub>3</sub> por espectrometría ultravioleta (POM™, *Personal Ozone Monitor*™). El BC se utiliza en este estudio como trazador de la contribución del tráfico. Incrementos de BC y UFP simultáneos pueden indicar procedencia del tráfico rodado, mientras que altos niveles de UFP con bajo BC, descarta la fuente del tráfico como fuente causante del episodio.

Para apoyar la interpretación de las medidas citadas se obtuvieron los datos de PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, humedad relativa (HR), temperatura (T), dirección y velocidad de viento de las siguientes estaciones de calidad del aire y meteorológicas de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica (RVVCCA) de la Generalitat Valenciana, lo más próximas posible a los dos emplazamientos de medida citados (Figura 9):

- PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub> de la estación de calidad del aire de L'Alcora, próxima al emplazamiento de L'Alcora.
- PM<sub>10</sub> de la estación del Grau-Castellón y SO<sub>2</sub> de la estación de Patronato-Castellón (próxima a ITC-UJI).
- HR y T datos de viento de la estación de Patronato-Castellón (próxima a ITC-UJI).
- HR y T datos de viento de la estación de Onda, próxima al emplazamiento de L'Alcora.
- Radiación solar de la estación del Grau-Castellón (representando toda la zona).



*Figura 9. Ubicación de los emplazamientos de medida de UFP, BC, O<sub>3</sub>, y estaciones de calidad del aire y meteorológicas de donde se han obtenido datos adicionales.*

#### IV. RESULTADOS: CAMPAÑAS DEL GUADALQUIVIR JULIO 2019 y 2021

##### IV.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2019

Como se describe en la metodología se realizó un muestreo (de 16 días) y análisis de HCOVs y OCOVs del 27 junio al 12 julio de 2019. En el análisis que sigue se han omitido las localizaciones de Osuna y Almodóvar del Río por errores en los sistemas de medición, por lo que se dispone de datos de 19 emplazamientos (Figura 10). La Tabla 3 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 31 COVs con mayor concentración); y las Tablas 4 y 5, los resultados completos para cada zona distinguida y COV analizado.

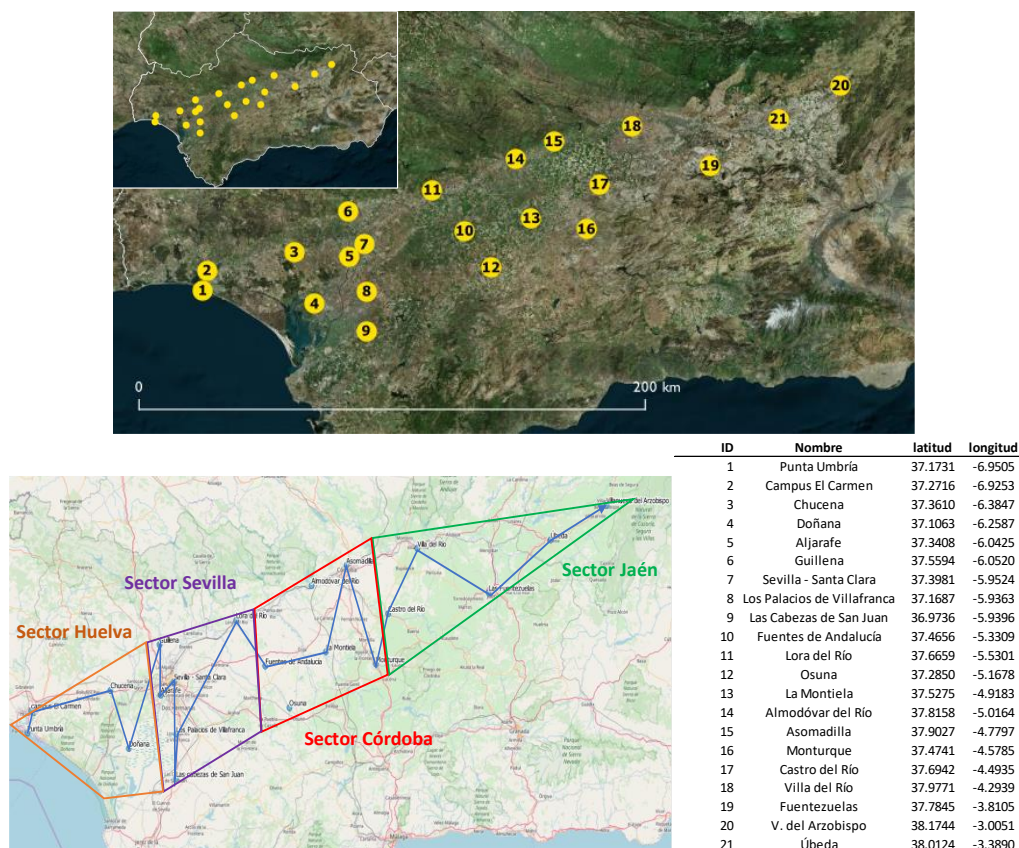


Figura 10. Superior: Localización de los dosímetros utilizados en el análisis clúster. Inferior: Zonas distinguidas en la interpretación de resultados. Se han obviado los resultados medidos en Almodóvar del Río y Osuna por errores de medida.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de  $157 \mu\text{g m}^{-3}$ , siendo Sevilla-Santa Clara la localización con mayor concentración ( $282 \mu\text{g m}^{-3}$ ), y Las Fuentezuelas la de menor concentración ( $31 \mu\text{g m}^{-3}$ ). En promedio, el 82% de los COVs tienen origen antropogénico, mientras que solo el 6% son de origen biogénico (Figura 11a). El resto (12%) puede tener ambos orígenes, especialmente los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provenientes de la oxidación de COVs muy diferentes. La baja contribución de los compuestos de origen biogénico (especialmente entre Córdoba y Jaén) a pesar de que el área de estudio esté escasamente poblada, se debe a que la vegetación dominante son plantaciones de olivos, los cuales tienen emisiones muy bajas de COVs en comparación con otras especies (Baratella et al., 2015). En estudios realizados en el mes de julio en Castilla y León 2020, Barcelona-Vic 2019,

Castellón-Interior 2020 y 2021, y Madrid 2021, la suma de COVs alcanzó 17, 52, 21 y 48, y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , muy inferiores a los 157  $\mu\text{g m}^{-3}$  del Guadalquivir 2019. Así mismo en la campaña de julio de 2021 en el Guadalquivir se registró una media de COVs totales de 59  $\mu\text{g m}^{-3}$ , muy inferior a las de 2019.

*Tabla 2. COVs con una concentración promedio superior a 1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).*

	Compuesto	Clúster	Fórmula molecular	Grupos funcionales	Concentración media ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Origen
1	1-Hepteno	3	C7H14	Alqueno	23.42	A
2	Dodecano	3	C12H26	Alcano	18.33	A
3	1-Octeno	3	C8H16	Alqueno	13.15	A
4	Tolueno	1	C7H8	Aromático	10.42	A
5	Tetradecano	0	C14H30	Alcano	9.32	A
6	Decano	3	C10H22	Alcano	8.49	A
7	Propilbenceno	3	C9H12	Aromático	4.78	A
8	Butilacetato	1	C6H12O2	Éster	4.17	A/B
9	Hexano	1	C6H14	Alcano	4.14	A
10	Camfeno	3	C10H16	Terpeno	3.47	B
11	Benceno	3	C6H6	Aromático	3.16	A
12	Etilbenceno	1	C8H10	Aromático	3.03	A
13	Nonano	3	C9H20	Alcano	2.94	A
14	Heptano	1	C7H16	Aromático	2.89	A
15	Ácido propanoico	1	C3H6O2	Ácido Carboxílico	2.85	A
16	Undecano	3	C11H24	Aromático	2.76	A
17	$\alpha$ -pineno	0	C10H16	Terpeno	2.54	B
18	o-Xileno	1	C8H10	Aromático	2.31	A
19	Hexametildiclotrisiloxano	3	C6H18O3Si3	Siloxano	2.22	A
20	Tetracloroetileno	1	C2Cl4	Halogenado	2.20	A
21	Heptanal	2	C7H14O	Aldehído	2.17	A/B
22	1,3,5-Trimetilbenceno	1	C9H12	Aromático	1.82	A
23	Pivaldehído	4	C5H10O	Aldehído	1.81	A/B
24	m,p-Xileno	1	C8H10	Aromático	1.76	A
25	Butanal	2	C4H8O	Aldehído	1.71	A/B
26	Octano	3	C8H18	Alcano	1.49	A
27	4-Etiltolueno	3	C9H12	Aromático	1.47	A
28	Nonanal	2	C9H18O	Aldehído	1.36	A/B
29	1,2,3-Triclorobenceno	1	C6H3Cl3	Halogenado	1.29	A
30	Acetona	3	C3H6O	Cetona	1.20	A/B
31	Metilciclohexano	0	C7H14	Hidrocarburo	1.05	A

La Tabla 3 lista los COVs presentes en concentraciones superiores a 1  $\mu\text{g m}^{-3}$  ordenados por la concentración promedio en todas las localizaciones, indicando el potencial origen. Los grupos dominantes son alquenos, alcanos, hidrocarburos aromáticos, alquenos, y en menor proporción ésteres, ácidos carboxílicos y aldehídos, muchos de ellos (sobretudo, aromáticos, alquenos y aldehídos) con alto potencial de formación de O<sub>3</sub> (ver más adelante).

La Figura 11b muestra la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio. Los hidrocarburos contribuyen a la mayor parte de la concentración de COVs (78%), de los cuales un 33% son alcanos, un 24% alquenos y un 21% aromáticos. Los aldehídos contribuyen con un 8%, los terpenos 4%, ésteres 3%, cetonas 3%, siloxanos 2% y ácidos carboxílicos 2%. Este perfil de COVs es marcadamente diferente a los obtenidos en campañas similares de julio 2019, 2020 y 2021 en Castellón-Interior (58% hidrocarburos, con marcado predominio de aromáticos (29%) y alcanos (24%), 15% aldehídos, 11% terpenos, 11% cetonas, 3% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020; y 52% hidrocarburos, con dominio de

aromáticos (31%), 19% aldehídos, 14% terpenos, 10% cetonas, y 3%, ésteres+ácidos carboxílicos+alcoholes en 2021), Barcelona-Vic (50% hidrocarburos con dominio de aromáticos (25%), 26% aldehídos, 6% terpenos, 8% ésteres, 6% cetonas, 3% ácidos carboxílicos y 1% siloxanos en 2019), Castilla y León (51% hidrocarburos, con muy marcado dominio de aromáticos (26%) y alcanos (22%), 20% aldehídos, 15% cetonas, 8% terpenos, 4% siloxanos, y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020) y Madrid (67% hidrocarburos, muy marcado dominio de aromáticos (47%), 10% terpenos, 11% aldehídos, 8% cetonas, 2% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2021). La campaña de julio de 2021 en Guadalquivir también muestra una composición de COVs diferente a la de 2019, con 67% hidrocarburos dominados marcadamente por los aromáticos (41%), 6% terpenos, 10% cetonas, 10% aldehídos, 5% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos.

Tabla 3. Concentración media de HCOVs para los sectores mostrados en la Figura 10. ILD, inferior al límite de detección (<0.01 µg m<sup>-3</sup>). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, ambos.

Número de puntos medida	Grupo	Huelva	Sevilla	Córdoba	Jaén	Total	Origen
		4	5	5	5	19	
1-Hepteno	Alqueno	27.32	28.68	34.10	4.35	23.42	A
Dodecano	Alcano	26.12	27.07	20.16	1.54	18.33	A
Tetradecano	Alcano	20.15	9.60	8.09	1.62	9.32	A
1-Octeno	Alqueno	17.05	16.62	16.95	2.78	13.15	A
Tolueno	Aromático	10.16	18.75	11.78	0.96	10.42	A
Decano	Alcano	8.34	11.13	13.07	1.38	8.49	A
Propilbenceno	Aromático	6.23	7.01	5.63	0.55	4.78	A
Hexano	Alcano	5.18	7.19	3.84	0.54	4.14	A
Undecano	Alcano	4.46	3.93	2.69	0.30	2.76	A
Camfeno	Terpeno	4.38	5.40	3.97	0.33	3.47	B
Nonano	Alcano	4.31	3.80	3.52	0.40	2.94	A
Benceno	Aromático	4.01	5.03	3.54	0.23	3.16	A
Heptano	Alcano	3.87	4.96	2.59	0.33	2.89	A
α-pineno	Terpeno	3.86	3.40	2.89	0.26	2.54	B
Etilbenceno	Aromático	3.04	4.82	4.02	0.24	3.03	A
Hexametilciclotrisiloxano	Siloxano	2.83	3.25	2.59	0.32	2.22	A
o-Xileno	Aromático	2.45	3.65	2.95	0.20	2.31	A
1,3,5-trimetilbenceno	Aromático	2.28	2.95	1.98	0.16	1.82	A
Octano	Alcano	2.26	1.97	1.72	0.19	1.49	A
Tetracloroetileno	Halogenado	2.25	3.90	2.38	0.27	2.20	A
Metilciclohexano	Alcano	2.06	1.53	0.74	0.06	1.05	A
4-Etiltolueno	Aromático	1.94	2.22	1.63	0.17	1.47	A
m,p-Xileno	Aromático	1.71	2.77	2.40	0.16	1.76	A
1,2,3-triclorobenceno	Halogenado	1.49	1.23	2.26	0.21	1.29	A
trimetilbenceno isomero 1	Aromático	1.14	1.38	0.92	0.09	0.87	A
Limoneno	Terpeno	1.07	ILD	ILD	ILD	0.22	B
m-Cimeno	Terpeno	0.93	0.87	0.85	0.07	0.67	B
trimetilbenceno isomero 2	Aromático	0.56	0.64	0.45	0.06	0.42	A
Octametilciclotetrasiloxano	Siloxano	0.49	0.52	0.47	0.07	0.38	A
β-Pineno	Terpeno	0.43	0.33	0.32	0.03	0.27	B
Tribromometano	Halogenado	0.36	0.37	0.28	0.02	0.25	B
Indano	Aromático	0.30	0.39	0.26	0.02	0.24	A
o-Propiltolueno	Aromático	0.24	0.25	0.18	0.02	0.17	A
m-Propiltolueno	Aromático	0.24	0.26	0.18	0.02	0.17	A
1,2,4-trimetilbenceno	Aromático	0.19	0.20	0.16	0.02	0.14	A
Benzonitrilo	Nitrogenado	0.18	0.31	0.30	0.03	0.21	A
o-Cimeno	Terpeno	0.13	0.13	0.08	0.01	0.08	B
Dimetilestireno	Aromático	0.08	0.09	0.06	0.01	0.06	A
Estireno	Aromático	ILD	0.45	0.45	0.05	0.25	A
2,2-Dimetilbutano	Alcano	ILD	0.22	0.16	0.02	0.10	A
2-Metilpentano	Alcano	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A

Así pues, Guadalquivir 2019 se caracteriza por una elevada proporción de hidrocarburos antrópicos, especialmente alquenos y alcanos, con muy alta probabilidad derivados de emisiones petroquímicas y otros focos industriales, y su perfil de COVs es marcadamente diferente en niveles y composición a los obtenidos en las campañas citadas. Así, Barcelona-Vic 2019 se caracteriza por una alta proporción de aldehídos y de ésteres y cetonas (OCOVs en

general) respecto a los perfiles de COVs obtenidos en las otras campañas; y Castilla y León 2020, Madrid 2021 y Castellón-Interior 2020 and 2021, así como Guadalquivir 2021, parecen tener una composición de COVs intermedia entre las dos anteriores.

Las Tablas 4 y 5 muestran los HCOVs y OCOVs promedio, para los sectores indicados en la Figura 10, y las medias totales. Se puede observar que los diez COVs con mayor concentración son 1-hepteno, dodecano, tetradecano, 1-octeno, tolueno, decano, propilbenceno, hexano, undecano, camfeno, es decir 2 alquenos, 5 alcanos, 2 aromáticos y 1 terpeno. En cuanto a los OCOVs, están claramente dominados por los aldehídos (heptanal, pivaldehído, butiraldehído, nonanal, hexanal, formaldehído, acetaldehído, glicolaldehído), acetona y ácido pirúvico, entre las diez dominantes. Es importante resaltar que entre los OCOVs con concentraciones más elevadas figuran compuestos derivados de la oxidación de los HCOVs dominantes (por ejemplo, 1-hepteno, 1-octeno, decano) como HCOVs mayoritarios y hexanal, heptanal y nonanal, como derivados, respectivamente.

Tabla 4. Concentración media de OCOVs para los sectores distinguidos en la Figura 10. ILD, inferior al límite de detección ( $<0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ ). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, Ambos. ILD, inferior al límite de detección ( $<0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ ), ILC inferior al límite de cuantificación ( $<0.03 \mu\text{g m}^{-3}$ ). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, ambos.

	Grupo	Huelva	Sevilla	Córdoba	Jaén	Total	Origen
Número de puntos medida		4	5	5	5	19	
Butilacetato	Éster	0.55	9.42	5.11	0.89	4.17	A/B
Ácido Propanoico	Ác. carboxílico	3.45	4.37	3.16	0.54	2.85	A
Heptanal	Aldehído	2.95	1.98	2.00	1.98	2.17	A/B
Pivaldehído	Aldehído	1.76	1.74	1.85	1.86	1.81	A/B
Butiraldehído	Aldehído	1.85	1.69	1.95	1.28	1.71	A/B
Nonanal	Aldehído	1.62	1.46	1.30	1.13	1.36	A/B
Acetona	Cetona	1.22	1.47	1.10	1.03	1.20	A/B
Valerolactona	Cetona	1.77	ILD	1.57	0.46	0.91	B
Hexanal	Aldehído	0.88	0.90	0.80	0.83	0.85	A/B
Formaldehído	Aldehído	0.77	0.84	0.86	0.79	0.82	A/B
Acetaldehído	Aldehído	0.67	0.60	0.79	0.91	0.75	A/B
Glicolaldehído	Aldehído	1.08	0.75	0.60	0.21	0.64	A/B
Piruvic acid	Ác. Carboxílico	0.51	0.62	0.75	0.77	0.68	B
Sabinaketona	Cetona	0.80	0.73	0.52	0.06	0.51	B
Pinonaldehído	Aldehído-cetona	0.91	0.46	0.36	0.29	0.47	B
Methacroleína	Aldehído	0.28	0.38	0.30	0.54	0.37	A/B
Valeraldeide	Aldehído	0.35	0.30	0.30	0.28	0.30	A/B
Hidroxiacetona	Cetona	0.26	0.27	0.32	0.33	0.30	A/B
Acetofenona	Cetona	0.15	0.52	0.37	0.04	0.28	A/B
Octanal	Aldehído	0.37	0.24	0.25	0.10	0.23	A/B
Benzoquinona	Cetona	0.33	0.41	0.12	ILD	0.21	A/B
Hexanona	Cetona	0.17	0.12	0.19	0.32	0.20	A/B
2-Butanona	Cetona	ILC	0.04	0.09	0.05	0.06	A/B
4-Methyl-2-pentanona	Cetona	ILC	0.05	0.04	ILD	0.04	A/B

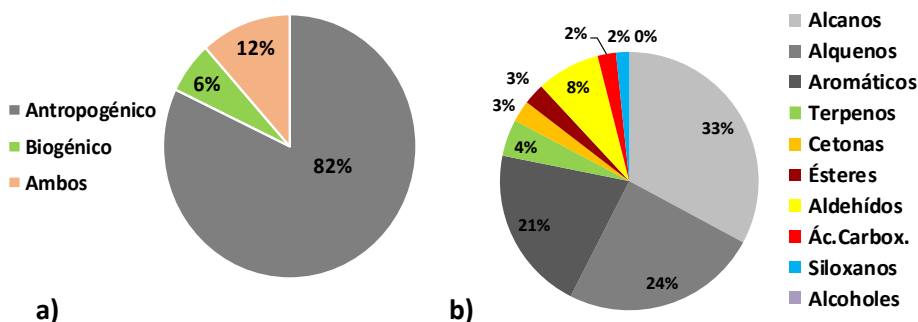


Figura 11. Clasificación del origen (a) y contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos (b), expresada como porcentaje de la concentración media considerando los 19 emplazamientos donde se muestreó de COVs del 27 junio al 12 julio de 2019.



Como muestra la Figura 12, para un número elevado de COVs las concentraciones son muy superiores en el sector Huelva a Monturque (sectores Huelva, Sevilla y Córdoba en Figura 10 y Tabla 4) que las del Castro del Río a Villanueva del Arzobispo (sector Jaén). La misma figura muestra que los aromáticos, alcanos y alquenos suponen 77-78% de los COVs totales medidos entre Huelva y Córdoba y el 49% en Jaén, seguidos de los terpenos (5-6% y 2%). Por tanto, el potencial de oxidación de los COVs es muy alto en el sector Huelva-Córdoba. Tal como se comentó previamente, los COVs detectados son mayoritariamente de origen antropogénico. Esto puede verse también en el hecho de que la concentración total es mayor en las zonas urbanizadas e industriales, especialmente alrededor de Sevilla y Asomadilla (Córdoba). En cambio, en localizaciones alejadas de los núcleos urbanos e industriales (desde Castro del Río hasta Úbeda y Villanueva del Arzobispo) la concentración de prácticamente todos los grupos es mucho menor que en el resto de localizaciones, con excepción de los aldehídos, cuya concentración es aproximadamente constante a lo largo de todo el valle.

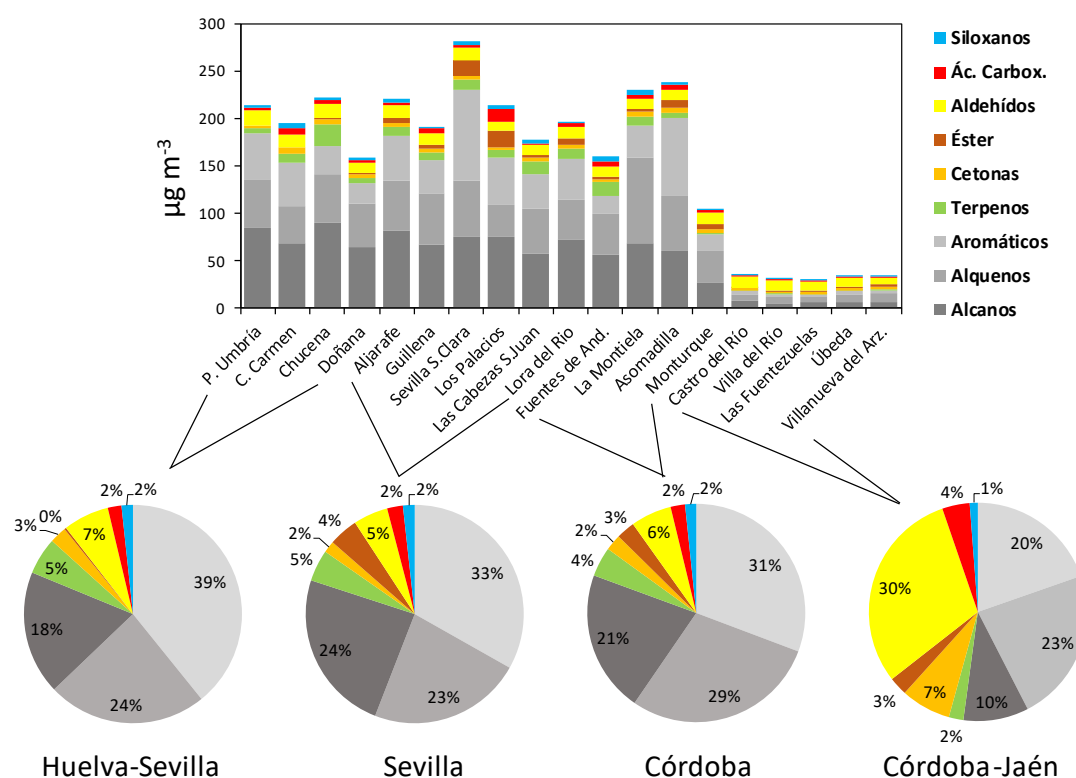


Figura 12. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio, ordenadas por su longitud (de oeste a este), en la campaña de julio de 2019.

Se ha realizado un análisis clúster para agrupar 65 COVs (aquellos con niveles superiores al límite de detección) medidos con el propósito de determinar objetivamente los patrones de variación espacial de precursores de O<sub>3</sub> y productos de reacciones de oxidación, en función de la localización (coordinada de longitud oeste a este para los 19 emplazamientos válidos de medida) (Figura 10). También se han obviado aquellos COVs que no se han detectado en un mínimo de 3 localizaciones (para descartar anomalías locales, sin interés en el ámbito de estudio) y aquellos que no se han podido identificar. Las concentraciones de cada uno de los compuestos dentro de cada clúster se han promediado y graficado en la Figura 13. Los COVs



pertenecientes a cada clúster se resumen en la Tabla 6. Las franjas de color muestran el intervalo de confianza al 95% de las medias mostradas. La agrupación óptima de COVs se ha obtenido para 4 clústeres y se justifica a continuación de la descripción de cada una de las agrupaciones:

**Clúster 0:** Contiene aldehídos (acetaldehído, butanal, formaldehído, hexanal, nonanal, pivaldehído y veleraldehído), cetonas (2-pentanona, hexanona, hidroxiacetona y metacroleína) y un ácido carboxílico (ácido pirúvico). Se trata de OCOVs de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas. Además de ser emitidos directamente, estos compuestos sobre todo se forman secundariamente por fotólisis de COVs primarios. El hexanal y otros aldehídos de cadenas más largas tienen tasas de emisión de origen biogénico, especialmente de gramíneas, comparables a las de los monoterpenos. Este tipo de vegetación, podría explicar por qué estos OCOVs emitidos directamente muestran un patrón de distribución distinto al de otros BCOVs como los integrados en los clústeres 1 y 3. Las cetonas son emitidas también primaria y secundariamente. Las cetonas y aldehídos en la atmósfera se diferencian por sus tiempos de residencia que, de acuerdo a la base de datos de *Pubchem* (Kim et al., 2019), en las primeras es del orden de unos pocos días, mientras que en los aldehídos es de unas horas. Los OCOVs de este clúster presentan concentraciones bastante homogéneas en todo el Guadalquivir, aunque con tendencia a incrementar sus niveles hacia la zona alta del valle. Esta distribución se debe al origen mayoritariamente secundario (oxidación de otros COVs) de los compuestos de este clúster y al transporte de masas de aire por las brisas del GUA.

**Clúster 1:** Muestra una tendencia muy diferente al clúster 0, con muy altos niveles en los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, y muy bajos en el de Jaén (desde Monturque hacia el noreste). Este clúster está constituido por alcanos (C9 a C12) y alquenos (C7 y C8), aromáticos (benceno, 1,2,4-, isomero1- isomero2-trimetilbenceno, propilbenceno, 4-etiltolueno, o- y m-propiltolueno e indano), 2 aldehídos (heptanal y octanal, seguramente relacionados con la oxidación de los citados alcanos y alquenos), 2 cetonas (acetona y acetofenona), 2 siliconas (hexa- y octo-metilclotrisiloxano) 1 terpeno (o-cimeno) y un halógeno (tribromometano). La mayoría de compuestos son HCOVs que provienen de fuentes de combustión y petroquímicas, acompañados de aldehídos y cetonas, productos de la oxidación de algunos de ellos y de la quema de biomasa. Además, el tribromometano, de origen mayoritariamente biogénico, y probablemente emitido por la marisma, y el terpeno biogénico (o-cimeno). Estos compuestos, a diferencia de otros biogénicos que permanecen poco tiempo en la atmósfera, tienen tiempos de residencia más largos.

**Clúster 2:** Se trata de un grupo que contiene HCOVs y OCOVs con una distribución espacial y composición (más ligeros en este clúster) similares a las del clúster 1, pero con máximos muy acentuados en Sevilla y Córdoba, niveles inferiores en Huelva, y muy bajos en Jaén. Incluyen los aromáticos (1,2,3-triclorobenceno y 1,3,5-trimetilbenceno, etilbenceno, m-, p-, o-xileno, estireno, tolueno) y alcanos (C6, C7, 2,2 dimetilbutano), seguidos de halogenados (tetracloroetileno), nitrogenado (benzonitrilo), éster (butilacetato), cetona (2 butanona), aldehído (0-tolualdehído) y 1 ácido carboxílico (ácido propanoico). Son hidrocarburos antropogénicos con mayores concentraciones en ambientes urbanos, derivados de la combustión y uso de pinturas y disolventes.

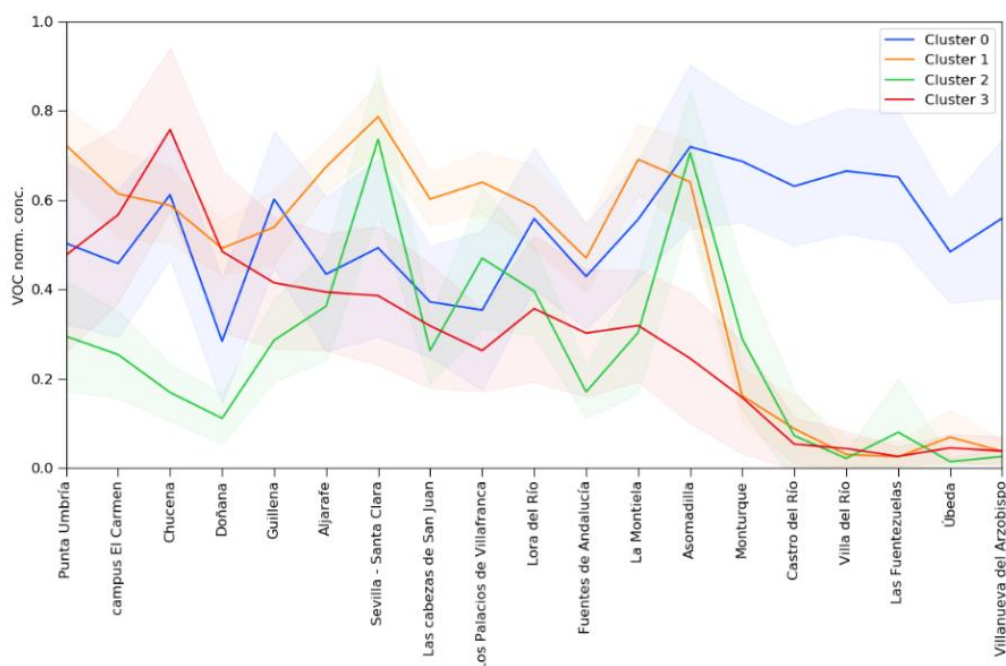


Figura 13. Agrupación de COVs en 5 clústeres por localización. Las concentraciones son adimensionales, a partir de las concentraciones normalizadas y promediadas dentro de cada clúster.

Tabla 5. Agrupación de COVs en los 4 clústeres reflejados en la Figura 13.

Clúster 0	Clúster 1	Clúster 2	Clúster 3
2-Pentanona	1,2,4-Trimetilbenceno	1,2,3-Triclorobenceno	α-pineno
Acetaldehído	1-Hepteno	1,3,5-Trimetilbenceno	Benzoquinona
Butiraldehído	1-Octeno	2,2-Dimetilbutano	β-pineno
Formaldehído	4-Etiltolueno	2-Butanona	Dimetilestireno
Hexanal	Acetona	Benzonitrilo	Glicolaldehído
Hexanona	Acetofenona	Butilacetato	Sabinketona
Hidroxiacetona	Benceno	Etilbenceno	Limoneno
Metacroleína	Camfeno	Heptano	m-Cimeno
Nonanal	Decano	Hexano	Metilciclohexano
Pivaldehído	Dodecano	m,p-Xileno	Pinonaldehído
Ácido pirúvico	Heptanal	o-Tolualdehído	Tetradecano
Valeraldehído	Hexametildiclotrisiloxano	o-Xileno	Valerolactona
	Indano	Ácido propanoico	
	m-Propiltolueno	Estireno	
	Nonano	Tetracloroetileno	
	Octametildiclotetrasiloxano	Tolueno	
	Octanal		
	Octano		
	o-Cimeno		
	o-Propiltolueno		
	Propilbenceno		
	Tribromometano		
	Trimetilbenceno isómero_1		
	Trimetilbenceno isómero_2		
	Undecano		

**Clúster 3:** Se caracteriza por compuestos cuya concentración muestra una disminución progresiva del sector Huelva al de Jaén. Contiene muchos COVs biogénicos primarios y secundarios (los terpenos α- y β-pineno, limoneno y m-cimeno, y el pinonaldehído y las cetonas valerolactona y sabinaketona o isoforona), además de 1 alcano de alto peso molecular (C14), la cetona benzoquinona, 1 aromático (dimetilestireno), glicolaldehído (derivado de la oxidación del eteno e isopreno) y metilciclohexano; es decir, compuestos mayoritariamente biogénicos y

otros de origen mixto o antrópico. Como se observa en la Figura 10, la vegetación va disminuyendo de la costa hacia las partes altas del GUA, donde abundan cultivos de olivos, árboles que se caracterizan por ser bajos emisores de COVs (Baratella et al., 2015), contrariamente a la vegetación presente en Doñana, zona de gran biodiversidad.

La Tabla 7 repite la agrupación por clústeres 0 a 3 diferenciados anteriormente, pero esta vez con la concentración media para los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba para cada COV detectado, así como los valores MIR y los PMFOs calculados para cada especie detectada. Así mismo la Figura 14 muestra los resultados del cálculo del PMFO total sumando los productos de las concentraciones por sus MIR respectivos. Se han agrupado los COVs por grupos de compuestos orgánicos para cada zona diferenciada.

Los resultados muestran que el PMFO total obtenido es muy alto, alcanzando  $438 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media, con valores de  $399\text{-}873 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  para emplazamientos individuales de los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O<sub>3</sub>, y valores mucho más bajos en Córdoba-Jaén, con alrededor de  $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Estos valores de PMFO total son muy superiores a los obtenidos para la campaña de Guadalquivir 2021 ( $212 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Madrid 2021 ( $254 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Castellón-Interior 2020 y 2021 ( $65$  y  $172 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Barcelona-Vic ( $162 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y Castilla y León ( $53 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Guadalquivir, con mayor PMFO que en Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub>, mientras que en Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total, indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs muestra que, como media, la principal generación de O<sub>3</sub> en el Guadalquivir se debe a la oxidación de los hidrocarburos (76%), sobretudo alquenos (33%) y aromáticos (32%), seguidos de los aldehídos y terpenos (13 y 7%, respectivamente), cetonas 2%, y ésteres+ácidos carboxílicos 2%. Entre Huelva y Monturque, la contribución al PMFO de los hidrocarburos se mantiene entre 75 a 79% y la de terpenos y aldehídos en 8-10% y 10-13%, respectivamente, mientras que en Córdoba-Jaén, el PMFO de hidrocarburos se reduce a 44% y el de aldehídos aumenta al 50%, debido a la drástica disminución de la concentración de los primeros (Figura 14).

Tabla 6. Clústeres 0 a 3 diferenciados, con los COVs integrantes de cada uno, la concentración media en los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba, y los potenciales máximos de formación de O<sub>3</sub> (MIR, Maximum Incremental Reactivity) en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Carter (2010), y Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).

	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	CAS	MIR Carter (2010) $\text{gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{COV}_i$	PMFO $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$
<b>Cluster 0</b>				
2-Pentanona	0.03	107-87-9	2.7	0.1
Acetaldehído	0.75	75-07-0	6.34	4.8
Butiraldehído (butanal)	1.71	123-72-8	5.75	9.8
Formaldehído	0.82	50-00-0	9.24	7.6
Hexanal	0.85	66-25-1	4.18	3.5
Hexanona	0.20	591-78-6	0.62	0.1
Hidroxiacetona	0.30	116-09-6	3.15	0.9
Metacroleína	0.37	78-85-3	5.84	2.2
Nonanal	1.36	124-19-6	3.5	4.8
Pivaldehído	1.81	630-19-3	4.71	8.5
Ácido pirúvico	0.68	127-17-3	--	--
Valeraldehído (pentanal)	0.30	110-62-3	4.89	1.5
<b>Cluster 1</b>				
1,2,4-Trimetilbenceno	0.14	95-63-6	8.64	1.2
1-Hepteno	23.4	592-76-7	4.25	99.5
1-Octeno	13.2	111-66-0	3.12	41.0
4-Etiltolueno	1.5	622-96-8	4.32	6.3
Acetona	1.2	67-64-1	0.35	0.4
Acetofenona	0.3	98-86-2	--	--
Benceno	3.2	71-43-2	0.69	2.2
Camfeno	3.5	79-92-5	4.53	15.7
Decano	8.5	124-18-5	0.62	5.3
Dodecano	18.3	112-40-3	0.5	9.2
Heptanal	2.2	111-71-7	3.54	7.7
Hexametildiclotrisiloxano	2.2	541-05-9	--	--
Indano	0.24	496-11-7	3.2	0.8
m-Propiltolueno	0.17	1074-43-7	6.92	1.2
Nonano	2.9	111-84-2	0.71	2.1
Octametildiclotetrasiloxano	0.4	556-67-2	-0.056	0.0
Octanal	0.23	124-13-0	3.03	0.7
Octano	1.5	111-65-9	0.82	1.2
o-Cimeno	0.08	527-84-4	5.34	0.5
o-Propiltolueno	0.17	1074-55-1	4.31	0.7
Propilbenceno	4.8	103-65-1	1.95	9.3
Tribromometano	0.25	75-25-2	--	--
Trimetilbenceno isómeros_1 &	1.3		4.71	6.1
Undecano	2.8		0.62	1.7
<b>Cluster 2</b>				
1,2,3-Triclorobenceno	1.29	87-61-6	--	--
1,3,5-Trimetilbenceno	1.82	108-67-8	11.44	20.8
2,2-Dimetilbutano	0.10	75-83-2	1.11	0.1
2-Butanone	0.06	78-93-3	1.43	0.1
Benzonitrilo	0.21	100-47-0	--	--
Butilacetato	4.17	110-19-0	0.58	2.4
Etilbenceno	3.03	100-41-4	2.93	8.9
Heptano	2.89	142-82-5	0.99	2.9
Hexano	4.14	110-54-3	1.23	5.1
m,p-Xyleno	1.76	108-38-3/106-42-3	7.905	13.7
o-Tolualdehído	0.03	529-20-4	-0.59	0.0
o-Xyleno	2.31	95-47-6	7.44	17.2
Ácido propanoico	2.85	79-09-4	1.17	3.3
Estireno	0.25	100-42-5	1.65	0.4
Tetracloroetileno	2.20	127-18-4	0.029	0.1
Tolueno	10.42	108-88-3	3.88	40.4
<b>Cluster 3</b>				
$\alpha$ -pineno	3.4	80-56-8	4.38	11.1
Benzoquinona	0.29	106-51-4	--	--
$\beta$ -pineno	0.4	127-91-3	3.38	0.9
Dimetilestireno	0.08	-	1	0.1
Glicolaldehído	0.81	141-46-8	5.1	3.2
Sabinketona (isoforona)	0.68	78-59-1	4.48	2.3
Limoneno	0.4	5989-27-5	4.4	1.0
m-Cimeno	0.9	535-77-3	6.92	4.6
Methilciclohexano	1.4	108-87-2	1.58	1.7
Pinonaldehído	0.58	2704-78-1	--	--
Tetradecano	12.6	629-59-4	0.46	4.3
Valerolactona	1.11	108-29-2	--	--

Otros COVs no analizados	MIR		
	gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>	gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>	
Buteno	9.42	Ácido acético	0.66
Penteno	6.97	2-metil-3-buten-2-ol	4.73
Isopreno	10.28	Metano	0.014
Propionaldehído (<LD)	6.83	Etano	0.26
Metanol	0.65	Propano	0.46
Etanol	4.45	Butano	1.08
Eteno	8.76	Pentano	1.23
Propeno	11.37	Etino	0.93
Ácido fórmico	0.062		

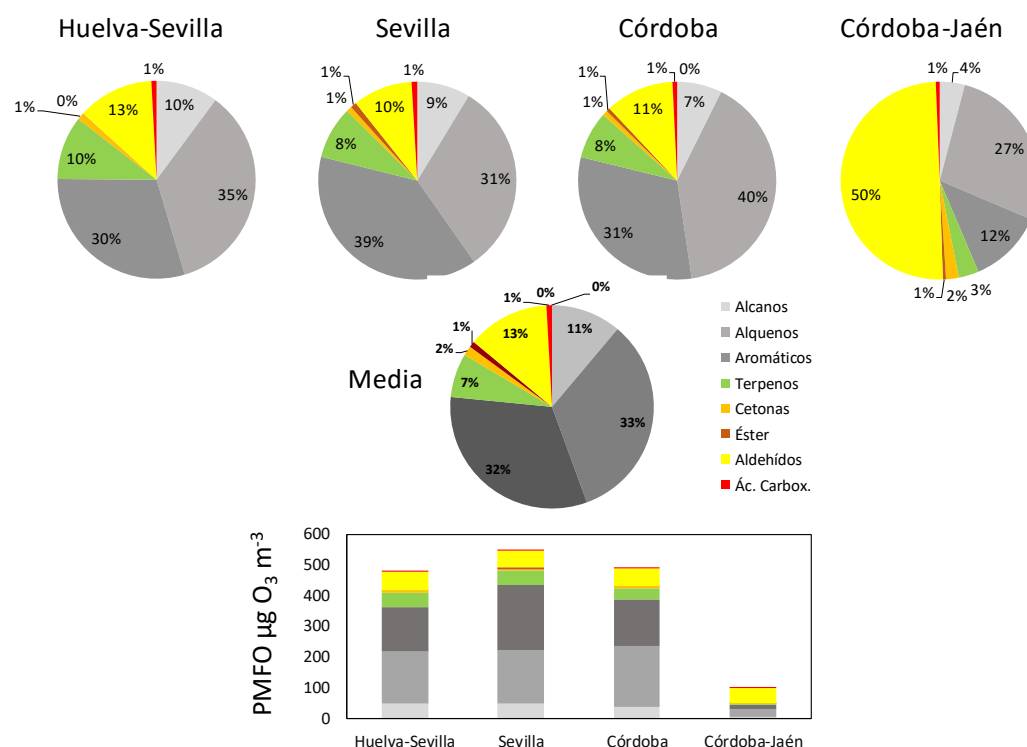


Figura 14. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) por agregación de los productos la concentración de COVs (en los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba) por sus respectivos valores de máxima reactividad incremental (MIR).

Estas contribuciones al PMFO del Guadalquivir 2019 (76% hidrocarburos, de ellos 33% alquenos, 13% aldehídos, 7% terpenos, 2% cetonas y 2% ácidos carboxílicos+ésteres) están enriquecidas en alquenos y empobrecidas en aromáticos respecto a las obtenidas en Guadalquivir 2021 (74% hidrocarburos, dominados por aromáticos 58%, alquenos 10%, 17% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas), Castellón-Interior 2020 y 2021 (56 y 52% hidrocarburos, dominados por aromáticos, 43 y 41%, aldehídos 19 y 29%, terpenos 16 y 16%, cetonas 9 y 2% y resto 1%), Madrid 2021 (71% hidrocarburos dominados por aromáticos 61%, 10% terpenos, 17 aldehídos, 2% cetonas), y Castilla y León (54% hidrocarburos dominados por aromáticos 45%, 25% aldehídos, 12% terpenos y 9% cetonas), y especialmente respecto a Barcelona-Vic, con mayor peso de aldehídos (51% hidrocarburos, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres y 2% cetonas).

En lo referente a los clústeres, son los clústeres 1 y 2 los que aportan mayor PMFO, con 213 y 115 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> (es decir su suma aporta el 82% del PMFO), seguidos por el clúster 0 y el 3 (44 y

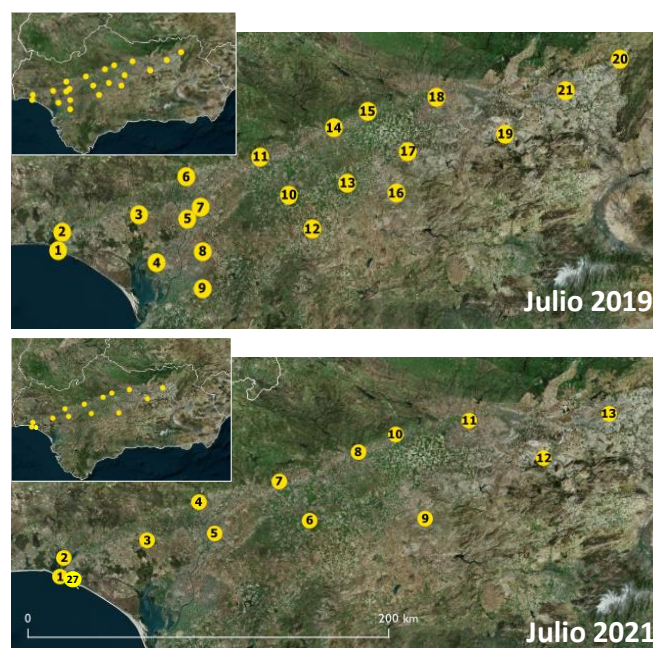
29  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Destaca por su mayor contribución a PMFO con 100  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  a la media (es decir 1/4 del PMFO) hepteno, seguido de octeno (41  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), tolueno (40  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), 1,3,5-trimetilbenceno (21  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), o- y m,p-xileno (17 y 14  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), camfeno y  $\alpha$ -pineno (16 y 11  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y butaldehído/butanal (10  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).

En Guadalquivir 2021 los COVs principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O<sub>3</sub> en Huelva-Córdoba son los alquenos (hepteno y octeno), así como una relativa amplia variedad de aromáticos, y en menor proporción de alcanos. El hecho de que las concentraciones de éstos presenten un enriquecimiento muy alto al compararlas con las registradas en otras zonas de estudio (ver apartados de comparación al final del informe), indica que su fuente principal es con mucha probabilidad la petroquímica. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque sus fuentes principales son algunos combustibles y procesos, así como los vehículos, los niveles muy superiores en el Guadalquivir respecto a otras zonas estudiadas apuntan al origen petroquímico de los COVs principales precursores de O<sub>3</sub>. La hexanona con muy elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar. Existe un gran número de compuestos biogénicos, como son los terpenos, las cetonas biogénicas, así como otros compuestos carboxílicos, que tiene 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.

#### IV.2. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2021 Y COMPARACIÓN CON JULIO 2019

Debido a los muy elevados niveles de VOCs registrados en 2019 en el Valle del Guadalquivir, se decidió repetir las medidas en 2021. Con este fin se realizó un muestreo (de 16 días) y análisis de HCOVs y OCOVs del 28 junio al 14 julio de 2021 en los 14 de los 21 emplazamientos en los que se realizaron las medidas en 2019 (Figura 15). En el análisis que sigue se ha omitido la localización de Asomadilla por haber desaparecido los dosímetros por vandalismo, por lo que se dispone de datos de 13 de los 14 emplazamientos (Figura 15). La Tabla 8 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 46 COVs con mayor concentración) y la Tabla 9 los resultados completos para cada sector distinguido y COV analizado.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 59  $\mu\text{g m}^{-3}$ , siendo la ubicación más próxima al complejo petroquímico de Huelva la que registró los niveles más elevados (182  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). El resto de emplazamientos registraron niveles entre 28 (Chucena) y 91 (Las Fuentezuelas), con 62  $\mu\text{g m}^{-3}$  en Sevilla-Santa Clara, localización de fondo urbano. Además, no se observa una variación con tendencias definidas a lo largo del valle. Estos niveles contrastan marcadamente con los de 2019, cuando la media alcanzó 157  $\mu\text{g m}^{-3}$ , siendo Sevilla-Santa Clara la localización con mayor concentración (282  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), y Las Fuentezuelas la de menor concentración (32  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).



GUA 2019				GUA 2021			
ID	Nombre	latitud	longitud	ID	Nombre	latitud	longitud
1	Punta Umbría	37.1731	-6.9505	1	Punta Umbría	37.1731	-6.9505
2	Campus El Carmen	37.2716	-6.9253	2	Campus El Carmen	37.2716	-6.9253
3	Chucena	37.3610	-6.3847	3	Chucena	37.3610	-6.3847
4	Doñana	37.1063	-6.2587	4	Guillena	37.5594	-6.0520
5	Aljarafe	37.3408	-6.0425	5	Sevilla - Santa Clara	37.3981	-5.9515
6	Guillena	37.5594	-6.0520	6	Fuentes de Andalucía	37.4656	-5.3309
7	Sevilla - Santa Clara	37.3981	-5.9524	7	Lora del Río	37.6659	-5.5301
8	Los Palacios de Villafranca	37.1687	-5.9363	8	Almodóvar del Río	37.8158	-5.0164
9	Las Cabezas de San Juan	36.9736	-5.9396	9	Monturque	37.4741	-4.5793
10	Fuentes de Andalucía	37.4656	-5.3309	10	Asomadilla	37.9061	-4.7752
11	Lora del Río	37.6659	-5.5301	11	Villa del Río	37.9771	-4.2939
12	Osuna	37.2850	-5.1678	12	Las Fuentezuelas	37.7845	-3.8094
13	La Montaña	37.5275	-4.9183	13	Úbeda	38.0124	-3.3890
14	Almodóvar del Río	37.8158	-5.0164	27	Refinería Huelva	37.2291	-6.8942
15	Asomadilla	37.9027	-4.7797				
16	Monturque	37.4741	-4.5785				
17	Castro del Río	37.6942	-4.4935				
18	Villa del Río	37.9771	-4.2939				
19	Fuentezuelas	37.7845	-3.8105				
20	V. del Arzobispo	38.1744	-3.0051				
21	Úbeda	38.0124	-3.3890				

Figura 15. Localización de los dosímetros de COVs utilizados en las campañas Guadalquivir 2019 y 2021.

En estudios realizados en el mes de julio en Castilla y León (2020), Barcelona-Vic (2019), Castellón-Interior (2020 y 2021), y Madrid (2021) la suma de COVs alcanzó 17, 52, 21 y 48, y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , muy inferiores a los 157  $\mu\text{g m}^{-3}$  del Guadalquivir 2019, pero en algunos casos similares a las de Guadalquivir 2021 (59  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Así pues, las medias de Barcelona-Vic 2019, Madrid 2021, y Guadalquivir 2021 alcanzaron entre 52 y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , con concentraciones de entre 60 y 80  $\mu\text{g m}^{-3}$  en entornos urbanos de fondo de Barcelona, Madrid y Sevilla, de 114  $\mu\text{g m}^{-3}$  en estaciones de tráfico de Madrid, y de 182  $\mu\text{g m}^{-3}$  en emplazamientos próximos al complejo petroquímico de Huelva, pero mucho más bajas en los complejos petroquímicos de Porto y Castellón (20-40  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y sector industrial cerámico (20-35  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Los valores extraordinariamente elevados de 2019 en el sector Huelva-Córdoba de Guadalquivir, causados por altos niveles de alcanos y alquenos, con concentraciones de aromáticos similares a los de 2021, indican que en julio de

2019 el impacto de las emisiones del complejo petroquímico en los niveles totales de COVs era probablemente muy elevado.

Tabla 7. COVs con una concentración promedio superior a  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media para 2019 y 2021. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

Orden Concentración		Concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$				
2021	2019	Compuesto	Fórmula	Tipo	Origen	2021 2019
1	4	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Aromático	A	11.3 10.4
2	12	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	5.2 3.0
3	3	Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Alqueno	A	4.3 13.2
4	18	o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	3.6 2.3
5	30	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Cetona	A/B	2.7 1.2
6	19	Hexametildiclotrisiloxano	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Siloxano	A	2.6 2.2
7	31	Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Cíclico	A	2.3 1.1
8	35	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Aldehído	A/B	2.2 0.8
9	36	Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Aldehído	A/B	2.1 0.8
10	46	Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Cetona	A/B	1.3 0.3
11	5	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Alcano	A	1.2 9.3
12	33	Valerolactona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cetona	B	1.2 0.9
13	1	Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alqueno	A	1.2 23.4
14	17	α-pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	1.2 2.5
15	7	Propilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	1.1 4.8
16	9	Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcano	A	1.1 4.1
17	13	Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Alcano	A	1.0 2.9
18	14	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alcano	A	0.9 2.9
19	2	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alcano	A	0.9 18.3
20	27	4-Etiltolueno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.9 1.5
21	10	Camfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	0.9 3.5
22	53	Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	0.8 0.2
23	25	Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	A/B	0.8 1.7
24	40	Sabinaketona	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Cetona	B	0.8 0.5
25	26	Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcano	A	0.6 1.5
26	8	Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Éster	A/B	0.5 4.2
27	22	1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.5 0.1
28	11	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromático	A	0.5 3.2
29	6	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Alcano	A	0.5 8.5
30	NA	2-Metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hidrocarburo	A	0.4 NA
31	38	m-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromático	B	0.3 0.7
32	15	Ácido propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido Carboxílico	A	0.3 2.9
33	29	Trimetilbenceno is. 1&2	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.3 1.3
34	21	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	Aldehído	A/B	0.2 2.2
35	43	Octametildiclotetrasiloxano	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Siloxano	A	0.2 0.4
36	20	Tetracloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Halogenado	A	0.2 2.2
37	23	1,3,5-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.2 1.8
38	47	β-Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	0.2 0.3
39	59	2,2-Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcano	A	0.2 0.1
40	16	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Aromático	A	0.2 2.8
41	NA	Ácido Benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido Carboxílico	A/B	0.2 NA
42	NA	Ácido Ftálico	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Ácido Carboxílico	A	0.1 NA
43	39	Glicolaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Aldehído	A/B	0.1 0.6
44	68	Isobutanol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	A/B	0.1 0.1
45	50	Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	0.1 0.2
46	63	Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aldehído	A/B	0.1 0.1
51	29	1,2,3-Triclorobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	Halogenado	A	0.1 1.3
68	28	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Aldehído	A/B	0.0 1.4
75	22	Pivaldehído	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	Aldehído	A/B	0.0 1.8
NA	24	m,p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	NA 1.8

La Tabla 8 lista los COVs presentes en concentraciones superiores a  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$  ordenados por la concentración promedio en todas las localizaciones, indicando el potencial origen según datos de la campaña 2021. La misma tabla incluye las concentraciones medias de los mismos compuestos analizados en 2019. Para la gran mayoría de compuestos se observa una diferencia de concentración de hasta un orden de magnitud entre las concentraciones de 2019 y 2021. Estas diferencias son especialmente patentes para algunos alcanos (tetradecano, dodecano, decano, nonano, octano), alquenos (hepteno y octeno) y ésteres (butilacetato), que presentaban concentraciones muy elevadas en 2019 y no tanto en 2021. Sin embargo, para los



aromáticos con mayores concentraciones (tolueno, xileno, etilbenceno y propilbenceno), estas son similares en las dos campañas o incluso más elevados en algunos casos durante 2021. Estas marcadas diferencias conllevan un gran contraste en cuanto a los COVs dominantes en las dos campañas, como se puede ver en el orden numérico de la concentración en que se encuentran las diferentes especies de COVs.

La Tabla 8 muestra que los 10 COVs con mayor concentración en julio de 2021 fueron: tolueno, etilbenceno, octeno, o-xileno, acetona, hexametildiclotrisiloxano, metilciclohexano, formaldehído, acetaldehído y acetofenona, es decir 3 aromáticos, 1 alqueno, 1 siloxano, 1 hidrocarburo cíclico, 2 aldehídos y 2 cetonas. En 2019 estos fueron: hepteno, dodecano, tetradecano, octeno, tolueno, decano, propilbenceno, hexano, undecano y camfeno, es decir 2 alquenos, 5 alcanos, 2 aromáticos y 1 terpeno. Sin OCOVs entre los principales COVs. Por tanto, los COVs dominantes fueron muy diferentes en ambas campañas, con una mayor contribución de alcanos y alquenos en la primera.

La Figura 16 muestra que la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio en la campaña de julio 2021 está dominada por hidrocarburos antrópicos (61%), específicamente dominada por los hidrocarburos aromáticos (35% de COVs totales) seguidos por 12% terpenos, 10% cetonas, 10% aldehídos, 5% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos. Como muestra la Figura 17 en las inmediaciones del complejo petroquímico de Huelva hay un incremento marcado de alcanos y aromáticos que cambian por completo estas contribuciones, con un 85% de hidrocarburos (45% aromáticos, 33% alcanos y 7% alquenos), mientras que, en la ciudad de Sevilla, además de presentar niveles de COVs totales muy similares a la media de la campaña 2021 para todas las ubicaciones, su contribución por grupos de COVs es también similar a la descrita para la media. Así pues, el complejo petroquímico contribuyó en esta campaña con incrementos de aromáticos y alcanos, y en menor proporción alquenos.

La Figura 16 muestra que en 2019 los aromáticos, alcanos y alquenos suponían un 78% de los COVs totales, de los cuales un 33% eran alcanos, un 24% alquenos y un 21% aromáticos. Los aldehídos contribuyeron con un 8%, los terpenos 4%, ésteres 3%, cetonas 2%, siloxanos 2% y ácidos carboxílicos 2%. La misma figura muestra que el incremento en 2019 respecto a 2021 fue más notable en alquenos y alcanos. Este perfil de COVs es pues marcadamente diferente al de 2021 en el propio Guadalquivir y los obtenidos en campañas similares de julio en Castellón-Interior (58% hidrocarburos, con marcado predominio de aromáticos 29% y alcanos 24%, 15% aldehídos, 11% terpenos, 11% cetonas, 3% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020; y 52% hidrocarburos, con dominio de aromáticos 31%, 19% aldehídos, 14% terpenos, 10% cetonas, y 3% ésteres+ácidos carboxílicos+alcoholes en 2021), Barcelona-Vic (50% hidrocarburos con dominio de aromáticos 25%, 26% aldehídos, 6% terpenos, 8% ésteres, 6% cetonas, 3% ácidos carboxílicos y 1% siloxanos en 2019), Castilla y León (51% hidrocarburos, con muy marcado dominio de aromáticos 26% y alcanos 22%, 20% aldehídos, 15% cetonas, 8% terpenos, 4% siloxanos, y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020) y Madrid (67% hidrocarburos, muy marcado dominio de aromáticos 47%, 10% terpenos, 11% aldehídos, 8% cetonas, 2% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2021).

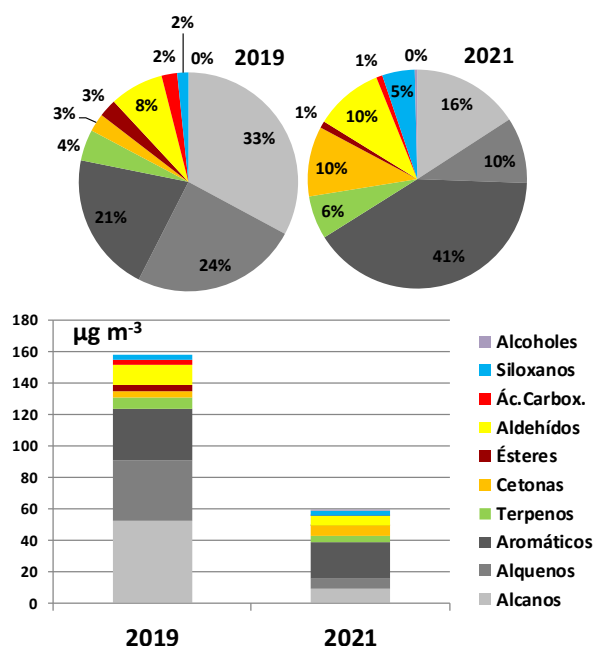


Figura 16. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresada como porcentaje (superior) y  $\mu\text{g m}^{-3}$  (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando todos los emplazamientos donde se muestrearon COVs en las campañas de julio 2019 y 2021.

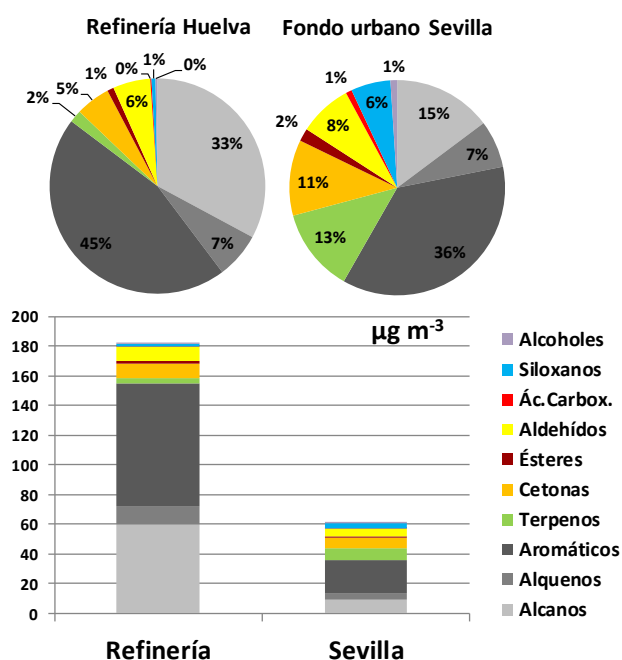


Figura 17. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresada como porcentaje (superior) y  $\mu\text{g m}^{-3}$  (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva y el de fondo urbano en Sevilla en la campaña de julio 2021.

Así pues, Guadalquivir 2019 se caracteriza por una elevada proporción de hidrocarburos antrópicos, especialmente alquenos y alcanos, con muy alta probabilidad derivados de emisiones petroquímicas y otros focos industriales, y su perfil de COVs es marcadamente diferente en niveles y composición a los obtenidos en las campañas citadas. Así, Barcelona-Vic

2019 se caracteriza por una alta proporción de aldehídos y de ésteres y cetonas (OCOVs en general) respecto a los perfiles de COVs obtenidos en las otras campañas; y Castilla y León 2020, Madrid 2021 y Castellón-Interior 2020 and 2021, así como Guadalquivir 2021, parecen tener una composición de COVs intermedia entre las dos anteriores.

Tabla 8. COVs con una concentración promedio superior a  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media obtenida en diferentes sectores del Valle del Guadalquivir en julio 2019 y 2021.

COV totales, concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$									
		2021				2019			
		HUE	SEV	CO	COR-JAE	HUE	SEV	CO	COR-JAE
1	Tolueno	17.2	8.3	9.3	5.9	10.2	20.8	7.7	1.0
2	Metilciclohexano	7.0	0.3	0.2	0.1	2.1	1.7	0.5	0.1
3	Etilbenceno	4.2	2.3	6.6	6.8	3.0	5.4	2.6	0.2
4	Octeno	3.8	3.9	4.8	4.6	17.1	16.8	11.5	3.3
5	o-Xileno	3.6	2.2	4.0	4.1	2.4	4.1	1.9	0.2
6	Acetofenona	2.5	2.2	0.3	0.3	0.1	0.6	0.2	0.1
7	Hexano	2.5	0.6	0.5	0.2	5.2	7.7	2.6	0.6
8	Heptano	2.3	0.4	0.3	0.2	3.9	5.1	1.7	0.4
9	Hepteno	2.1	0.6	0.9	0.5	27.3	28.5	22.6	5.6
10	Formaldehído	2.1	2.3	2.2	2.5	0.8	0.9	0.9	0.8
11	Acetona	2.0	2.9	3.1	3.4	1.2	1.4	1.1	1.0
12	Nonano	1.5	1.0	0.6	0.5	4.3	4.0	2.3	0.4
13	Acetaldehído	1.5	1.7	2.3	3.3	0.7	0.5	0.9	0.8
14	Octano	1.5	0.3	0.2	0.2	2.3	2.0	1.1	0.2
15	Hexametildisiloxano	1.4	3.5	3.4	1.2	2.8	3.3	1.7	0.5
16	4-Etiltolueno	1.1	0.8	0.8	0.7	1.9	2.3	1.1	0.2
17	Valerolactona	1.1	1.3	1.3	1.3	1.8	0.0	1.1	0.5
18	Propilbenceno	1.0	1.5	1.1	0.9	6.2	7.4	3.7	0.5
19	Benceno	1.0	0.3	0.3	0.3	4.0	5.2	2.3	0.2
20	1,2,4-Trimetilbenceno	0.8	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0
21	Limoneno	0.8	1.0	0.8	1.0	1.1	0.0	0.0	0.0
22	Butanal	0.7	0.6	0.8	1.3	1.8	1.7	1.8	0.8
23	Dodecano	0.7	1.4	1.0	0.7	26.1	27.6	13.2	1.5
24	2-Metilpentano	0.7	0.2	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
25	Sabinaketona	0.6	0.8	0.9	0.3	0.8	0.8	0.3	0.1
26	$\alpha$ -pineno	0.6	2.4	1.2	0.7	3.9	2.7	1.9	0.4
27	Butilacetato	0.6	0.6	0.5	0.2	0.6	11.0	3.4	1.4
28	Decano	0.6	0.5	0.4	0.3	8.3	11.3	8.7	1.4
29	Camfeno	0.5	1.3	1.1	0.4	4.4	5.2	2.6	0.4
30	2,2-Dimetilbutano	0.4	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.0
31	Trimetilbenceno is 1&2	0.4	0.2	0.2	0.1	1.1	1.4	0.6	0.1
32	Glicolaldehído	0.3	0.0	0.0	0.0	1.1	0.7	0.4	0.2
33	Heptanal	0.3	0.2	0.2	0.0	2.9	2.0	2.1	1.7
34	1,3,5-Trimetilbenceno	0.3	0.2	0.1	0.1	2.3	3.2	1.3	0.2
35	Tetradecano	0.3	1.5	1.6	2.3	20.2	11.3	5.7	1.3
36	Tetracloroetileno	0.2	0.2	0.2	0.1	2.2	4.4	1.6	0.3
37	Ácido propanoico	0.2	0.2	0.3	0.4	3.5	5.1	2.2	0.3
38	Trimetilbenceno is 1&2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.6	0.7	0.3	0.0
39	m-Cimeno	0.2	0.3	0.4	0.3	0.9	0.9	0.6	0.1
40	Indano	0.2	0.1	0.1	0.0	0.3	0.4	0.2	0.0
41	Hexilalcohol	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
42	Ácido Benzoico	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
43	Isobutanol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
44	Undecano	0.1	0.1	0.2	0.1	4.5	3.9	1.8	0.3
45	Hexanal	0.1	0.1	0.1	0.0	0.9	0.9	0.8	0.8
46	Benzonitrilo	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.0
47	Propanal	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

La Figura 18 y Tabla 9 muestran que, durante 2019, en el sector Huelva a Monturque (sectores Huelva, Sevilla y Córdoba) las concentraciones de COVs eran muy elevadas y la contribución de los diferentes grupos de COVs era bastante homogénea, mientras que las del Castro del Río a Villanueva del Arzobispo (sector Jaén) eran muy bajas. La misma figura muestra que los aromáticos, alcanos y alquenos suponían 77-78% de los COVs totales medidos entre Huelva y Córdoba y el 49% en Jaén, seguidos de los terpenos (5-6% y 2%). Por tanto, el potencial de oxidación de los COVs era muy alto en el sector Huelva-Córdoba. Tal como se comentó previamente, los COVs detectados son mayoritariamente de origen antropogénico. Esto puede verse también en el hecho de que la concentración total era mayor en las zonas urbanizadas e

industriales, especialmente alrededor de Sevilla y Asomadilla (Córdoba). En cambio, en localizaciones alejadas de los núcleos urbanos e industriales (desde Castro del Río hasta Úbeda y Villanueva del Arzobispo) la concentración de prácticamente todos los grupos es mucho menor que en el resto de localizaciones, con excepción de los aldehídos, cuya concentración es aproximadamente constante a lo largo de todo el valle. Las mismas figura y tabla muestran que para la campaña de 2021 el escenario es totalmente diferente, con niveles muy inferiores para Huelva-Córdoba, y sin distinguirse los dos sectores Huelva-Córdoba y Jaén, solamente destacando por altas concentraciones el emplazamiento del complejo petroquímico. También cabe destacar el claro aumento en el sector Jaén, respecto a 2019, sobre todo por un incremento de aromáticos.

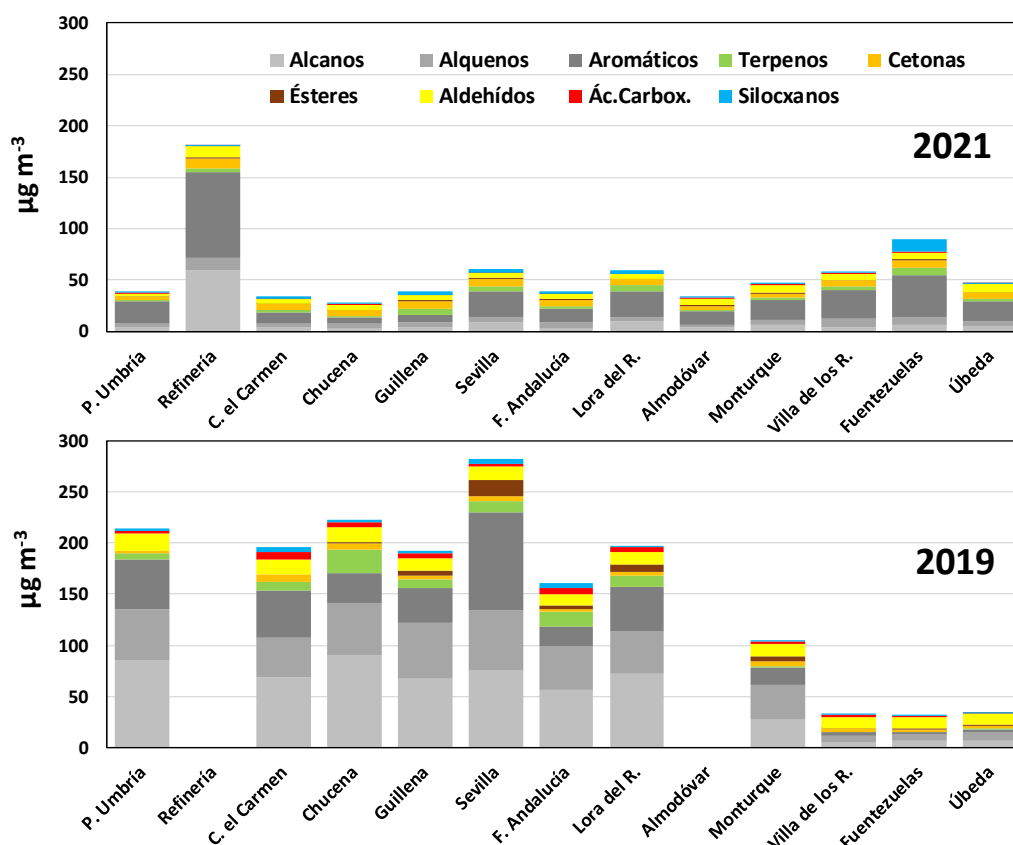


Figura 18. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio, ordenadas por su longitud (de oeste a este) para las campañas de 2019 y 2021.

Los resultados del cálculo del PMFO muestran que el PMFO total obtenido (Figura 19 y Tabla 10) es muy alto, alcanzando  $209 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media, con valores de hasta  $626 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en Complejo petroquímico-Huelva, y el resto entre 88 (Chucena) y 319 (Las Fuentezuelas)  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Al igual que para la concentración de COVs totales, no se observan tendencias claras dentro del Guadalquivir como ocurría en 2019, con valores muy bajos en el sector de Jaén. En 2021 se registraron valores altos en el sector Córdoba-Jaén. Esta diferencia se debe al incremento de aromáticos en este sector durante 2021. En 2019 el PMFO fue mucho mayor, superando los  $400 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media, y con  $399\text{-}873 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O<sub>3</sub>, y valores mucho más bajos en Córdoba-Jaén, con  $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Tabla 9. Potenciales máximos de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) obtenidos al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).

Orden Concentración		Compuesto	PMFO $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$	
2021	2019		2021	2019
1	3	Tolueno	45.4	41.9
2	4	Etilbenceno	31.8	18.6
3	6	o-Xileno	25.7	16.5
4	20	Formaldehído	15.6	5.9
5	2	Octeno	15.0	45.5
6	21	Acetaldehído	12.5	4.6
7	1	Hepteno	5.0	98.8
8	11	$\alpha$ -pineno	4.7	10.2
9	12	Butanal	4.4	9.6
10	35	Metilciclohexano	4.3	1.9
11	40	1,2,4-Trimetilbenceno	4.2	1.1
12	19	4-Etiltolueno	3.9	6.3
13	8	Camfeno	3.6	14.0
14	43	Limoneno	3.4	0.9
15	34	Sabinaketona	3.1	2.1
16	10	Propilbenceno	2.4	10.3
17	15	Trimetilbenceno isomero 1	2.1	7.8
18	22	m-Cimeno	2.0	4.2
19	18	Hexano	1.7	6.4
20	5	1,3,5-Trimetilbenceno	1.6	17.0
21	25	Heptano	1.3	4.0
22	27	Trimetilbenceno isomero 2	1.0	3.8
23	29	Nonano	1.0	3.0
24	57	Acetona	0.9	0.4
25	17	Tetradecano	0.9	7.0
26	16	Heptanal	0.8	7.7
27	37	Octano	0.7	1.7
28	7	Dodecano	0.7	14.4
29	53	Propanal	0.7	0.6
30	66	2-Metilpentano	0.7	0.0
31	41	$\beta$ -Pineno	0.6	0.9
32	23	Butilacetato	0.5	4.2
33	30	Glicolaldehído	0.5	2.9
34	58	Isobutanal	0.5	0.4
35	14	Decano	0.4	7.9
36	31	Benceno	0.4	2.5
37	45	Indano	0.4	0.8
38	69	Benzilalcohol	0.4	0.0
39	26	Ácido propanoico	0.3	3.8
40	28	Hexanal	0.3	3.5
41	44	3-Buten-2-ona /Metil vinil cetona	0.3	0.8
42	54	o-Cimeno	0.2	0.4
43	71	Hexilalcohol	0.2	0.0
44	33	Metacroleína	0.2	2.1
45	60	Glutaraldehído	0.2	0.3
46	63	2,2-Dimetilbutano	0.2	0.1

Tanto los valores de PMFO total de 2019 como los del 2021 obtenidos en el Guadalquivir (438 y 209  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) son muy superiores a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 y 2021 (65 y 172  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Barcelona-Vic 2019 (162  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y Castilla y León 2020 (53  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), pero similares a los obtenidos en 2021 en Madrid 2021 (254  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Guadalquivir con mayor PMFO que Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub>, mientras que en

Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

La Figura 19 muestra que el incremento del PMFO del 2021 al 2019 se debió a una mayor contribución de alcanos y alquenos (indicando complejo petroquímico como origen). Así mismo la Figura 20 muestra que el incremento del PMFO del complejo petroquímico respecto al fondo urbano de Sevilla en 2021 se debe tanto al incremento de aromáticos como de alcanos y alquenos.

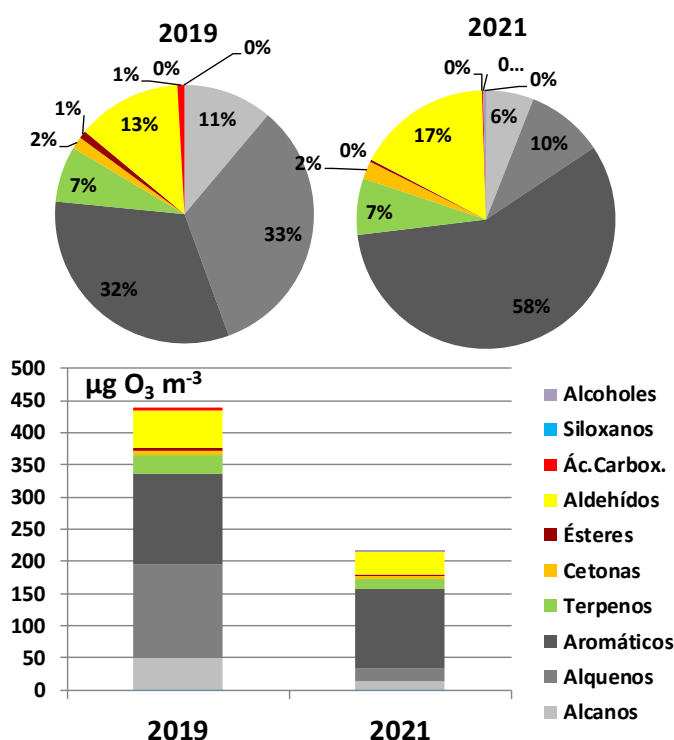


Figura 19. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity), en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para las campañas de Guadalquivir julio de 2019 y 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O<sub>3</sub> en µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

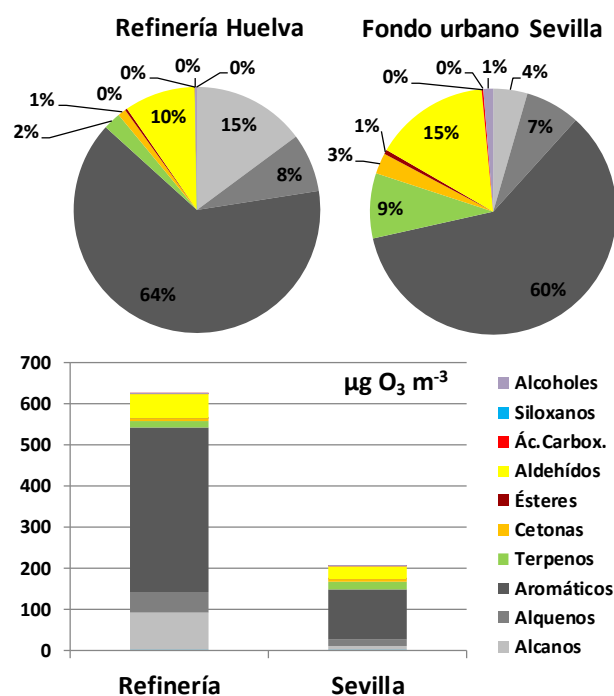


Figura 20. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva y para el fondo urbano de Sevilla en la campaña de Guadalquivir julio de 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O<sub>3</sub> en µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figura 20 y Figura 21) muestra que como media la principal generación de O<sub>3</sub> en el Guadalquivir en 2021 se debe a la oxidación de los hidrocarburos (74%), sobre todo aromáticos (58%), seguidos de los aldehídos y terpenos (17 y 7%, respectivamente); con cetonas contribuyendo con 2%. En 2019, el elevadísimo PMFO se debió a la oxidación de los hidrocarburos (76%), sobretodo alquenos (33%) y aromáticos (32%), seguidos de los aldehídos y terpenos (13 y 7%, respectivamente), cetonas 2%, y ésteres+ácidos carboxílicos 2%. Así pues, claramente la mayor diferencia observada entre ambos años es la marcadamente superior contribución de PMFO de alquenos y alcanos en 2019.

Las contribuciones al PMFO del Guadalquivir 2021 (74% hidrocarburos, dominados por aromáticos 58%, 17% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas) y 2019 (76, 32, 13, 7 y 2%) y Madrid 2021 (71, 61, 17, 10 y 2%) están enriquecidas en hidrocarburos respecto a las de Castellón-Interior 2020 y 2021 (56 y 52% hidrocarburos, dominados por aromáticos 43 y 41%, aldehídos 19 y 29%, terpenos 16 y 16%, cetonas 9 y 2% y resto 1%), y Castilla y León 2020 (54% hidrocarburos sobretodo aromáticos 45%, 12% terpenos, 9% cetonas y 25% aldehídos), y especialmente respecto a Barcelona-Vic 2019, con mayor peso de aldehídos (51% hidrocarburos sobretodo aromáticos 36%, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres y 2% cetonas).



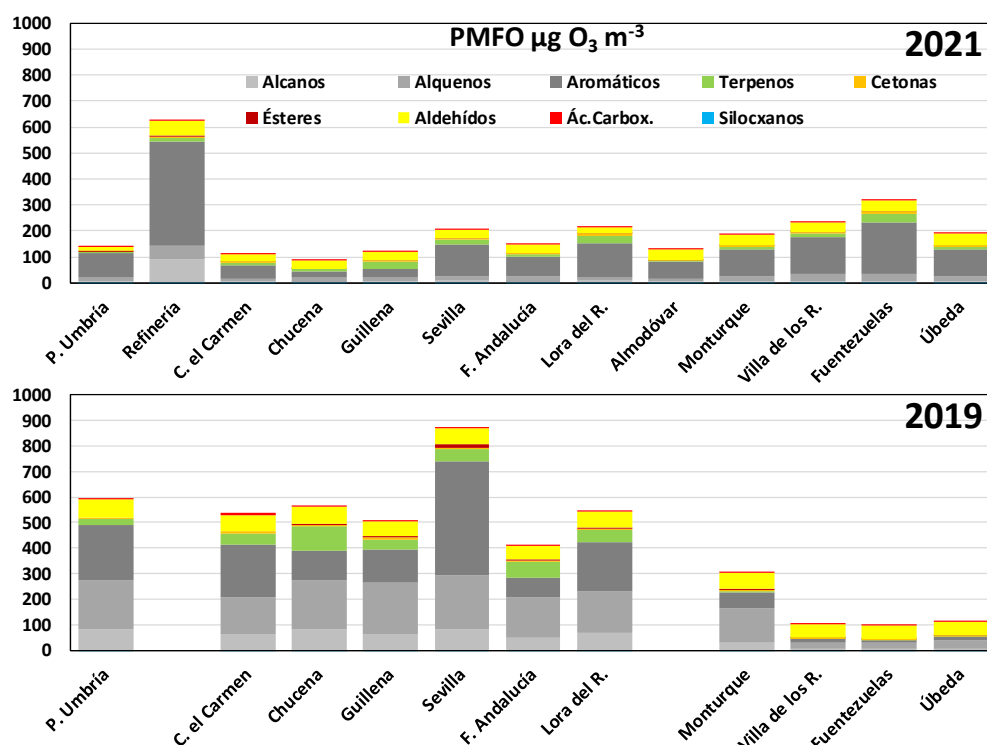


Figura 21. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity), en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados obtenidos para los mismos emplazamientos en julio de 2019 y 2021 en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$

En 2019 entre Huelva y Monturque, la contribución al PMFO de los hidrocarburos se mantuvo entre 75 a 79% y la de terpenos y aldehídos en 8-10% y 10-13%, respectivamente, mientras que en el sector de Jaén el PMFO de hidrocarburos se redujo a 44% y el de aldehídos aumentó al 50%, debido a la drástica disminución de la concentración de los primeros. En 2021, además de no observarse un PMFO inferior en el sector Córdoba-Jaén, sino todo lo contrario, un ligero incremento, la proporción de PMFO de los hidrocarburos decreció desde Huelva a Monturque (41-65%, y muy dominados por aromáticos) respecto a 2019, e incrementó entre Monturque y Jaén (60-70% hidrocarburos dominados por los aromáticos). En el complejo petroquímico se alcanzó un 87% del PMFO de hidrocarburos (dominados por aromáticos 64%, seguidos de los alcanos 15%). Igualmente, en el fondo urbano de Sevilla, aunque con valores de PMFO muy inferiores, estos están dominados por hidrocarburos (71%), pero con un mayor peso de los aromáticos (60/71%, respecto a 64/87%).

Como muestra la Tabla 10, en 2021 los 10 COVs con mayor contribución al PMFO fueron: tolueno ( $45 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), etilbenceno (32), o-xileno (26), formaldehído (16), octeno (15), acetaldehído (12), hepteno (5),  $\alpha$ -pineno (5), butanal (4) y metilciclohexano (4). En 2019 estos fueron: hepteno ( $99 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), octeno (46), Tolueno (42), etilbenceno (19), 1,3,5-trimetilbenceno (17), o-xileno (17), dodecano (14), m,p-xileno (12), propilbenceno (10). Los extremadamente altos niveles de hepteno y octeno en 2019 (aún muy altos en 2021) parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son extremadamente reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin

**embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.**

Como se describe en la siguiente sección, los niveles de NO<sub>2</sub> de fondo troposférico en el Guadalquivir fueron más altos en julio de 2021 que en 2019. Ello podría explicar los mayores niveles de aromáticos asociados al tráfico en toda la cuenca, tal como se ha deducido de las mediciones realizadas

El hecho de que en 2019 los COVs principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O<sub>3</sub> en Huelva-Córdoba son los alquenos (hepteno y octeno), así como una relativa amplia variedad de aromáticos, y en menor proporción de alcanos, y que todos ellos presenten un enriquecimiento muy alto al compararlas con las registradas en otras zonas de estudio (ver apartados de comparación al final del informe), indican que su fuente principal fue, con mucha probabilidad la petroquímica. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque sus fuentes principales son algunos combustibles y procesos, así como los vehículos, los niveles muy superiores en el Guadalquivir respecto a otras zonas estudiadas apunta al origen petroquímico de los COVs principales precursores de O<sub>3</sub>. La hexanona en 2019 con muy elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar. Existe un gran número de compuestos biogénicos, como son los terpenos, las cetonas biogénicas, así como otros compuestos carboxílicos que tiene 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.

#### IV.3. ANÁLISIS DE O<sub>3</sub> Y NO<sub>2</sub> JULIO 2019 Y 2021

##### IV.3.1. CAMPAÑA JULIO 2019

En verano de 2019 se realizaron dos campañas de muestreo con dosímetros pasivos para analizar los niveles de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>: por un lado, en el Valle del Guadalquivir (27/06 al 12/07/2019) y por otro lado en el eje Barcelona-Vic (03/07 al 17/07/2019). En este caso, las correcciones aplicadas a las mediciones de los dosímetros se han realizado utilizando las mismas ecuaciones de regresión para ambas campañas, al hallar inexistentes a muy bajas correlaciones entre medidas de dosimetría y estaciones de calidad del aire en el Guadalquivir ( $R^2 = 0$  y  $R^2 < 0.4$  en NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> respectivamente).

La Tabla 11 muestra la numeración, código, tiempo de exposición y las medidas obtenidas por los dosímetros (no se dispone de los datos de hora local de puesta y retirada, pero sí del tiempo de exposición total), así como el error relativo, calculado a partir de las medidas duplicadas, indicador de la reproducibilidad del método de medida. Resulta necesario puntualizar que en estas campañas no se duplicaron dosímetros en todas las localizaciones. De esta manera, en las localizaciones sin indicación de error relativo, sólo se instaló un dosímetro (para cada contaminante). De las 37 localizaciones con mediciones, 15 presentaban dosímetros duplicados. Los resultados son en general satisfactorios, con promedios de error relativo de  $\pm 7\%$  en NO<sub>2</sub> y  $\pm 10\%$  en O<sub>3</sub>. Sin embargo, y para interpretar los resultados, hay que tener en cuenta que en algunas localizaciones el error relativo entre medidas de O<sub>3</sub> es mayor al  $\pm 30\%$ . No se obtuvieron datos de la localización 7 en la campaña del Guadalquivir (Sevilla-Santa Clara). Además, se obvió

la medida de NO<sub>2</sub> de uno de los dosímetros duplicados en la localización 12 en Vic ciudad, por un probable error de medición.

*Tabla 10. Resultados de las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> realizadas con los dosímetros en el Guadalquivir (arriba) y Vic (abajo). Para cada localización, se muestra, el código numérico, nombre, el tiempo total de exposición, los resultados promedio de las mediciones con el error relativo y los valores corregidos con la metodología expuesta unas líneas más abajo. Las filas sombreadas muestran los dosímetros utilizados para la comparación con las mediciones realizadas en estaciones de calidad del aire para la posterior corrección de los datos muestreados mediante rectas de regresión.*

localiz. number dosim.	Name	start date	local time	finish date	local time	total time (s)	measured NO <sub>2</sub> avg. (µg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)	measured O <sub>3</sub> avg. (µg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)	NO <sub>2</sub> corrected (µg m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> corrected (µg m <sup>-3</sup> )
Guadalquivir	1 Punta Umbria	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1265700	8.6	-	125.7	-	6.9	82.5
	2 Campus El Carmen	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1272900	14.2	20%	118.8	12%	12.1	79.2
	3 Chucena	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1311000	6.7	1%	104.0	3%	5.1	72.2
	4 Doñana	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295580	3.6	-	117.1	-	2.2	78.4
	5 Aljarafe	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1299600	7.2	-	125.7	-	5.6	82.5
	6 Guillena	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1296000	5.9	-	120.9	-	4.4	80.2
	7 Sevilla-Santa Clara	27/06/2019	-	12/07/2019	-	-	-	-	-	-	-	-
	8 Los Palacios de Villafranca	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295760	10.9	-	116.7	-	9.1	78.2
	9 Las Cabezas de San Juan	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1293840	7.8	1%	110.3	6%	6.2	75.2
	10 Fuentes de Andalucía	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295040	6.5	22%	118.0	30%	4.9	78.8
	11 Lora del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1294080	8.6	4%	107.7	1%	6.9	74.0
	12 Osuna	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1294140	5.3	-	124.3	-	3.8	81.8
	13 La Montaña	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1282200	4.3	3%	151.6	13%	2.9	94.7
	14 Almodóvar del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1288500	8.4	2%	143.0	19%	6.7	90.6
	15 Asomadilla	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1311000	11.4	12%	140.5	9%	9.5	89.4
	16 Monturque	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1289700	5.3	-	114.7	-	3.8	77.3
	17 Castro del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1297200	7.2	-	147.6	-	5.6	92.8
	18 Villa del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1300500	4.5	1%	103.5	2%	3.1	72.0
	19 Fuentezuelas	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1282200	6.5	-	132.2	-	4.9	85.5
	20 V. del Arzobispo	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1273200	5.7	-	114.8	-	4.2	77.3
	21 Úbeda	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1286100	7.5	-	124.5	-	5.9	81.9
Vic	1 IDAEA	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1210680	26.3	24%	106.0	14%	23.4	73.2
	2 Bogatell	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	45.7	-	100.2	-	41.6	70.4
	3 Montcada	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209000	39.4	5%	66.3	4%	35.7	54.5
	4 Parets	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208280	32.1	2%	88.7	1%	28.8	65.0
	5 L'Ametlla del Valles	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207800	19.3	-	89.5	-	16.9	65.4
	6 Canoves	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207020	10.8	-	118.6	-	8.9	79.1
	7 La Garriga	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	21.9	3%	117.4	9%	19.3	78.5
	8 Aiguafreda	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209900	11.1	-	88.2	-	9.3	64.8
	9 Seva	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208700	6.3	-	110.3	-	4.7	75.2
	10 Tona	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209300	9.6	9%	104.0	19%	7.8	72.3
	11 Muntanyola	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	6.4	-	137.5	-	4.9	88.0
	12 Vic	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1211700	17.5	*	84.0	-	15.2	62.8
	13 St Julia de Vilatorrada	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208400	9.8	-	91.6	-	8.0	66.4
	14 Gurb	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1210200	14.9	-	96.4	-	12.8	68.7
	15 Manlleu	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1211700	18.1	-	80.6	-	15.8	61.2
	16 St Pere de Torelló	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207200	14.9	1%	100.3	12%	12.8	70.5

La Figura 22 muestra las comparaciones entre las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> obtenidas con los dosímetros y con las estaciones de calidad del aire (durante el periodo de muestreo), para obtener las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y poder así corregir los valores obtenidos en todos los dosímetros. De esta manera, se pueden aproximar los valores de concentración obtenidos mediante dosimetría que se podrían obtener con equipos de referencia (estaciones de calidad del aire). Los resultados ya corregidos se muestran en las columnas de la derecha de la Tabla 11.

Aparte de los datos de las seis estaciones de calidad del aire propuestas inicialmente para la comparación entre ambos métodos de medición, se han añadido los datos de otras dos estaciones, suficientemente cercanas a los dosímetros, para incrementar el número de puntos de comparación y mejorar el análisis. Concretamente, se han añadido los datos de las dos estaciones sombreadas en la Figura 22 (inferior), (Manlleu y Montcada), cercanas a los dosímetros 3 y 15.

La Figura 22 (superior), muestra los resultados de la comparación entre ambos métodos de medición con una buena correlación para los dosímetros de NO<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.89$ , con pendiente de

regresión de 0.93 y una constante de 1.1) y una correlación moderada para los dosímetros de O<sub>3</sub> ( $R^2 = 0.73$ , con pendiente de regresión de 0,4 y constante de 23.3).

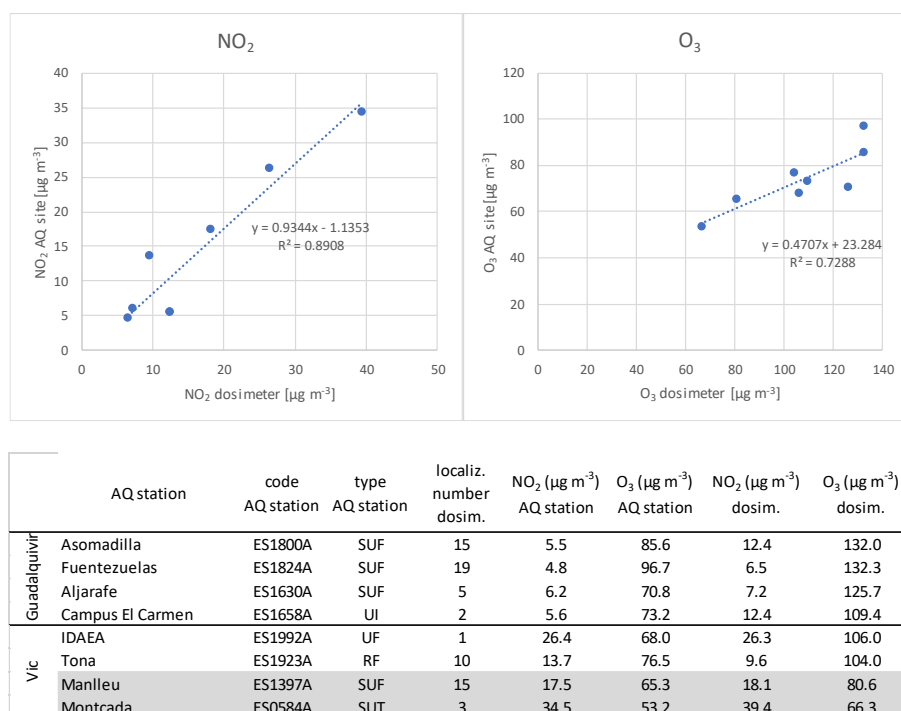


Figura 22. Superior: Resultado de la comparación entre medidas realizadas con dosímetros y medidas realizadas en estaciones de calidad del aire (método de referencia) y rectas de regresión para obtener las ecuaciones de calibración de las medidas obtenidas con los dosímetros. Se muestran ambas campañas puesto que se han utilizado las mediciones de ambas zonas para obtener las rectas de regresión. Inferior: Mediciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> mediante dosímetros y estaciones de calidad del aire. Las tres primeras columnas muestran las características básicas de las estaciones utilizadas para la comparación y la cuarta columna muestra el código numérico de localización de los dosímetros correspondientes.

La variabilidad espacial de las mediciones obtenidas en muestreo para el Valle del Guadalquivir corregidas mediante las ecuaciones de regresión, se muestran en la Figura 23. Para complementar las medidas obtenidas con dosimetría, se han añadido en las figuras correspondientes los datos de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> medidos en las estaciones de calidad del aire con un mínimo del 60% de disponibilidad dentro de los periodos de muestreo (27/06 al 12/07/2019), además de las observaciones de NO<sub>2</sub> obtenidas mediante TROPOMI-ESA. Se muestran las mismas escalas de concentración para las medidas realizadas con dosimetría y con estaciones de calidad del aire para cada contaminante.

En la región se observan los mayores niveles de NO<sub>2</sub> de fondo medidos por TROPOMI-ESA, (Figura 23a) en los alrededores de Sevilla, Granada, el estrecho de Gibraltar y Málaga, además de las principales rutas terrestres que unen las capitales de provincia. También cabe destacar los relativamente altos niveles de NO<sub>2</sub> provenientes del intenso tráfico marítimo de la zona. Las concentraciones de NO<sub>2</sub> obtenidas en el muestreo tienden a ser bajas, con máximos entre 9 y 13 μg m<sup>-3</sup> en las localizaciones 2, 8 y 15, y en general no muestran patrones espaciales de interés. Las mayores concentraciones de NO<sub>2</sub> medidas en estaciones de calidad del aire se dan en algunos puntos de La Línea, Málaga, Granada y Almería. En el Guadalquivir, se observan los mayores niveles de NO<sub>2</sub> en Sevilla, corroborando la ciudad como el principal foco de NO<sub>2</sub> (no la zona de Huelva), tal y como muestran las observaciones de NO<sub>2</sub> por satélite.

Los mayores niveles de O<sub>3</sub> registrados en las estaciones de calidad del aire (Figura 23b) se dan en algunas estaciones del litoral Mediterráneo o zonas montañosas de Sierra Morena y Sierra Nevada (>100 µg m<sup>-3</sup> en Bédar, Rodalquilar, Víznar y Villaharta).

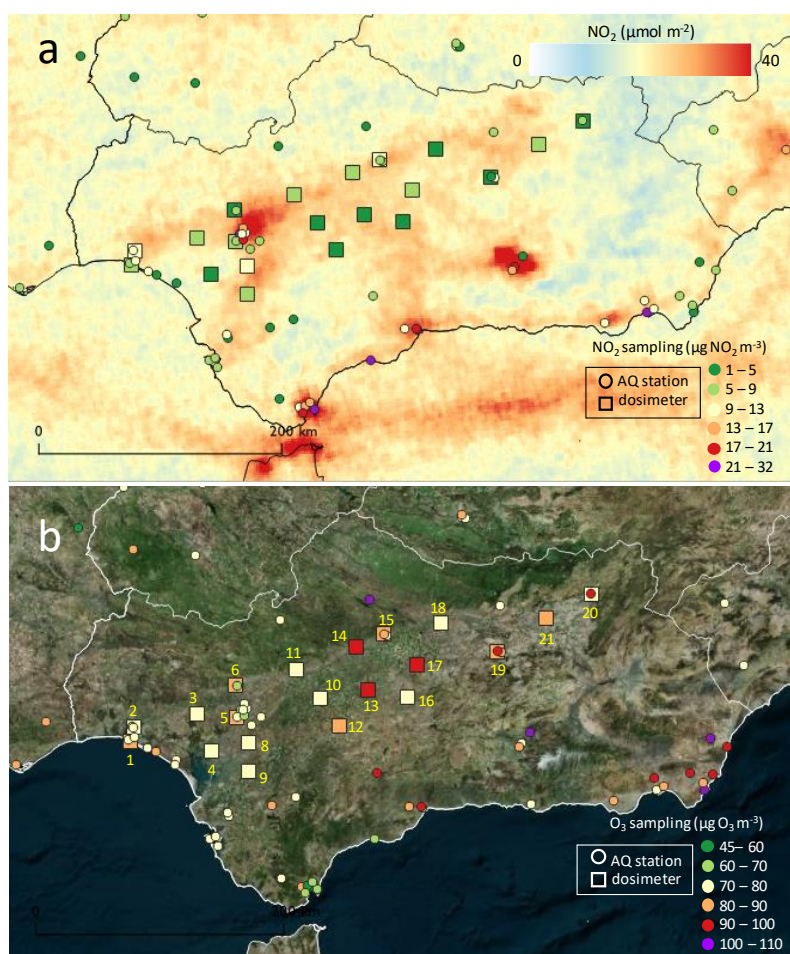


Figura 23. Variabilidad espacial en el Valle del Guadalquivir de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de NO<sub>2</sub> (a) y O<sub>3</sub> (b) durante el muestreo (26/06/2019 al 12/07/2019). En la figura superior se han añadido las observaciones de TROPOMI-ESA de NO<sub>2</sub> troposférico para complementar la información de NO<sub>2</sub>. 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 inferior, corresponde a la numeración asignada a los dosímetros.

En cuanto al Guadalquivir, se observa en general un aumento progresivo de los niveles de O<sub>3</sub> medidos en las estaciones de calidad del aire a lo largo del Valle, con valores próximos a los 72 µg m<sup>-3</sup> en Huelva y Sevilla, 83 µg m<sup>-3</sup> en Córdoba, 91 µg m<sup>-3</sup> en Jaén y 97 µg m<sup>-3</sup> en Villanueva del Arzobispo. La variabilidad espacial está muy influenciada por la titración nocturna de O<sub>3</sub> en zonas urbanizadas e industrializadas respecto a zonas rurales, además de la generación y transporte diurno de dicho contaminante. Las medidas obtenidas por dosimetría, muestran los valores más altos (>90 µg m<sup>-3</sup>) en las localizaciones 13, 14 y 17, unos 100 km a sotavento de Sevilla. Cabe destacar la inexistencia de estaciones de calidad del aire para la vigilancia del O<sub>3</sub> entre Sevilla y Córdoba, zona con posibles altos niveles de O<sub>3</sub> como parecen demostrar las mediciones con dosímetros.



#### IV.3.2. CAMPAÑA JULIO 2021

En la región se observan los mayores niveles de NO<sub>2</sub> de fondo medidos por TROPOMI-ESA, (Figura 24 en los alrededores de Sevilla, Granada, el estrecho de Gibraltar y Málaga, además de las principales rutas terrestres que unen las capitales de provincia. También cabe destacar los relativamente altos niveles de NO<sub>2</sub> provenientes del intenso tráfico marítimo de la zona, tal como se muestra en el mapa que cubre toda la Península Ibérica de la Figura 24. Así mismo, se observa que la zona afectada por las mayores concentraciones de NO<sub>2</sub>, en las inmediaciones de Sevilla y Córdoba, y en menor medida Huelva, es mayor en 2021 que en 2019, indicando probablemente un mayor impacto de emisiones de tráfico en los niveles de COVs en 2021. Sin embargo, a pesar de la gran diferencia entre COVs de 2019 y 2021 y de NO<sub>2</sub> (mucho más altos en 2019 y 2021, respectivamente), la diferencia en O<sub>3</sub> entre las dos campañas es como media para todas las estaciones del valle del Guadalquivir de tan solo 7 y 9% más elevados en 2019 para la media de las MD8h y media diaria, respectivamente, Tabla 12 y la Figura 25. Ello refleja sin duda la complejidad de la reducción de los niveles de O<sub>3</sub>, y la relevancia del factor meteorológico.

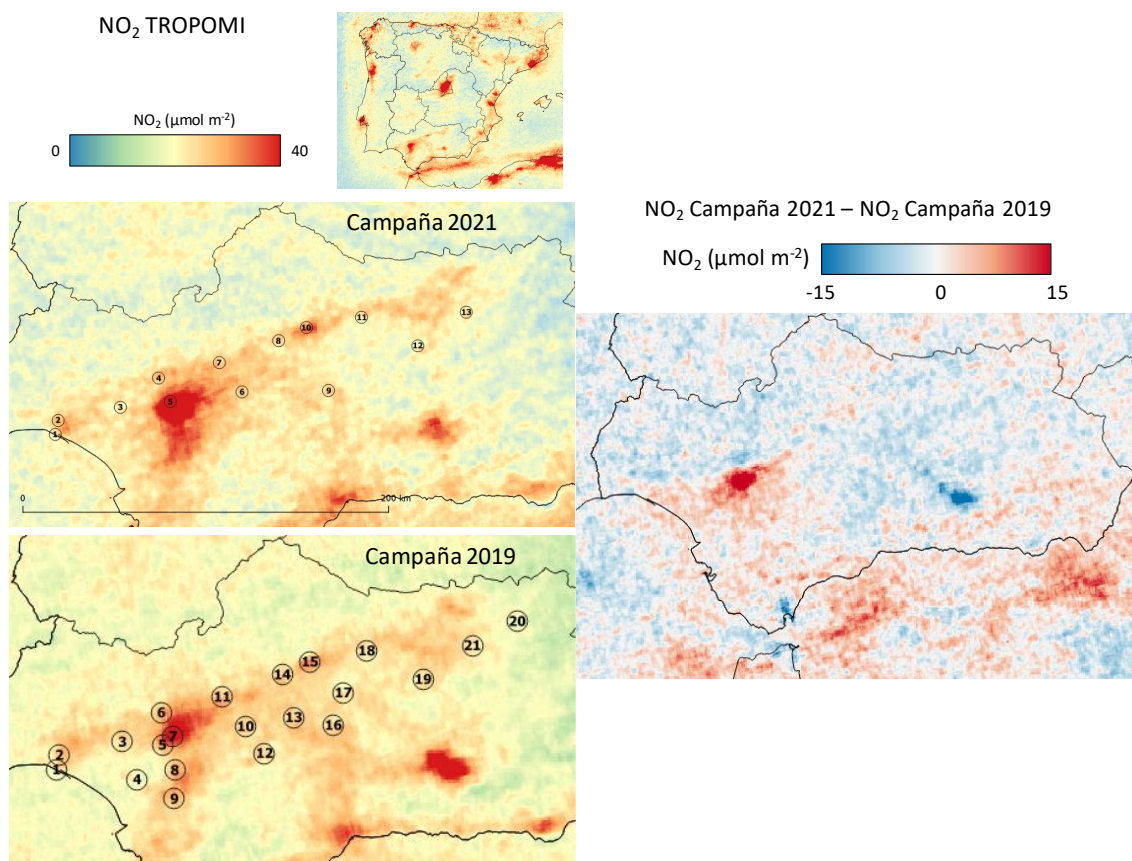


Figura 24. Izquierda: Variabilidad espacial en el Valle del Guadalquivir de niveles de NO<sub>2</sub> columnar de fondo troposférico de TROPOMI-ESA de NO<sub>2</sub> para las campañas de julio 2019 y 2021. Derecha: Resta de los niveles de NO<sub>2</sub> columnar de fondo troposférico en 2021 menos los de 2019.

Tabla 11. Niveles medios de MD8h y media diaria de O<sub>3</sub> para los días de las campañas de Guadalquivir julio 2019 y 2021 para las diferentes estaciones de calidad del aire.

Estación	calidad	Tipo	long	Lat	MD8h	MD8h	Dif.	media	media	Dif.
A. Guadaira	UF	-	-	37.34246	99	102	3%	78	74	-5%
Aljarafe	SF	-	-	37.34075	92	82	-11%	70	58	-17%
Asomadilla	SF	-	-	37.90274	113	103	-9%	86	77	-10%
Bailén	UI	-	-	38.09293	101	97	-4%	75	69	-8%
Doñana	RFREM	-	-	37.05194	90	85	-6%	69	67	-3%
El Arenosillo	RF	-	-	37.10409	97	92	-5%	80	74	-8%
La Orden	UI	-	-	37.27964	103	87	-16%	85	67	-21%
Las Fuentezuelas	SF	-	-	37.78444	117	110	-6%	96	91	-5%
Lepanto	UF	-	-	37.89261	104	98	-6%	79	71	-10%
Matalascañas	RF	-	-	37.0161	103	92	-11%	71	70	-1%
Mazagón	SI	-	-	37.13379	88	87	-1%	70	67	-4%
R Valle	UF	-	-	37.78255	108	108	0%	85	86	1%
S Clara	SF	-	-	37.39831	98	98	0%	75	69	-8%
Villaharta	SI	-	-	38.13793	124	103	-17%	107	85	-21%
V Arzobispo	UI	-	-	38.1744	117	104	-11%	97	83	-14%
Media					104	97	-7%	82	74	-9%

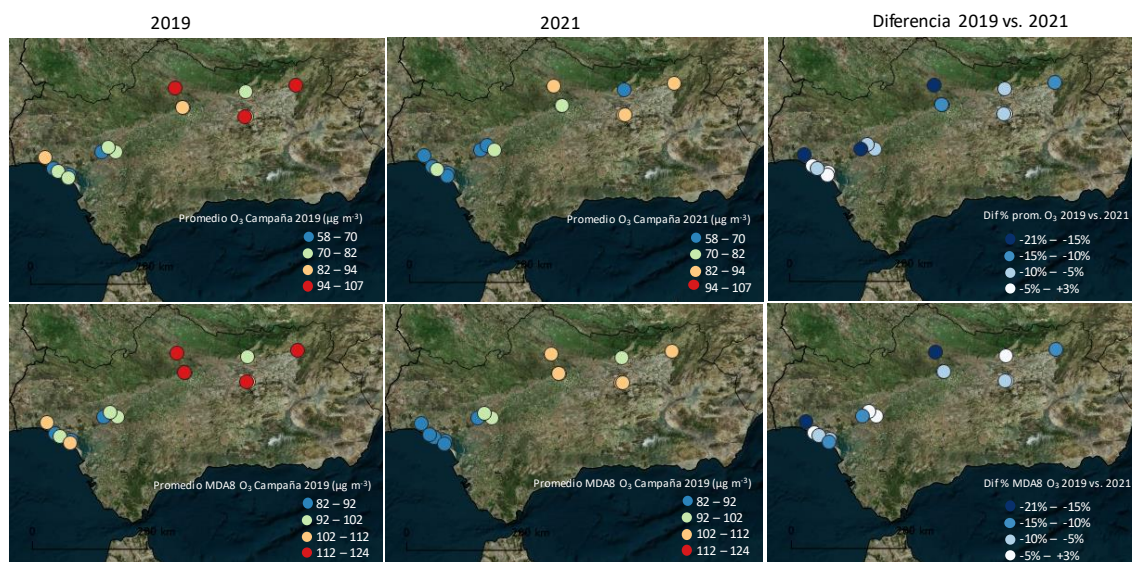


Figura 25. Niveles medios de MD8h y media diaria de O<sub>3</sub> para los días de las campañas de Guadalquivir julio 2019 y 2021 para las diferentes estaciones de calidad del aire.



## V. RESULTADOS: CAMPAÑA DE BARCELONA-VIC JULIO 2019

### V.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2019

Para el muestreo de COVs, realizado en Barcelona-Vic de 3 al 17 de julio de 2019 se seleccionaron 16 emplazamientos entre la costa de Barcelona y el extremo norte de la Plana de Vic (Figura 26). La Tabla 13 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 29 COVs con concentración  $>0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ); y las Tablas 14 y 15 los resultados completos para cada zona distinguida y COV analizado.

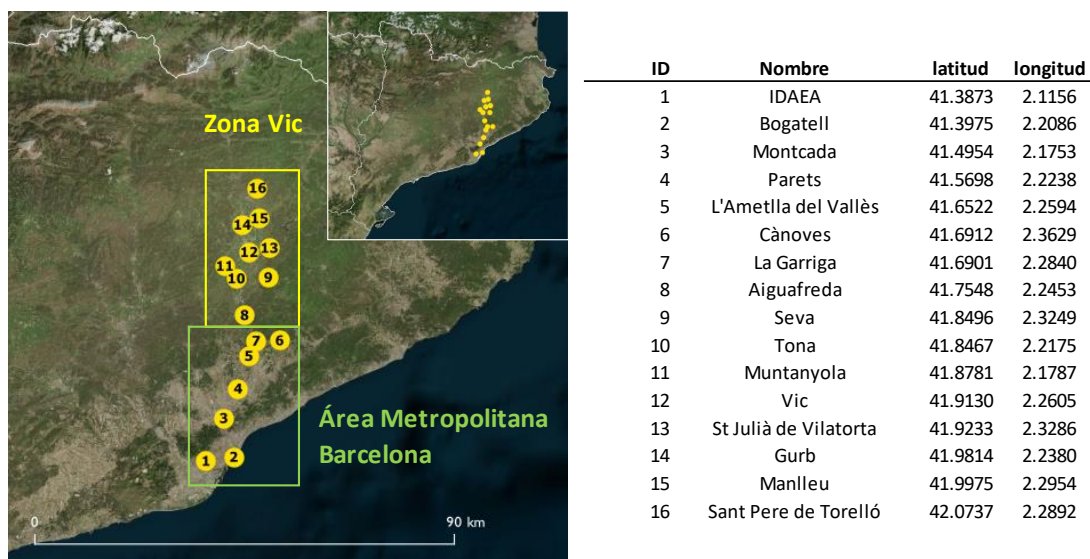


Figura 26. Localización de los dosímetros utilizados para el muestreo y análisis de COVs, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en Barcelona-Vic en julio 2019.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de  $52 \mu\text{g m}^{-3}$  siendo Montcada y Parets del Vallès las localizaciones con mayor concentración ( $82$  y  $80 \mu\text{g m}^{-3}$ ), seguidas de las dos de la ciudad de Barcelona (IDAEA y Bogatell,  $63$  y  $61 \mu\text{g m}^{-3}$ ); y los emplazamientos rurales de la Plana de Vic los de menor concentración (Tona, Muntanyola y St. J. Vilatorca,  $39$ - $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ). En estudios realizados en el mes de julio de Guadalquivir 2019 y 2021, Madrid 2021, Castellón-Interior, 2021 y 2020 y Castilla y León 2020 la suma de COVs alcanzó  $157$ ,  $59$ ,  $63$ ,  $48$ ,  $21$  y  $17 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente, pudiéndose pues considerar los niveles de COVs de Barcelona-Vic como intermedios.

La Tabla 13 y Figura muestran que los grupos dominantes son los hidrocarburos aromáticos, seguidos de aldehídos, alcanos, alquenos, ésteres, terpenos, ácidos carboxílicos y siloxanos y, muchos de ellos presentan un alto potencial de formación de O<sub>3</sub>, como veremos más adelante. Los hidrocarburos contribuyen a la mayor parte de la concentración de COVs (50%), de los cuales un 25% son aromáticos, un 13% alcanos y un 12% alquenos. Los aldehídos contribuyen con 26%, los ésteres 8%, terpenos 6%, cetonas 6%, ácidos carboxílicos 3% y siloxanos 1% (44% OCOVs). Este perfil de COVs es marcadamente diferente a los obtenidos en campañas de Guadalquivir 2019 y 2021 y Madrid 2021, con un mayor predominio de hidrocarburos (78, 67 y 67%) debido sobre todo a mayores proporciones de aromáticos (47 y 41% en Guadalquivir y Madrid 2021) o alcanos y alquenos (34 y 24% en Guadalquivir 2019). Los perfiles de Castellón-Interior 2020 (57% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 28% y alcanos 24%, 5% alquenos, 11%

terpenos, 15% aldehídos, 11% cetonas, 2% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 3% siloxanos), Castellón-Interior 2021 (52% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 31, seguidos de 14% alcanos y 7% alquenos, 14% terpenos, 19% aldehídos, 10% cetonas, 2% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 2% siloxanos) y Castilla y León 2020 (51% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 26, seguidos de 22% alcanos y 3% alquenos, 8% terpenos, 20% aldehídos, 15% cetonas, 1% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 4% siloxanos) son más parecidos a los de Barcelona-Vic 2019.

Barcelona-Vic se caracteriza por una alta proporción de aldehídos y de ésteres y cetonas (OCOVs en general) respecto a los perfiles de COVs obtenidos en las otras campañas, Guadalquivir se caracteriza por una elevada proporción de hidrocarburos antrópicos, especialmente alcanos y aromáticos, y Castilla y León y Castellón-Interior parecen tener una composición de COVs similar a la de Barcelona-Vic. La alta proporción de OCOVs de Barcelona-Vic, probablemente se debe a su generación a partir de HCOVs en una atmósfera muy oxidante (con elevados niveles de O<sub>3</sub>) y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire.

Tabla 12. COVs con una concentración promedio superior a 0.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

	Compuesto	Fórmula molecular	Grupos funcionales	Concentración media ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Origen
1	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Aromático	5.36	A
2	Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ester	4.28	A/B
3	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	Aldehído	2.85	A/B
4	1-Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alqueno	2.50	A
5	Tetracloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Alqueno	2.11	A
6	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alcano	2.11	A
7	1-Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Alqueno	1.61	A
8	$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenoide	1.47	B
9	Pivaldehído	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	Aldehído	1.47	A/B
10	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Aldehído	1.39	A/B
11	Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	1.33	A/B
12	Camfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenoide	1.32	B
13	Glicolaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Aldehído	1.31	A/B
14	Propilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	1.31	A
15	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	1.30	A
16	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alcano	1.29	A
17	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Cetona	1.18	A/B
18	m,p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	1.12	A
19	o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	1.10	A
20	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Alcano	1.03	A
21	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromático	0.93	A/B
22	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Aldehído	0.88	A/B
23	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Alcano	0.82	A
24	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Aldehído	0.79	A/B
25	Pinonaldehído	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Aldehído	0.78	B
26	Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Aldehído	0.69	A/B
27	Ácido pirúvico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Ácido Carboxílico	0.67	A/B
28	4-Oxo-2-pentenal	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Aldehído	0.63	A/B
29	Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Aromático	0.51	A

Las Tabla 14 y Tabla 15 muestran los HCOVs y OCOVs promedio para los sectores indicados en la Figura 26 y las medias totales. En ellos se puede observar que los diez COVs con mayor concentración son tolueno, hepteno, dodecano, tetracloroetileno, octeno,  $\alpha$ -pineno, camfeno, propilbenceno, etilbenceno y heptano, es decir tres aromáticos, tres alquenos, dos alcanos y dos

terpenos. En cuanto a los OCOVs, están claramente dominados por los aldehídos (heptanal, pivaldehído, nonanal, butanal, glicolaldehído, formaldehído, hexanal y pinonaldehído), un éster (butilacetato) y acetona, entre las diez dominantes.

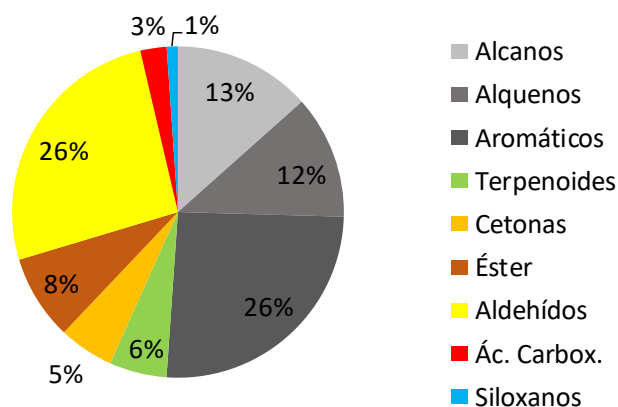


Figura 27. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios totales de COVs medidos, expresada como porcentaje de la concentración media considerando los 16 emplazamientos donde se muestreó COVs del 3 al 17 julio de 2019.

Tabla 13. Concentración media de HCOVs para los sectores mostrados en la Figura 26. A, Antropogénico; B, Biogénico; A/B, ambos. MIR (Máximo Incremental Reactivity, Carter, 1999, 2009, 2010 y Venecek et al., 2018) y PMFO (Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub>, resultante de multiplicar las concentraciones por el MIR). AMB, área metropolitana de Barcelona; Vic, Plana de Vic.

	Grupo	μg m <sup>-3</sup>	μg m <sup>-3</sup>	μg m <sup>-3</sup>	Origen	MIR	PMFO μgO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> COV <sub>i</sub>		
		Media	AMB	Vic		gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>	Media	AMB	Vic
Tolueno	Aromático	5.36	6.91	4.15	A	3.88	20.8	26.8	16.1
1-Hepteno	Alqueno	2.50	2.34	2.62	A	4.25	10.6	9.9	11.1
Dodecano	Alcano	2.11	2.21	2.04	A	0.5	1.1	1.1	1.0
Tetracloroetileno	Alqueno	2.11	3.42	1.10	A	0.03	0.1	0.1	0.0
1-Octeno	Alqueno	1.61	1.60	1.62	A	3.12	5.0	5.0	5.1
α-pineno	Terpenoide	1.47	1.77	1.24	B	4.38	6.4	7.8	5.4
Camfeno	Terpenoide	1.32	1.31	1.33	B	4.51	6.0	5.9	6.0
Propilbenceno	Aromático	1.31	1.89	0.85	A	1.95	2.5	3.7	1.7
Etilbenceno	Aromático	1.30	1.90	0.83	A	2.93	3.8	5.6	2.4
Heptano	Alcano	1.29	1.96	0.77	A	0.99	1.3	1.9	0.8
m,p-Xileno	Aromático	1.12	1.56	0.78	A	7.805	8.8	12.2	6.1
o-Xileno	Aromático	1.10	1.69	0.65	A	7.44	8.2	12.6	4.8
Decano	Alcano	1.03	1.23	0.86	A	0.62	0.6	0.8	0.5
Benceno	Aromático	0.93	0.41	1.32	A/B	0.69	0.6	0.3	0.9
Tetradecano	Alcano	0.82	0.86	0.78	A	0.46	0.4	0.4	0.4
Estireno	Aromático	0.51	0.71	0.36	A	1.65	0.8	1.2	0.6
Hexano	Alcano	0.42	0.80	0.11	A	1.23	0.5	1.0	0.1
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromático	0.40	0.63	0.22	A	11.44	4.6	7.2	2.5
Undecano	Alcano	0.38	0.44	0.33	A	0.61	0.2	0.3	0.2
Nonano	Alcano	0.29	0.34	0.26	A	0.71	0.2	0.2	0.2
Octano	Alcano	0.26	0.36	0.18	A	0.82	0.2	0.3	0.2
4-Etiltolueno	Aromático	0.24	0.32	0.17	A	4.32	1.0	1.4	0.7
Metilciclohexano	Alcano	0.23	0.32	0.15	A	1.58	0.4	0.5	0.2
m-Cimeno	Aromático	0.23	0.27	0.19	B	6.92	1.6	1.9	1.3
1,2,3-Trifluorobenceno	Aromático	0.22	0.22	0.22	A	0.29	0.1	0.1	0.1
Trimetilbenceno isomero_1	Aromático	0.18	0.28	0.11	A	10	1.8	2.8	1.1
2,2-Dimetilbutano	Alcano	0.10	0.05	0.14	A	1.11	0.1	0.1	0.2
β-Pineno	Terpenoide	0.10	0.10	0.09	B	3.38	0.3	0.3	0.3
Trimetilbenceno isomero_2	Aromático	0.09	0.14	0.05	A	4.71	0.4	0.7	0.2
Indano	Aromático	0.06	0.09	0.04	A	3.2	0.2	0.3	0.1
Benzonitrilo	Aromático	0.06	0.07	0.05	A	--	--	--	--
1,2,4-Trimetilbenceno	Aromático	0.04	0.05	0.03	A	8.64	0.3	0.4	0.3
m-Propiltolueno	Aromático	0.04	0.05	0.02	B	6.92	0.3	0.4	0.1
Toluquinona	Aromático	0.04	0.03	0.04	A/B	--	--	--	--
Dimetilestireno	Aromático	0.03	0.03	0.04	A	1	0.0	0.0	0.0

Como muestra la Figura 28 para un número elevado de COVs las concentraciones son muy superiores en el área metropolitana de Barcelona (AMB) respecto a la Plana de Vic, sin embargo, dentro de la Plana de Vic, destaca Manlleu y St. P. de Torelló, donde los niveles incrementan respecto al resto. Así, se alcanzan máximos de COVs de 81 y 79  $\mu\text{g m}^{-3}$  en AMB, seguidas de 61 y 59  $\mu\text{g m}^{-3}$  en ambiente urbano de la ciudad de Barcelona; mientras que los emplazamientos rurales de la Plana de Vic registran concentraciones de hasta 40  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Manlleu y St. P. Torelló registran niveles ligeramente más elevados dentro de la Plana de Vic, con 44-47  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

En cuanto a las contribuciones relativas a los COVs totales (Figura 28), en el AMB el 50% de los COVs son hidrocarburos antrópicos, dominados por aromáticos (25%). Siguen a estos por orden de contribución relativa los aldehídos (26%), ésteres (8%) y proporciones más bajas de terpenos, cetonas, ácidos carboxílicos y siloxanos (6, 6, 3 y 1%, respectivamente). En Manlleu-St. P. Torelló, en la Plana de Vic, pero con elevada influencia industrial, las proporciones son muy similares a el AMB, con mayor proporción de hidrocarburos (59%, derivados de una alta contribución de aromáticos, con 37%) y se reducen los ésteres a una tercera parte. En el resto de la Plana de Vic, se reducen los hidrocarburos a un 50% e incrementan ligeramente aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (39% conjuntamente).

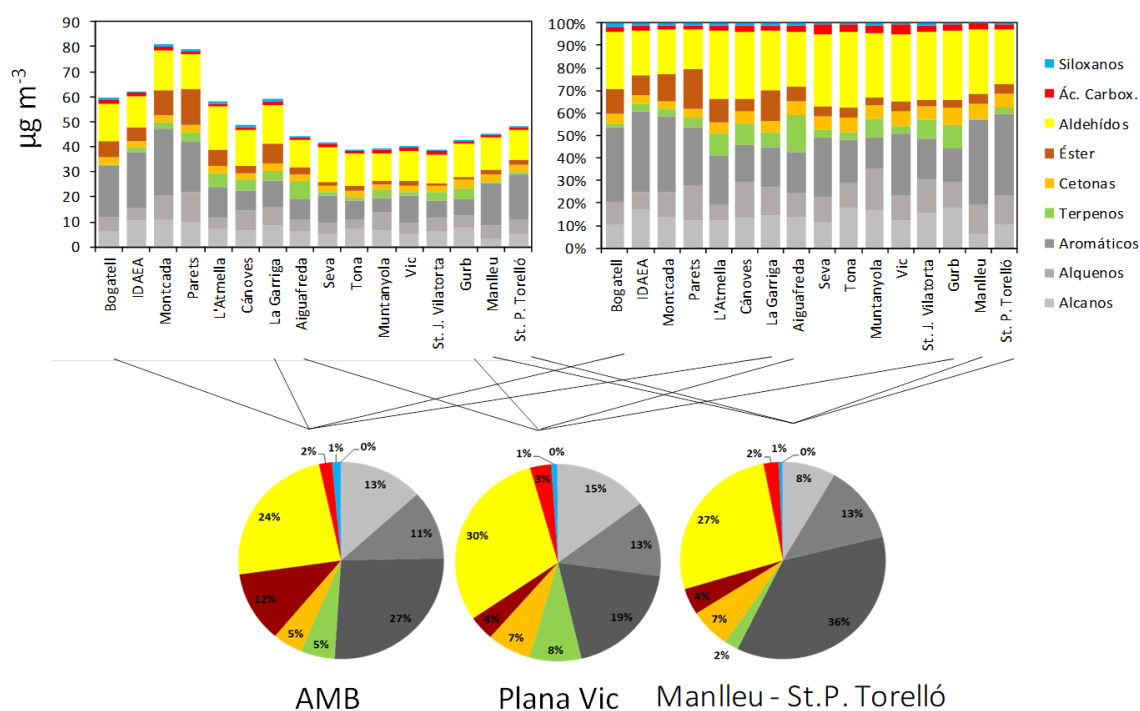


Figura 28. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio, ordenadas por su latitud (de sur a norte).

Las Tablas 14 y 15 presentan las concentraciones medias y para los sectores del AMB, y Plana de Vic para cada COV detectado, así como los valores MIR y los PMFOs calculados para cada especie detectada. Así mismo la Figura 29 muestra los resultados del cálculo del PMFO total sumando los productos de las concentraciones por sus MIR respectivos. Se han agrupado los COVs por grupos de compuestos orgánicos para cada zona diferenciada.

Tabla 14. Concentración media de OCOVs para los sectores mostrados en la Figura 26. A, Antropogénico; B, Biogénico; A/B, ambos. MIR (Máximo Incremental Reactivity, Carter, 1999, 2009, 2010 y Venecek et al., 2018) y PMFO (Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub>, resultante de multiplicar las concentraciones por el MIR). AMB, área metropolitana de Barcelona; Vic, Plana de Vic.

	Grupo	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	Origen	MIR	PMFO µgO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> COV <sub>i</sub>		
		Media	AMB	Vic		gO <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> COV <sub>i</sub>	Media	AMB	Vic
Butilacetato	Éster	4.28	7.53	1.76	A/B	0.58	2.5	4.4	1.0
Heptanal	Aldehído	2.85	2.26	3.30	A/B	3.54	10.1	8.0	11.7
Pivaldehído	Aldehído	1.47	1.74	1.26	A/B	4.71	6.9	8.2	5.9
Nonanal	Aldehído	1.39	1.56	1.26	A/B	3.5	4.9	5.4	4.4
Butanal	Aldehído	1.33	1.82	0.96	A/B	5.75	7.7	10.4	5.5
Glicolaldehído	Aldehído	1.31	2.16	0.65	A/B	5.1	6.7	11.0	3.3
Acetona	Cetona	1.18	1.12	1.23	A/B	0.35	0.4	0.4	0.4
Formaldehído	Aldehído	0.88	1.05	0.76	A/B	9.24	8.2	9.7	7.0
Hexanal	Aldehído	0.79	0.81	0.77	A/B	4.18	3.3	3.4	3.2
Pinonaldehído	Aldehído	0.78	0.91	0.69	B	--	--	--	--
Acetaldehído	Aldehído	0.69	0.77	0.62	A/B	6.34	4.4	4.9	4.0
Ácido pirúvico	Ác.	0.67	0.76	0.60	A/B	--	--	--	--
4-Oxo-2-pentenal	Aldehído	0.63	0.82	0.48	A/B	--	--	--	--
Hexametilclotrisiloxano	Siloxano	0.49	0.73	0.30	A	--	--	--	--
2,4-Hexadiendial	Aldehído	0.39	0.27	0.47	A/B	--	--	--	--
Hidroxiacetona	Cetona	0.37	0.38	0.36	A/B	3.15	1.2	1.2	1.1
Ácido propanoico	Ác.	0.36	0.27	0.43	B	1.17	0.4	0.3	0.5
Benzoquinona	Cetona	0.32	0.35	0.30	A/B	--	--	--	--
Pentanal	Aldehído	0.32	0.37	0.28	A/B	4.89	1.6	1.8	1.4
Valerolactona	Cetona	0.31	0.25	0.36	B	--	--	--	--
Ácido pinónico	Ác.	0.29	0.29	0.30	B	--	--	--	--
Metacroleína	Aldehído	0.27	0.18	0.34	A/B	5.84	1.6	1.0	2.0
Acetofenona	Cetona	0.24	0.35	0.15	A/B	--	--	--	--
Octanal	Aldehído	0.22	0.25	0.19	A/B	3.03	0.7	0.8	0.6
Sabinaketona	Cetona	0.13	0.14	0.12	B	4.48	0.6	0.6	0.5
Hexanona	Cetona	0.11	0.14	0.09	A/B	1.5	0.2	0.2	0.1
Acroleína	Aldehído	0.11	0.07	0.13	A	7.45	0.8	0.5	1.0
Octametilclotetrasiloxano	Siloxano	0.07	0.11	0.04	A	-0.056	0.0	0.0	0.0
2-Butanona	Cetona	0.07	0.11	0.04	A/B	1.43	0.1	0.2	0.1
Hexilalcohol	Alcohol	0.07	0.07	0.07	B	1.7	0.1	0.1	0.1
4-Metil-2-pentanona	Cetona	0.04	0.03	0.05	A/B	3.88	0.2	0.1	0.2

Los resultados muestran que el PMFO total obtenido es elevado, alcanzando 162 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> como media, con valores máximos de 259 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en Montcada, y mínimos de 120 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en Tona, y medias de 200, 149 y 127 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> para el AMB, Manlleu-St.P. Torelló y los emplazamientos rurales de la Plana de Vic (Figura 29 y 30). Estos valores de PMFO total son muy superiores a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 (65 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) y Castilla y León 2020 (53 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), pero muy inferiores a los de Guadalquivir 2019 (438 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), y algo inferiores a los de Castellón-Interior 2021, Guadalquivir 2021, y Madrid 2021 (172, 209 y 254 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) (ver comparación final). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Guadalquivir con mayor PMFO que el Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub>, mientras que en el Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Así mismo, en Montcada y Parets, seguidos de los emplazamientos del interior de Barcelona, los valores de PMFO son los más

altos, mientras que los niveles de O<sub>3</sub> son los más bajos, situación inversa a la que ocurre en Tona. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más baja que en las regiones indicadas.

**Como muestran las Tablas 14 y 15, los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O<sub>3</sub> en Barcelona-Vic son tolueno (21 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), hepteno (11), heptanal (10), etilbenceno (8), o-xileno (8), m,p-xileno (7), butanal (8), pivaldehído (7), formaldehído (6) y glicolaldehído (6). Al igual que en la campaña de Guadalquivir, los elevados niveles de hepteno y octeno esta campaña parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son extremadamente reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.**

La agrupación de PMFO por grupos de COVs muestra que como media la principal generación de O<sub>3</sub> en Barcelona-Vic se debe a la oxidación de los hidrocarburos (51%, sobretodo aromáticos 36% y alquenos 11%, con solo 4% alcanos) y aldehídos (36%), seguidos por terpenos (8%) y cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos (2, 3 y <1%, respectivamente). En el AMB y en Manlleu-St. P. Torelló el PMFO derivado de los hidrocarburos es superior (51 y 57%, respectivamente), con respecto a la zona rural (47%), contrariamente a la contribución de los aldehídos, con 24 y 27% para las dos primeras zonas y 30% para la rural. Los terpenos contribuyen al 8% del PMFO de la zona rural, y 5 y 2% en AMB y Manlleu-St. P. Torelló, respectivamente. Estas contribuciones al PMFO de Barcelona-Vic (51% hidrocarburos, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres, 2% cetonas, <1% ácidos carboxílicos, lo cual supone un 41% OCOVs) están enriquecidas en OCOVs, especialmente aldehídos, respecto a las obtenidas en Castellón-Interior 2020 (56% hidrocarburos, 19% aldehídos, 16% terpenos, 9% cetonas, 28% OCOVs), Castellón Interior 2021 (52% hidrocarburos, 29% aldehídos, 16% terpenos, 2% cetonas, 32% OCOVs), Castilla y León 2020 (54% hidrocarburos, 12% terpenos, 9% cetonas y 25% aldehídos, 34% OCOVs); y especialmente Guadalquivir 2019 (76% hidrocarburos, 13% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas, 17% OCOVs), Guadalquivir 2021 (73% hidrocarburos, 18% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas, 20% OCOVs) y Madrid 2021 (71% hidrocarburos, 17% aldehídos, 10% terpenos y 2% cetonas, 19% OCOVs), con mayor peso de hidrocarburos.

Como ya hemos indicado anteriormente, la mayor concentración de aldehídos (OCOVs secundarios generalmente procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de ellos), es probablemente resultado de los elevados niveles de O<sub>3</sub> 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 compuestos y generan O<sub>3</sub> una vez formados.

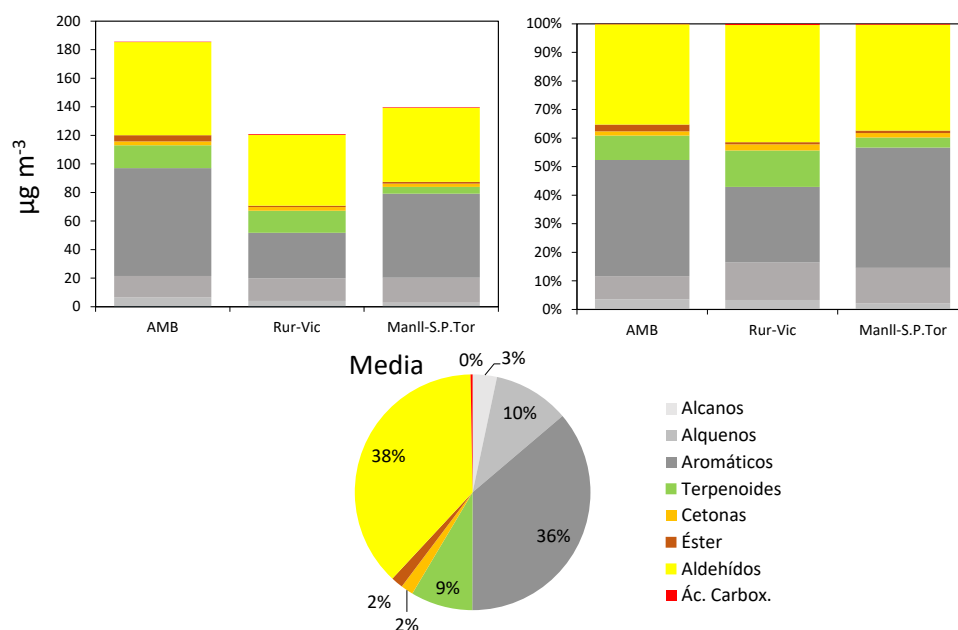


Figura 29. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) por agregación de los productos la concentración de COVs (en los sectores área metropolitana de Barcelona, rural-Plana Vic y Manlleu-St. P. Torelló) por sus respectivos valores de máxima reactividad incremental (MIR).

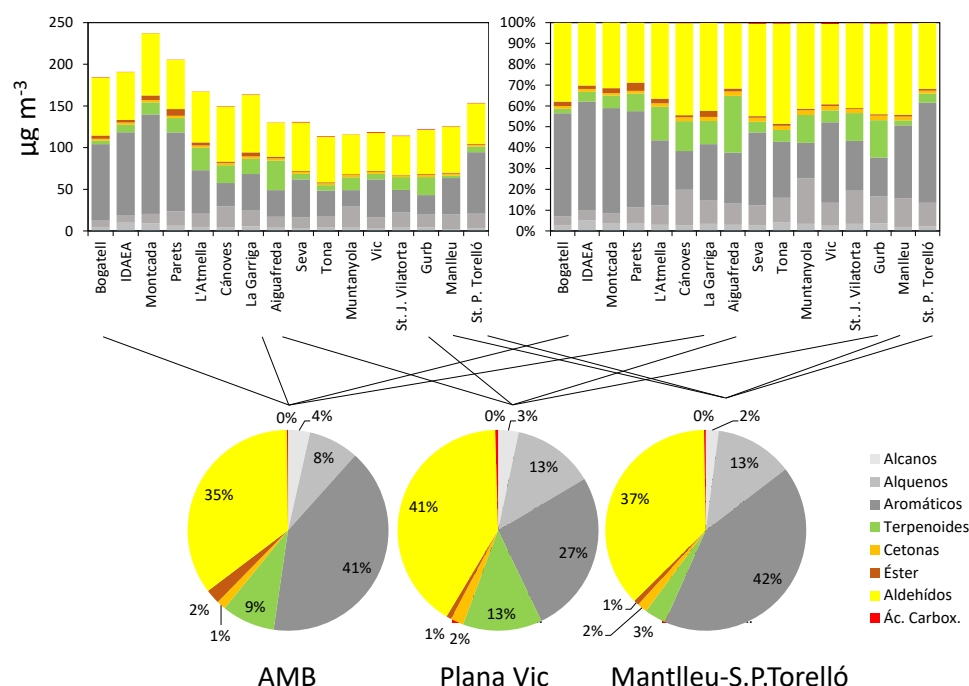


Figura 30. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) por agregación de los productos la concentración de COVs (en los diferentes emplazamientos y medias de sectores área metropolitana de Barcelona, rural-Plana Vic y Manlleu-St. P. Torelló) por sus respectivos valores de máxima reactividad incremental (MIR).



V.2. ANÁLISIS DE O<sub>3</sub> Y NO<sub>2</sub> JULIO 2019

En verano de 2019 se realizaron dos campañas de muestreo con dosímetros pasivos para analizar los niveles de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>: por un lado, en el Valle del Guadalquivir (27/06 al 12/07/2019) y por otro lado en el eje Barcelona-Vic (03/07 al 17/07/2019). En este caso, las correcciones aplicadas a las mediciones de los dosímetros se han realizado utilizando las mismas ecuaciones de regresión para ambas campañas, al hallar inexistentes a muy bajas correlaciones entre medidas de dosimetría y estaciones de calidad del aire en el Guadalquivir ( $R^2 = 0$  y  $R^2 < 0.4$  en NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> respectivamente).

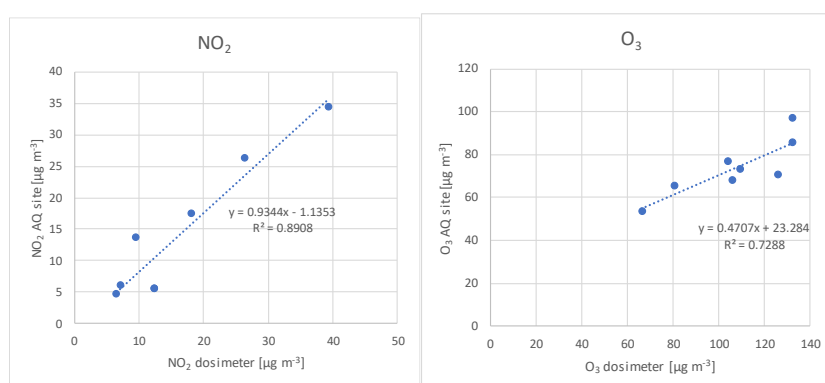
La Tabla 16 muestra la numeración, código, tiempo de exposición y las medidas obtenidas por los dosímetros (no se dispone de los datos de hora local de puesta y retirada, pero sí del tiempo de exposición total), así como el error relativo, calculado a partir de las medidas duplicadas, indicador de la reproducibilidad del método de medida. Resulta necesario puntualizar que en estas campañas no se duplicaron dosímetros en todas las localizaciones. De esta manera, en las localizaciones sin indicación de error relativo, sólo se instaló un dosímetro (para cada contaminante).

Tabla 15. Resultados de las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> realizadas con los dosímetros en el Guadalquivir (arriba) y Vic (abajo). Para cada localización, se muestra, el código numérico, nombre, el tiempo total de exposición, los resultados promedio de las mediciones con el error relativo y los valores corregidos con la metodología expuesta unas líneas más abajo. Las filas sombreadas muestran los dosímetros utilizados para la comparación con las mediciones realizadas en estaciones de calidad del aire para la posterior corrección de los datos muestreados mediante rectas de regresión.

	localiz. number dosim.	Name	start date	local time	finish date	local time	total time (s)	measured		measured		NO <sub>2</sub> corrected (µg m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> corrected (µg m <sup>-3</sup> )
								NO <sub>2</sub> avg. (µg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)	O <sub>3</sub> avg. (µg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)		
Guadalquivir	1	Punta Umbria	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1265700	8.6	-	125.7	-	6.9	82.5
	2	Campus El Carmen	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1272900	14.2	20%	118.8	12%	12.1	79.2
	3	Chucena	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1311000	6.7	1%	104.0	3%	5.1	72.2
	4	Doñana	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295580	3.6	-	117.1	-	2.2	78.4
	5	Aljarafe	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1299600	7.2	-	125.7	-	5.6	82.5
	6	Guillena	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1296000	5.9	-	120.9	-	4.4	80.2
	7	Sevilla-Santa Clara	27/06/2019	-	12/07/2019	-	-	-	-	-	-	-	-
	8	Los Palacios de Villafranca	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295760	10.9	-	116.7	-	9.1	78.2
	9	Las Cabezas de San Juan	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1293840	7.8	1%	110.3	6%	6.2	75.2
	10	Fuentes de Andalucía	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1295040	6.5	22%	118.0	30%	4.9	78.8
	11	Lora del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1294080	8.6	4%	107.7	1%	6.9	74.0
	12	Osuna	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1294140	5.3	-	124.3	-	3.8	81.8
	13	La Montaña	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1282200	4.3	3%	151.6	13%	2.9	94.7
	14	Almodóvar del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1288500	8.4	2%	143.0	19%	6.7	90.6
	15	Asomadilla	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1311000	11.4	12%	140.5	9%	9.5	89.4
	16	Monturque	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1289700	5.3	-	114.7	-	3.8	77.3
	17	Castro del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1297200	7.2	-	147.6	-	5.6	92.8
	18	Villa del Río	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1300500	4.5	1%	103.5	2%	3.1	72.0
	19	Fuentezuelas	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1282200	6.5	-	132.2	-	4.9	85.5
	20	V. del Arzobispo	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1273200	5.7	-	114.8	-	4.2	77.3
	21	Úbeda	27/06/2019	-	12/07/2019	-	1286100	7.5	-	124.5	-	5.9	81.9
Vic	1	IDAEA	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1210680	26.3	24%	106.0	14%	23.4	73.2
	2	Bogatell	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	45.7	-	100.2	-	41.6	70.4
	3	Montcada	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209000	39.4	5%	66.3	4%	35.7	54.5
	4	Parets	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208280	32.1	2%	88.7	1%	28.8	65.0
	5	L'Ametlla del Valles	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207800	19.3	-	89.5	-	16.9	65.4
	6	Canovés	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207020	10.8	-	118.6	-	8.9	79.1
	7	La Garriga	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	21.9	3%	117.4	9%	19.3	78.5
	8	Aiguafreda	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209900	11.1	-	88.2	-	9.3	64.8
	9	Seva	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208700	6.3	-	110.3	-	4.7	75.2
	10	Tona	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209300	9.6	9%	104.0	19%	7.8	72.3
	11	Muntanyola	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1209600	6.4	-	137.5	-	4.9	88.0
	12	Vic	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1211700	17.5	*	84.0	-	15.2	62.8
	13	St Julia de Vilatorrada	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1208400	9.8	-	91.6	-	8.0	66.4
	14	Gurb	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1210200	14.9	-	96.4	-	12.8	68.7
	15	Manlleu	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1211700	18.1	-	80.6	-	15.8	61.2
	16	St Pere de Torelló	03/07/2019	-	17/07/2019	-	1207200	14.9	1%	100.3	12%	12.8	70.5

De las 37 solamente en 15 localizaciones se realizaron mediciones con dosímetros duplicados, los resultados son en general satisfactorios, con promedios de error relativo de  $\pm 7\%$  en NO<sub>2</sub> y  $\pm 10\%$  en O<sub>3</sub>. Sin embargo, y para interpretar los resultados, hay que tener en cuenta que en algunas localizaciones el error relativo entre medidas de O<sub>3</sub> es mayor al  $\pm 30\%$ . No se obtuvieron datos de la localización 7 en la campaña del Guadalquivir (Sevilla-Santa Clara). Además, se obvió la medida de NO<sub>2</sub> de uno de los dosímetros duplicados en la localización 12 en Vic ciudad, por un probable error de medición.

La Figura 31 muestra las comparaciones entre las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> obtenidas con los dosímetros y con las estaciones de calidad del aire (durante el periodo de muestreo), para obtener las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y poder así corregir los valores obtenidos en todos los dosímetros. De esta manera, se pueden aproximar los valores de concentración obtenidos mediante dosimetría que se podrían obtener con equipos de referencia (estaciones de calidad del aire). Los resultados ya corregidos se muestran en las columnas de la derecha de la Tabla 16. Aparte de los datos de las seis estaciones de calidad del aire propuestas inicialmente para la comparación entre ambos métodos de medición, se han añadido los datos de otras dos estaciones, suficientemente cercanas a los dosímetros, para incrementar el número de puntos de comparación y mejorar el análisis. Concretamente, se han añadido los datos de las dos estaciones sombreadas en la Figura 31 (inferior), (Manlleu y Montcada), cercanas a los dosímetros 3 y 15.



	AQ station	code AQ station	type AQ station	localiz. number dosim.	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) AQ station	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) AQ station	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) dosim.	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) dosim.
Guadalquivir	Asomadilla	ES1800A	SUF	15	5.5	85.6	12.4	132.0
	Fuentezuelas	ES1824A	SUF	19	4.8	96.7	6.5	132.3
	Aljarafe	ES1630A	SUF	5	6.2	70.8	7.2	125.7
	Campus El Carmen	ES1658A	UI	2	5.6	73.2	12.4	109.4
Vic	IDAEA	ES1992A	UF	1	26.4	68.0	26.3	106.0
	Tona	ES1923A	RF	10	13.7	76.5	9.6	104.0
	Manlleu	ES1397A	SUF	15	17.5	65.3	18.1	80.6
	Montcada	ES0584A	SUT	3	34.5	53.2	39.4	66.3

Figura 31. Superior: Resultado de la comparación entre medidas realizadas con dosímetros y medidas realizadas en estaciones de calidad del aire (método de referencia) y rectas de regresión para obtener las ecuaciones de calibración de las medidas obtenidas con los dosímetros. Se muestran ambas campañas puesto que se han utilizado las mediciones de ambas zonas para obtener las rectas de regresión. Inferior: Mediciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> mediante dosímetros y estaciones de calidad del aire. Las tres primeras columnas muestran las características básicas de las estaciones utilizadas para la comparación y la cuarta columna muestra el código numérico de localización de los dosímetros correspondientes.

La Figura 31 (superior), muestra los resultados de la comparación entre ambos métodos de medición con una buena correlación para los dosímetros de NO<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.89$ , con pendiente de regresión de 0.93 y una constante de 1.1) y una correlación moderada para los dosímetros de O<sub>3</sub> ( $R^2 = 0.73$ , con pendiente de regresión de 0.4 y constante de 23.3).

La variabilidad espacial de las mediciones obtenidas en muestreo corregidas mediante las ecuaciones de regresión, se muestran en la Figura 32. Para complementar las medidas obtenidas con dosimetría, se han añadido en las figuras correspondientes los datos de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> medidos en las estaciones de calidad del aire con un mínimo del 60% de disponibilidad dentro del periodo de muestreo (03/07 al 17/07/2019), además de las observaciones de NO<sub>2</sub> obtenidas mediante TROPOMI-ESA. Se muestran las mismas escalas de concentración para las medidas realizadas con dosimetría y con estaciones de calidad del aire para cada contaminante. Destaca el gran foco de NO<sub>2</sub> que representa el área metropolitana de Barcelona Figura 32a. Tanto en las mediciones con estaciones de calidad del aire como con dosimetría, se observa un decrecimiento general de las concentraciones de NO<sub>2</sub> desde el sur (Barcelona ciudad) a norte (Plana de Vic).

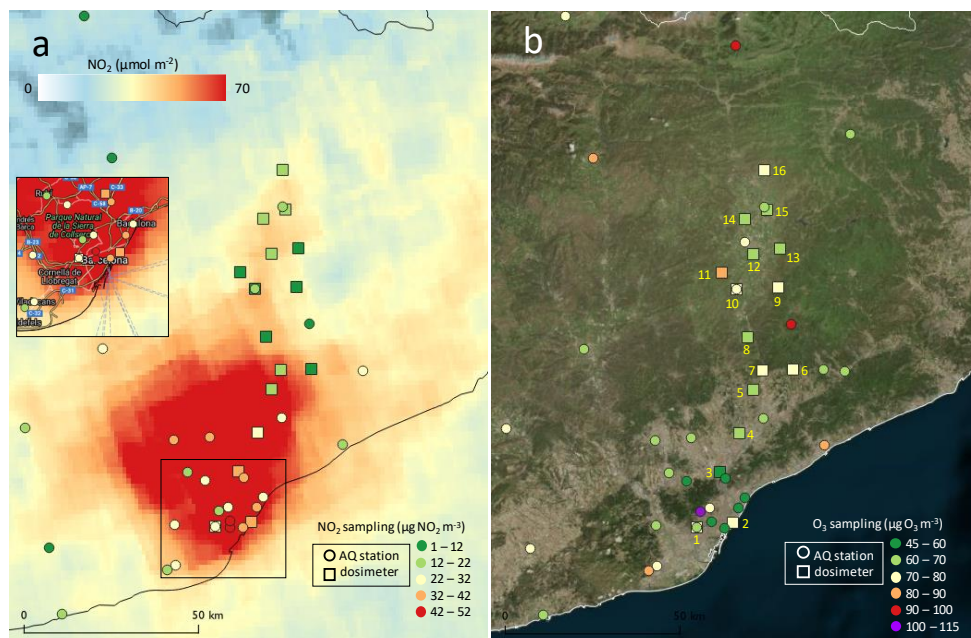


Figura 32. Variabilidad espacial en el eje Barcelona-Vic de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de NO<sub>2</sub> (a) y O<sub>3</sub> (b) durante el muestreo (03/07/2019 al 17/07/2019). En la figura izquierda se han añadido las observaciones de TROPOMI de NO<sub>2</sub> troposférico para complementar la información de NO<sub>2</sub>. 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.

En cuanto al O<sub>3</sub> (Figura 32b), las mayores concentraciones medidas en estaciones de calidad del aire ( $>90 \mu\text{g m}^{-3}$ ) se observan en áreas montañosas como el Montseny y Bellver de Cerdanya, incluso dentro del municipio Barcelonés (Observatorio Fabra,  $>100 \mu\text{g m}^{-3}$ ), influenciadas por altos niveles de O<sub>3</sub> diurnos y nocturnos, donde las bajas concentraciones de NO, no consumen el O<sub>3</sub> presente, contrariamente a lo que sucede en otras estaciones influenciadas por la titración nocturna de O<sub>3</sub> en zonas urbanizadas e industrializadas. En cuanto a las medidas corregidas de

dosímetros, el efecto de ausencia de titración nocturna del O<sub>3</sub> hace que las medias superiores sean las de emplazamientos de mayor altura por quedar nocturnamente fuera de la capa de mezcla y no consumirse O<sub>3</sub>, así como algunas costeras que pueden recibir O<sub>3</sub> nocturno por la brisa tierra-mar.

## VI. RESULTADOS: CAMPAÑA DE PORTO-CASTILLA Y LEÓN JULIO 2020

### VI.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2020

Desde el 13 al 25 de julio de 2020 (15 al 25 de julio en los cuatro emplazamientos de Portugal), y mediante el uso de 60 dosímetros de COVs, se midieron las concentraciones de COVs en 18 emplazamientos en una franja de territorio entre Porto y Sepúlveda (Figura 33)

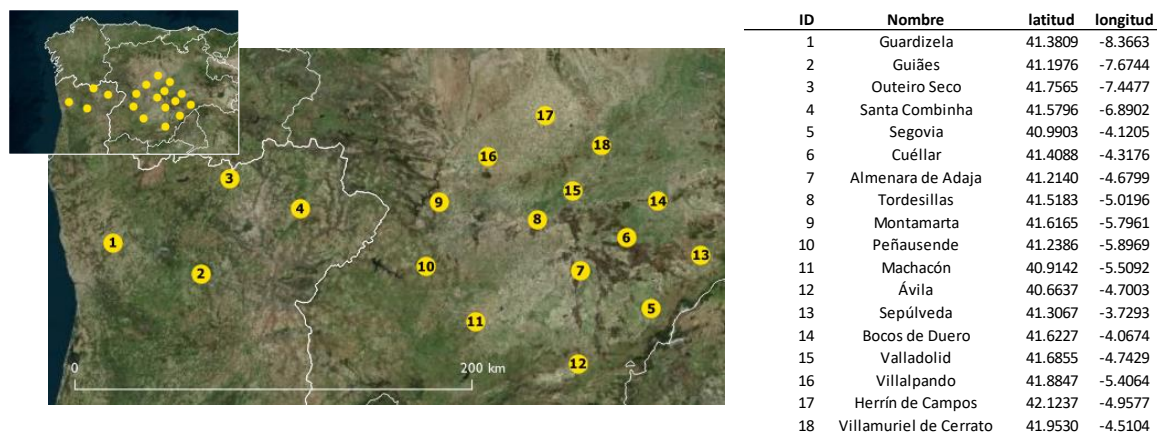


Figura 33. Localización de los puntos de medida en la campaña Portugal-Castilla y León 2020.

La Tabla 17 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 31 COVs con mayor concentración).

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 70-98  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los 4 emplazamientos de Portugal y 14-48  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los 14 de Castilla y León, siendo Guardizela-Porto, y Montamarta las localizaciones con mayores concentraciones, en ambos sectores, respectivamente, y Herrín la de menor concentración. Sin tener en cuenta las concentraciones de estireno y m,p-xileno (ver discusión posterior) los rangos de concentraciones se reducen muchísimo, con 16-38  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los emplazamientos de Portugal, y 11-19  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los de Castilla y León, y 38 (Guardizela-Porto) y 11  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Boco), como valores máximo y mínimo. En estudios realizados en el mes de julio de Guadalquivir 2019 y 2021, Madrid 2021, Castellón-Interior, 2021 y 2020 y Barcelona-Vic la suma de COVs alcanzó 157, 59, 63, 48, 21 y 52  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente, pudiéndose pues considerar los niveles de COVs de Castilla y León 2020 como relativamente bajos.

La Tabla 17 muestra que estireno y m,p-Xileno son los COVs con una concentración dominante, sin embargo creemos que ello se debe a un problema de concentración de las muestras, dado que el rango de concentración del primero suele estar por  $<1 \mu\text{g m}^{-3}$ , y en lugares muy contaminados cercanos a focos de emisión se han descrito hasta 22  $\mu\text{g m}^{-3}$  (OMS, 2000). En nuestro estudio se registran valores muy elevados en algún entorno rural poco contaminado y muestra afección por equipos de muestreo (mucho más alto en las 4 localizaciones portuguesas, independientemente del tipo de emplazamiento). Lo mismo ocurre con m,p-xileno, el cual se presenta además sin correlacionar con otros BTEX. Pensamos que estas concentraciones pueden deberse a contaminación durante el muestreo, quizás por haberse manipulado los absorbentes dentro de vehículos (con potencialmente elevados COVs derivados de polímeros del plástico).

Por ello estos dos COVs se descartan en el análisis. Su contribución suele ser baja en concentraciones ambientales.

*Tabla 16. COVs con una concentración promedio superior a 0.1 µg m<sup>-3</sup>, ordenados por la concentración media en la campaña de Castilla y León. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).*

Compuesto	Fórmula molecular	Campaña CyL		Grupos funcionales	Origen
		PO+Cy	CyL		
Estireno	C8H8	25.01	15.49	Aromático	A
m,p-Xileno	C8H10	5.21	5.05	Aromático	A
Dodecano	C12H26	1.61	1.63	Aromático	A
Tolueno	C7H8	1.24	0.69	Alcano	A
Tetradecano	C14H30	1.02	0.98	Alcano	A
o-Xileno	C8H10	0.69	0.56	Aromático	A
Etilbenceno	C8H10	0.66	0.50	Aromático	A
Hexametildiclotrisiloxano	C6H18O3Si3	0.60	0.52	Siloxano	A
Acetona	C3H6O	0.58	0.55	Cetona	A/B
Acetofenona	C8H8O	0.54	0.50	Cetona	A/B
α-pineno	C10H16	0.48	0.44	Terpeno	B
Camfeno	C10H16	0.46	0.41	Terpeno	B
Trimetilbenceno Is. 1&2	C9H12	0.40	0.33	Aromático	A
4-Etiltolueno	C9H12	0.39	0.23	Aromático	A
2,2-Dimetilbutano	C6H14	0.34	0.29	Alcano	A
1-Octeno	C8H16	0.34	0.24	Alqueno	A
Butanal	C4H8O	0.31	0.30	Aldehído	A/B
Formaldehído	CH2O	0.27	0.25	Aldehído	A/B
Nonano	C9H20	0.25	0.23	Alcano	A
m-Cimeno	C10H14	0.23	0.20	Terpeno	B
Acetaldehído	C2H4O	0.21	0.21	Aldehído	A/B
Sabinaketona	C9H14O	0.19	0.19	Cetona	B
Propilbenceno	C9H12	0.19	0.12	Aromático	A
1,3,5-Trimetilbenceno	C9H12	0.19	0.16	Aromático	A
1,2,4-Trimetilbenceno	C9H12	0.18	0.16	Aromático	A
Decano	C10H22	0.18	0.16	Alcano	A
Butilacetato	C6H12O2	0.16	0.13	Éster	A/B
Undecano	C11H24	0.14	0.14	Alcano	A
Octano	C8H18	0.13	0.11	Alcano	A
Tetracloroetileno	C2Cl4	0.13	0.06	Halogenado	A
Limoneno	C10H16	0.12	0.10	Terpeno	B
Hexanal	C6H12O	0.11	0.12	Aldehído	A/B
Valerolactona	C5H8O2	0.11	0.10	Cetona	B
Indano	C9H10	0.11	0.07	Aromático	A
o-Tolualdehído	C8H8O	0.10	0.11	Aldehído	A/B
β-Pineno	C10H16	0.10	0.08	Terpeno	B
Propanal	C3H6O	0.10	0.10	Aldehído	A/B
Benceno	C6H6	0.09	0.06	Aromático	A
Benzaldehído	C7H6O	0.09	0.09	Aldehído	A/B
Ácido pinónico	C10H16O3	0.09	0.09	Ác. Carboxílico	A/B

Excluyendo estireno y m,p-xileno, la Tabla 17 muestra que los diez COVs con mayor concentración son dodecano, tolueno, tetradecano, o-xileno, etilbenceno, hexametildiclotrisiloxano, acetona, acetofenona, α-pineno y camfeno, es decir 2 alcanos, 3 aromáticos, 1 siloxano, 2 cetonas y 2 terpenos. La Figura 34 resume los resultados de las mediciones de COVs según grupo de COV en cuanto a su contribución relativa al conjunto de COVs.

El 51% de los COVs están constituidos por hidrocarburos antropogénicos (26% aromáticos, 22% alcanos y 3% alquenos, 21, 24 y 2%, respetivamente si consideramos solo los 14 emplazamientos españoles); seguidos de terpenos (8% para los 18 y 14 emplazamientos), cetonas (15 y 17%) y aldehídos (20 y 22%), siloxanos, ésteres y ácidos carboxílicos se detectan con contribuciones de 4, 1, y 1%, respetivamente (41 y 45% OCOVs). Este perfil de COVs es marcadamente diferente a los obtenidos en campañas de Guadalquivir 2019 y 2021 y Madrid 2021, con un mayor predominio de hidrocarburos (78, 67 y 67%) debido sobre todo a mayores proporciones de aromáticos (47 y 41% en Guadalquivir y Madrid 2021) o alcanos y alquenos (34 y 24% en Guadalquivir 2019). Los perfiles de Castellón-Interior 2020 (57% hidrocarburos antrópicos, con

dominio de aromáticos 28% y alcanos 24%, 5% alquenos, 11% terpenos, 15% aldehídos, 11% cetonas, 2% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 3% siloxanos), Castellón-Interior 2021 (52, 31, 14, 7, 14, 19, 10, 2, 1 y 2%, respectivamente), y Barcelona-Vic 2019 (50, 25, 13, 12, 6, 26, 6, 8, 3, y 1%, respectivamente), aunque en este último caso con mayores proporciones de aldehídos y ésteres. Así pues, Castilla y León 2020, junto con Castellón-Interior 2020, parecen tener una composición de COVs intermedia entre la del Valle del Guadalquivir 2019, (claramente influenciada por las emisiones industriales del polígono industrial de Huelva con muy elevados niveles de alcanos, alquenos y aromáticos), Guadalquivir 2021 y Madrid 2021 (también marcadamente dominadas por hidrocarburos, pero esta vez aromáticos) y la del Barcelona-Vic 2019 (caracterizada por una alta concentración de OCOVs, probablemente generados por una atmósfera muy oxidante y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire).

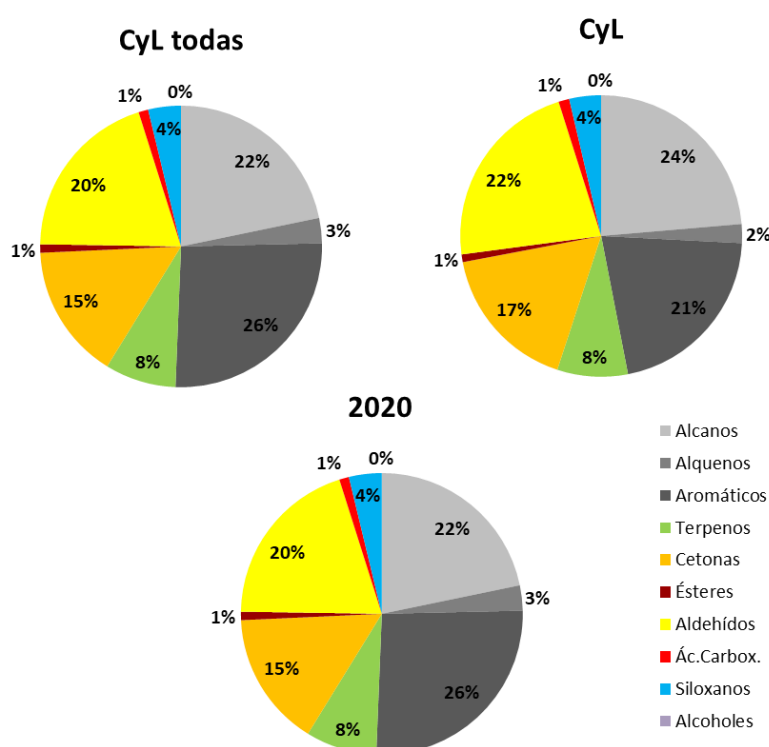


Figura 34. Contribuciones relativas medias de grupos de COVs a las concentraciones totales obtenidas en la campaña de Castilla y León (julio 2020), teniendo (CyL todas) y sin tener en cuenta (CyL) los cuatro emplazamientos portugueses.

Debido al menor número de COVs detectados en Castilla y León, no ha sido necesaria la realización de análisis de clúster para interpretar la variación de sus concentraciones tanto en dirección O-E, como N-S. Como muestran las Figura 35 (izquierda) y Figura 36, las concentraciones de hidrocarburos antropogénicos siguen una clara tendencia a decrecer de oeste (Porto) a este (Sepúlveda). Esta tendencia es exponencial en el caso de alquenos (octeno y hepteno) y aromáticos (dominados por tolueno, o-xileno, etilbenceno, 4-etiltolueno, trimetilbenceno y propilbenceno, con valores altos en el emplazamiento más próximo a Porto y descenso muy marcado hasta el borde de Portugal, y de allí niveles constantemente bajos hasta Sepúlveda) o lineal en el caso de alcanos (con descenso progresivo desde Porto a Sepúlveda). En dirección N-S no se observan tendencias en los hidrocarburos antrópicos (Figura 35, derecha y Figura 36).



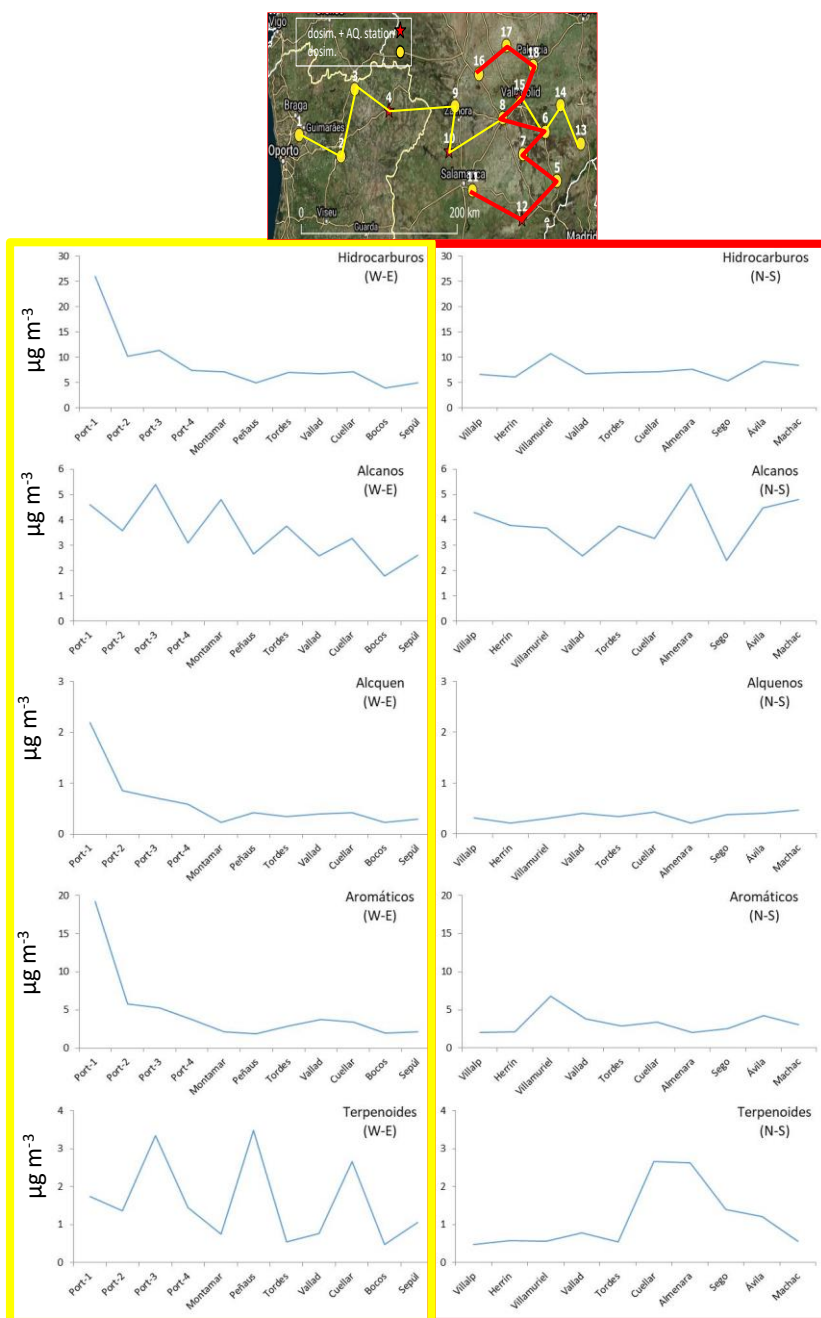


Figura 35. Figura VI.3. Perfil W-E (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de HCOVs.

Los terpenos (de origen natural biogénico y dominados por  $\alpha$ -pineno, camfeno, m-cimeno, limoneno y  $\beta$ -pineno) presentan también una tendencia lineal decreciente de Porto a Sepúlveda con picos en emplazamientos con grandes zonas boscosas, como también ocurre en el transecto N-S (Figura 35 y Figura 36).

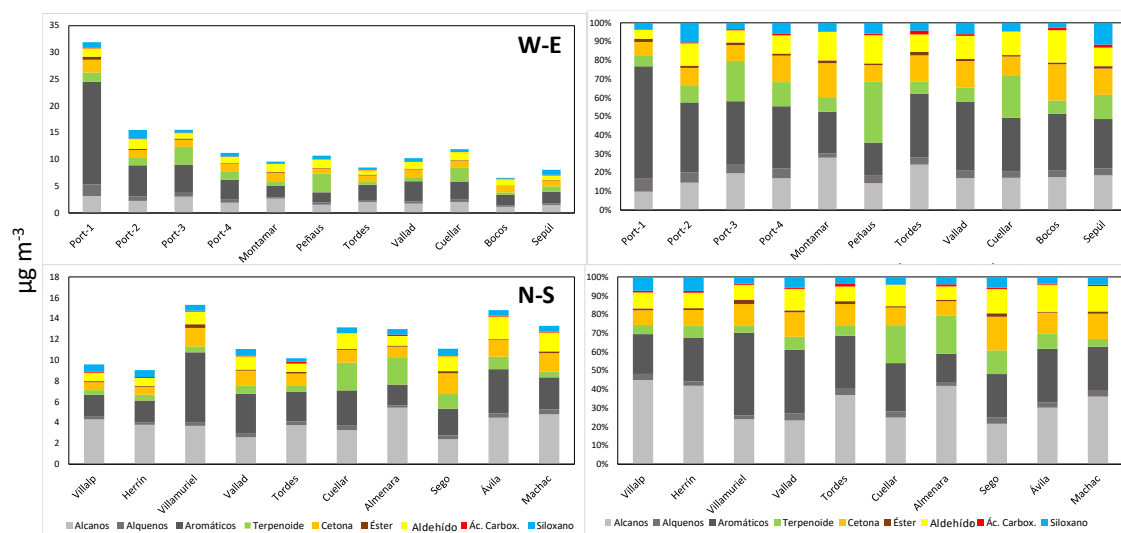


Figura 36. Concentraciones de los grupos de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$  y %) para la campaña de Castilla y León (julio 2020) para el transecto W-E (superior) y el N-S (inferior) para cada emplazamiento de medida.

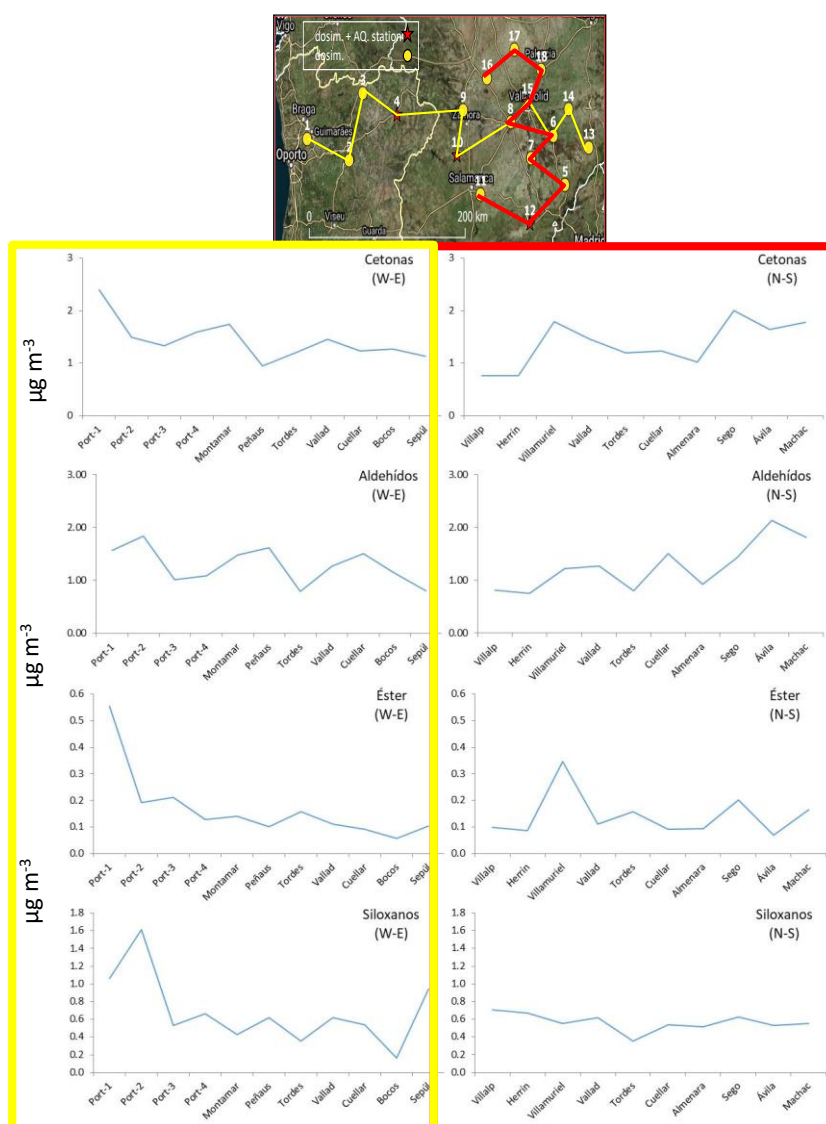


Figura 37. Perfil W-E (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de COVs.

Las cetonas (dominadas por acetona, acetofenona, sabinketona y valerolactona, las dos primeras antropogénicas, y las dos restantes biogénicas) disminuyen de Porto a Sepúlveda, e incrementan del norte hacia Ávila y Machacón (hacia Madrid); como es el caso también de los aldehídos (dominados por butanal, formaldehído, acetaldehído y hexanal) (Figura 36 y Figura 37). Finalmente, el éster (butilacetato) y los siloxanos identificados presentan una tendencia muy similar a la descrita para aromáticos y alquenos.

La Tabla 17 resume otra vez los COVs detectados en el presente estudio pero esta vez con la concentración media, excluyendo estireno y m,p-xileno, los valores de reactividad máxima (MIR) y el PMFO (en  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Así mismo la Figura 38 muestra los resultados del cálculo del PMFO sumando los PMFOs de los COVs analizados para Castilla y León.

Los resultados muestran que el PMFO total medio obtenido para Castilla y León es de  $53 \mu\text{g m}^{-3} \text{ O}_3$ , con valores mínimo y máximo de 34 y  $135 \mu\text{g m}^{-3} \text{ O}_3$  en Herrín y Porto. Estos valores de PMFO total son muy similares a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 ( $65 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), pero muy inferiores a los de Guadalquivir 2019 ( $438 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), Barcelona-Vic 2019, Castellón-Interior 2021, Guadalquivir 2021, y Madrid 2021 (162, 172, 209 y  $254 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) (ver comparación final). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Guadalquivir con mayor PMFO que el Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub>, mientras que en el Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más baja que en las regiones indicadas.

Como muestran la Tabla 18 y Figura 38, el 54% del PMFO es atribuible a hidrocarburos antrópicos (alcanos, alquenos y aromáticos, pero dominados por los aromáticos con 45%), el 12% hidrocarburos biogénicos (terpenos), y el 31% OCOVs (25% aldehídos y 9% cetonas) si se incluyen todos los emplazamientos de muestreo. Si consideramos solamente los emplazamientos españoles los resultados son muy similares, con una ligeramente mayor contribución al PMFO de los OCOVs y terpenos (40 y 12%, respectivamente) y menor de los hidrocarburos antrópicos (58%, respectivamente). Estas ligeras diferencias deben atribuirse a los mayores niveles de hidrocarburos antrópicos emitidos en la región de Porto, y a los mayores niveles de aldehídos y cetonas derivados del transporte de masas desde la cuenca de Madrid y de más al sur de Porto.

Estas contribuciones al PMFO de Castilla y León 2020 (54% hidrocarburos, 25% aldehídos, 12% terpenos, 9% cetonas y 34% OCOVs) son similares a las de Castellón-Interior 2020 (56, 19, 16, 9 y 28%, respectivamente), Castellón Interior 2021 (52, 29, 16, 2 y 32% OCOVs) y Barcelona-Vic

2019 (51, 36, 8, 2 y 41%), pero en este último caso con mayor contribución de aldehídos y ésteres (3%). Así mismo, este perfil de PMFO es marcadamente diferente a Guadalquivir 2019 (76, 13, 7, 2 y 17%), Guadalquivir 2021 (73, 18, 7, 2 y 20%) y Madrid 2021 (71, 17, 10, 2 y 19%), con mayor peso de hidrocarburos.

*Tabla 17. COVs detectados en la campaña de Castilla y León, concentraciones medias, valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Carter (2010) y potenciales máximos de formación de O<sub>3</sub> (PMFO en µgO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) calculados a partir de los valores MIR y las concentraciones medias de cada COV. A., antrópico; B, biogénico; Conc. Concentración de COV. PO+CyL o CyL, indican medias de las estaciones de Portugal y Castilla y León o solamente las de Castilla y León, respectivamente.*

COV	Grupo	Origen	Conc. µg m <sup>-3</sup>		g g <sup>-1</sup> MIR	PMFO µgO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>	
			PO+CyL	CyL		PO+CyL	CyL
Dodecano	Alcano	A	1.61	1.63	0.50	0.8	0.8
Tetradecano	Alcano	A	1.02	0.98	0.46	0.5	0.5
2,2-Dimetilbutano	Alcano	A	0.34	0.29	1.11	0.4	0.3
Nonano	Alcano	A	0.25	0.23	0.71	0.2	0.2
Decano	Alcano	A	0.18	0.16	0.62	0.1	0.1
Undecano	Alcano	A	0.14	0.14	0.62	0.1	0.1
Octano	Alcano	A	0.13	0.11	0.82	0.1	0.1
Heptano	Alcano	A	0.03	0.03	0.99	0.0	0.0
Hexano	Alcano	A	0.02	0.01	1.23	0.0	0.0
1-Hepteno	Alqueno	A	0.04	0.03	4.25	0.2	0.1
1-Octeno	Alqueno	A	0.34	0.24	3.12	1.1	0.8
Tolueno	Aromático	A	1.24	0.69	3.88	4.8	2.7
o-Xileno	Aromático	A	0.69	0.56	7.44	5.1	4.2
Etilbenceno	Aromático	A	0.66	0.50	2.93	1.9	1.5
4-Etiltolueno	Aromático	A	0.39	0.23	4.32	1.7	1.0
Trimetilbenceno isomero 1	Aromático	A	0.28	0.22	11.66	3.2	2.6
Propilbenceno	Aromático	A	0.19	0.12	1.95	0.4	0.2
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.19	0.16	11.44	2.1	1.8
1,2,4-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.18	0.16	8.64	1.6	1.4
Trimetilbenceno isomero 2	Aromático	A	0.12	0.11	11.66	1.4	1.3
Indano	Aromático	A	0.11	0.07	3.20	0.3	0.2
Benceno	Aromático	A	0.09	0.06	0.69	0.1	0.0
m-Propiltolueno	Aromático	A	0.04	0.04	6.92	0.3	0.2
Tetracloretileno Percloroetileno	Halogenado	A	0.13	0.06	0.04	0.0	0.0
α-pineno	Terpeno	B	0.48	0.44	4.38	2.1	1.9
Camfeno	Terpeno	B	0.46	0.41	4.51	2.1	1.9
m-Cimeno	Terpeno	B	0.23	0.20	6.92	1.6	1.4
Limoneno	Terpeno	B	0.12	0.10	4.40	0.5	0.4
β-Pineno	Terpeno	B	0.10	0.08	3.38	0.3	0.3
Acetona	Cetona	A/B	0.58	0.55	0.35	0.2	0.2
Acetofenona	Cetona	A/B	0.54	0.50	N.A.	--	--
Sabinaketona	Cetona	B	0.19	0.19	4.48	0.9	0.8
Valerolactona	Cetona	B	0.11	0.10	N.A.	--	--
Butilacetato	Éster	A/B	0.16	0.13	0.58	0.1	0.1
Butanal	Aldehído	A/B	0.31	0.30	5.75	1.8	1.7
Formaldehído	Aldehído	A/B	0.27	0.25	9.24	2.5	2.3
Acetaldehído	Aldehído	A/B	0.21	0.21	6.34	1.3	1.4
Hexanal	Aldehído	A/B	0.11	0.12	4.18	0.5	0.5
o-Tolualdehído	Aldehído	A/B	0.10	0.11	-0.59	-0.1	-0.1
Propanal	Aldehído	A/B	0.10	0.10	6.83	0.7	0.7
Benzaldehído	Aldehído	A/B	0.09	0.09	-0.67	-0.1	-0.1
Acroleína	Aldehído	A/B	0.09	0.09	7.24	0.7	0.7
<b>Otros COVs no analizados</b>			<b>MIR</b>		<b>MIR</b>		
Buteno	9,42	Ácido acético			0,66		
Penteno	6,97	2-metil-3-buten-			4.73		
Isopreno	10,28	Metano			0.014		
Propionaldehído (<LD)	6,83	Etane			0,26		
Metanol	0.65	Propano			0.46		
Etanol	4,45	Butano			1,08		
Eteno	8.76	Pentano			1.23		
Propeno	11,37	Etino			0,93		
Ácido fórmico	0.062						

Destacan por su mayor contribución a PMFO en Castilla y León, o-xileno, tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno (aromáticos), camfeno y  $\alpha$ -pineno (terpenos) y formaldehído, con PMFO de entre 5 y 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  cada uno. Además, también destacan octeno (alqueno), trimetilbenceno isómero 2, 1,2,4-trimetilbenceno, 4-etiltolueno y etilbenceno (aromáticos), m-cimeno (terpeno), y acetaldehído y butanal (aldehídos), con PMFO de entre 2.0 y 1.0  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Como se ha descrito para las concentraciones de COVs, también para el PMFO se evidencia un mayor dominio de los hidrocarburos aromáticos en los emplazamientos portugueses, un mayor aporte de terpenos en zonas concretas boscosas, como Almenara y Peñausende, y un incremento de la contribución de PMFO de aldehídos hacia Ávila en dirección N-S (Figura 39).

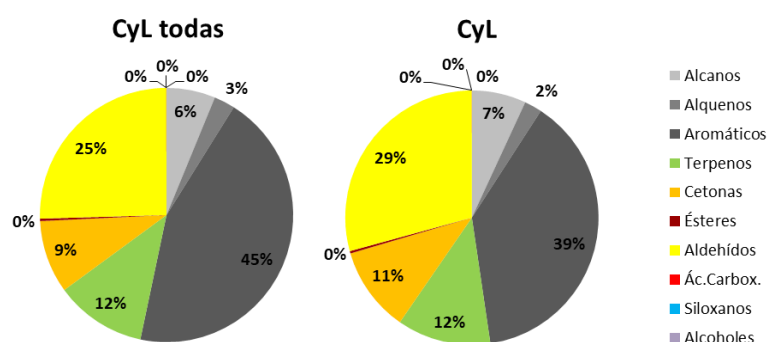


Figura 38. Contribución relativa de los grupos de COVs al Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Carter (2010) y las concentraciones medias de cada COV; para la campaña de Castilla y León (julio 2020), teniendo (Cyl todas) y sin tener (Cyl) en cuenta los cuatro emplazamientos portugueses.

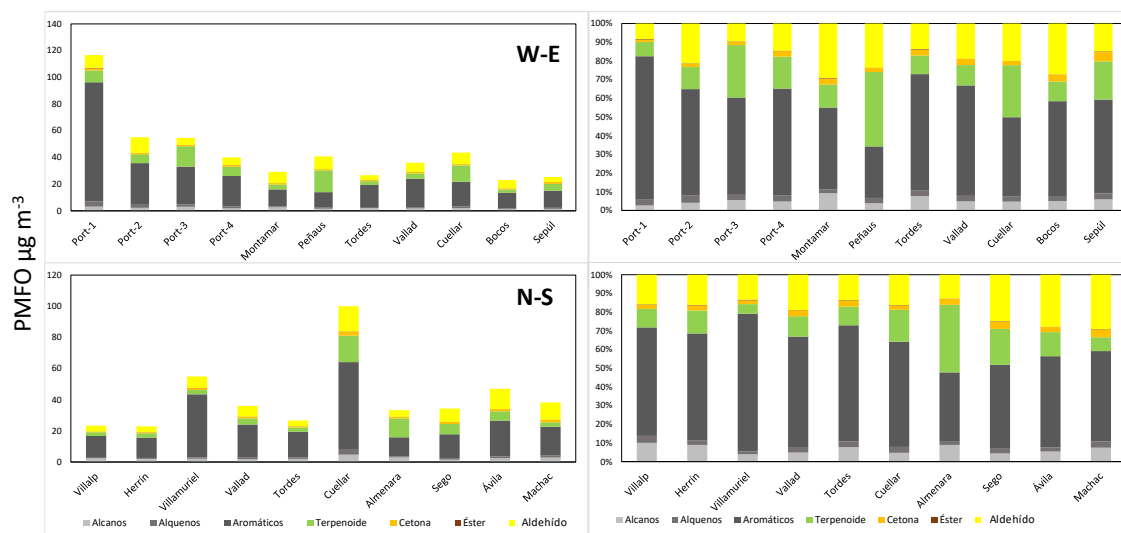


Figura 39. Contribución relativa de los grupos de COVs al Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  y %) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Carter (2010) y las concentraciones medias de cada COV; para la campaña de Castilla y León (julio 2020) para el transecto W-E (superior) y el N-S (inferior) para cada emplazamiento de medida.

VI.2. ANÁLISIS DE O<sub>3</sub> Y NO<sub>2</sub> JULIO 2020

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> realizadas con dosímetros pasivos durante el periodo de muestreo. Por un lado, la Tabla 19 muestra la numeración, código, tiempo de exposición y las medidas obtenidas por los dosímetros. En cuanto a reproducibilidad, los resultados son parecidos entre dosímetros NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, y en general satisfactorios, donde las medias de los errores relativos fluctúan en el rango  $\pm 8$ -10%. Sin embargo, para interpretar los resultados, hay que tener en cuenta que en algunas localizaciones los errores son mayores al  $\pm 20\%$ .

*Tabla 18. Resultados de las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> realizadas con los dosímetros. Para cada localización, se muestra, el código numérico, nombre, los instantes de puesta y retirada, el tiempo total de exposición, los resultados promedio de las mediciones con el error relativo y los valores corregidos con la metodología expuesta unas líneas más abajo. Las filas sombreadas muestran los dosímetros utilizados para la comparación con las mediciones realizadas en estaciones de calidad del aire.*

localiz. number dosim.	Name	start date	local time	finish date	local time	total time (s)	measured		measured		NO <sub>2</sub> corrected ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	O <sub>3</sub> corrected ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
							NO <sub>2</sub> avg. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Error rel. ( $\pm$ )	O <sub>3</sub> avg. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Error rel. ( $\pm$ )		
1	Guardizela	15/07/2020	12:45	24/07/2020	15:25	787200	16.3	8%	65.3	9%	19.4	56.5
2	Guiães	15/07/2020	9:27	24/07/2020	9:00	775980	2.0	17%	100.3	4%	3.0	106.9
3	Outeiro Seco	15/07/2020	15:20	24/07/2020	12:25	767100	8.4	7%	66.1	1%	10.3	57.7
4	Santa Combinha	15/07/2020	11:30	24/07/2020	10:30	774000	1.7	8%	85.0	3%	2.6	84.8
5	Segovia	13/07/2020	17:50	23/07/2020	17:31	862860	3.2	2%	84.3	9%	4.4	83.9
6	Cuéllar	14/07/2020	17:50	24/07/2020	17:14	861840	5.7	3%	86.7	11%	7.2	87.3
7	Almenara de Adaja	13/07/2020	19:00	23/07/2020	18:35	862500	4.1	3%	70.1	13%	5.4	63.4
8	Tordesillas	13/07/2020	20:15	23/07/2020	19:27	861120	3.2	3%	85.9	13%	4.3	86.1
9	Montamarta	13/07/2020	21:50	23/07/2020	21:05	861300	3.6	22%	61.9	25%	4.7	51.6
10	Peñausende	14/07/2020	8:55	24/07/2020	8:45	863400	1.6	23%	86.9	10%	2.5	87.6
11	Machacón	14/07/2020	10:18	24/07/2020	9:45	862020	16.1	9%	65.4	16%	19.2	56.6
12	Ávila	14/07/2020	11:15	24/07/2020	11:00	863100	5.3	7%	81.2	0%	6.7	79.4
13	Sepúlveda	14/07/2020	14:15	24/07/2020	13:48	862380	2.2	7%	89.3	23%	3.2	91.0
14	Bocos de Duero	14/07/2020	16:58	24/07/2020	16:30	862320	2.0	6%	66.2	12%	3.0	57.8
15	Valladolid	14/07/2020	19:00	24/07/2020	18:04	860640	4.5	4%	76.6	4%	5.9	72.7
16	Villalpando	13/07/2020	21:05	23/07/2020	20:20	861300	1.8	7%	98.0	6%	2.7	103.5
17	Herrín de Campos	13/07/2020	9:45	23/07/2020	17:55	893400	1.7	4%	72.1	8%	2.6	66.3
18	Villamuriel de Cerrato	13/07/2020	10:30	23/07/2020	8:55	858300	4.1	4%	78.2	17%	5.3	75.0

La Figura 40 muestra las comparaciones entre las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> obtenidas con los dosímetros y con las estaciones de calidad del aire, para obtener las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y poder así corregir los valores obtenidos en todos los dosímetros. De esta manera, se pueden aproximar los valores de concentración mediante dosimetría que se podrían obtener con equipos de referencia. Los resultados corregidos de las concentraciones obtenidas por dosimetría se muestran en las columnas de la derecha de la Tabla 19.

Aparte de los datos de las cuatro estaciones de calidad del aire propuestas inicialmente para la comparación entre ambos métodos de medición, se han añadido los datos de otras tres estaciones para incrementar el número de puntos y mejorar el análisis. Concretamente, se han añadido los datos de las tres estaciones sombreadas en la Figura 40 inferior, cercanas a los dosímetros 1, 2 y 18.

Los resultados de la comparación entre ambos métodos de medición (Figura 40 superior), muestran resultados satisfactorios, ya que existe una buena correlación con mejores resultados para los dosímetros de NO<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.98$ , con pendiente de regresión de 1.15 y una constante de tan solo 0.7) que para los de O<sub>3</sub> ( $R^2 = 0.86$ , con pendiente de regresión de 1.4 y constante de -37). Estos resultados son comparables a experiencias anteriores.

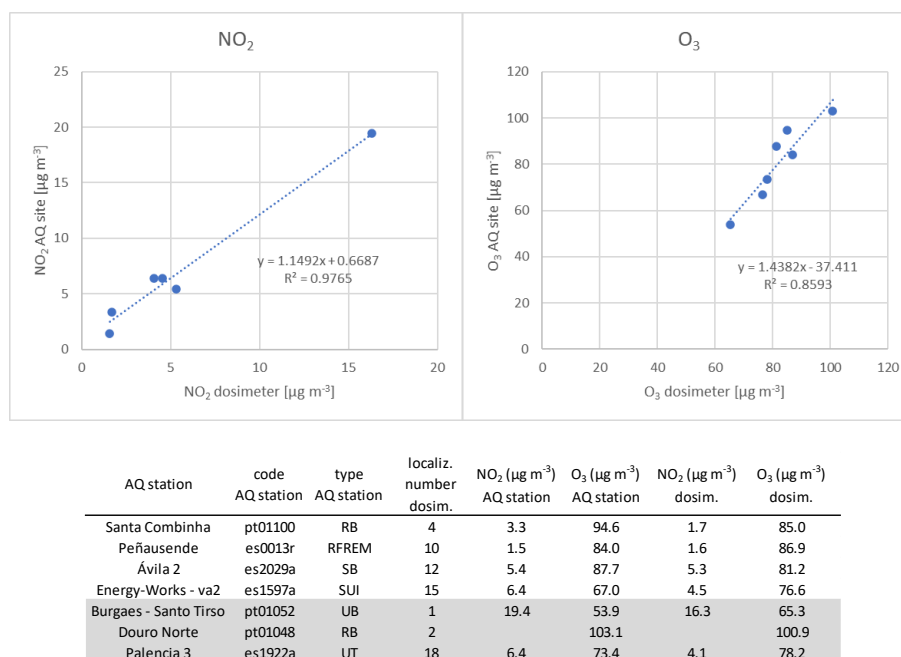


Figura 40. Superior: Resultado de la comparación entre medidas realizadas con dosímetros replicados y medidas realizadas en estaciones de calidad del aire (método de referencia) y rectas de regresión para obtener las ecuaciones de calibración de las medidas obtenidas con los dosímetros. Inferior: Mediciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> mediante dosímetros y estaciones de calidad del aire para la posterior comparación y calibración de los valores medidos en los dosímetros. Las tres primeras columnas muestran las características básicas de las estaciones utilizadas para la comparación y la cuarta columna muestra el código numérico de localización de los dosímetros correspondientes.

Se observa una concordancia generalizada entre las medidas realizadas por dosimetría y las de estaciones de calidad del aire (Figuras 40 y 41), con la excepción del NO<sub>2</sub> medido en la localización “11”, al sureste de Salamanca, cuyo valor de NO<sub>2</sub> medido en dosímetro es significativamente más alto que el medido en la estación suburbana de fondo cercana (6 respecto 19 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>). La imagen de TROPOMI parece mostrar un incremento de los niveles de NO<sub>2</sub> de una fuente no identificada al sureste de la localización que podría tener influencia en esta diferencia. En nuestra área de interés (Figura 41), las mediciones de TROPOMI, dosímetros y estaciones muestran los mayores niveles de NO<sub>2</sub> alrededor de Porto (16–20 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>) y la localización “3”, a medio camino entre Porto y Castilla y León (10 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>). El resto de localizaciones muestra valores bajos (2–4 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>), y ligeramente incrementados (4–8 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>), en varias localizaciones en la diagonal Salamanca-Valladolid-Palencia y dirección Madrid.

En cuanto al O<sub>3</sub>, se observan valores más altos a unos 100 km al este de la costa portuguesa (hasta 107 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en dosímetros localizados en “2” y 100–115 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en dos estaciones de calidad del aire cercanas, siendo una de ellas Douro Norte, (estación con habituales altas concentraciones de O<sub>3</sub>). En el área entre Madrid y Valladolid y este de Porto y Valladolid, varios dosímetros midieron en general niveles más elevados (75–95 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), excepto la localización “9”, cercana a Zamora (51 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, aunque con máximo error relativo, 25%) y “3” en Portugal (localización con valores relativamente elevados de NO<sub>2</sub>). Sin embargo, en Villalpando (localización “16”), los valores de O<sub>3</sub> fueron los máximos en la comunidad (104 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), lo que podría indicar una confluencia de O<sub>3</sub> + precursores transportados de Madrid + Valladolid y Portugal.



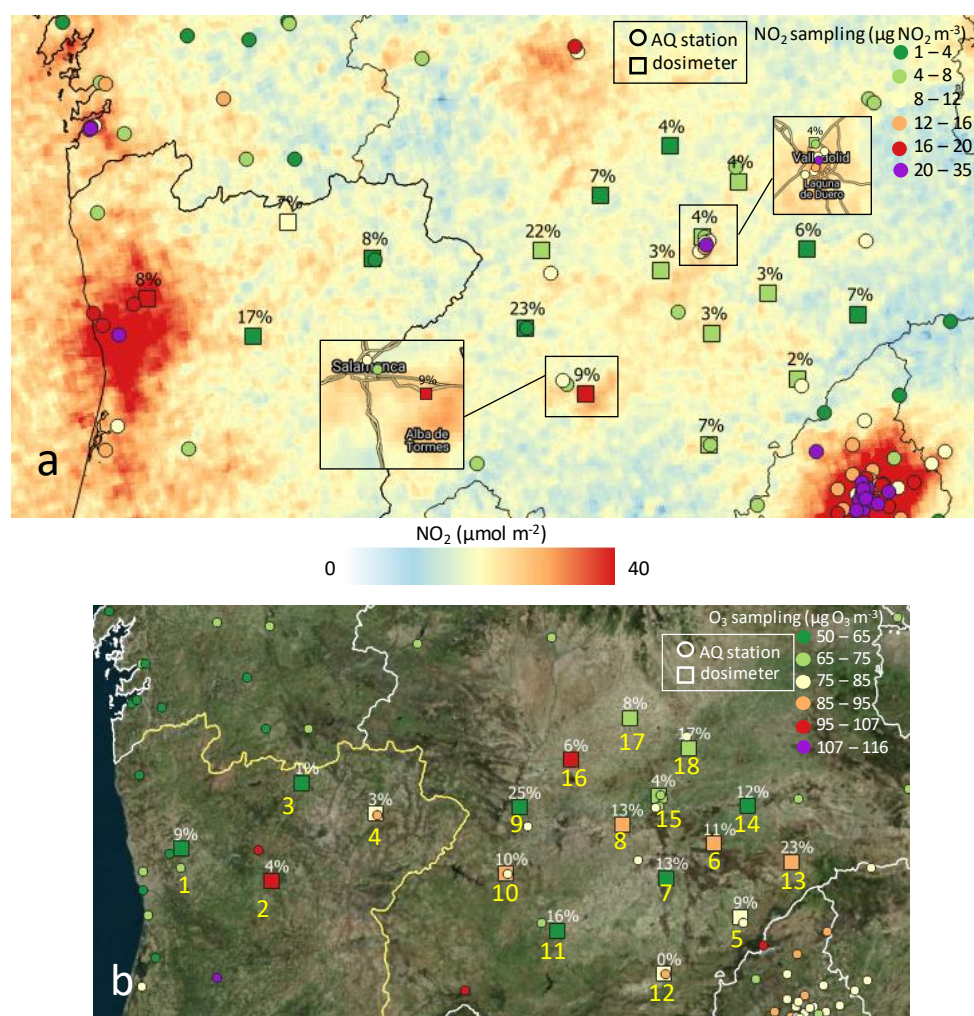


Figura 41. Variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados con numeración en color amarillo) corregidas de NO<sub>2</sub> (a) y O<sub>3</sub> (b) durante el muestreo (13/07/2020 al 24/07/2020). En la figura superior se han añadido las observaciones de TROPOMI de NO<sub>2</sub> troposférico para complementar la información de NO<sub>2</sub>. 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.

Cabe resaltar que estos niveles medios de quince días para O<sub>3</sub> no solo están influenciados por los máximos diurnos sino por los máximos nocturnos registrados en emplazamientos de montaña, en donde por la noche al registrarse bajos niveles de NO la titración del O<sub>3</sub> no reduce sus niveles y por tanto se mantienen mucho más altos y elevan las medias de los quince días.



## VII. RESULTADOS: CAMPAÑA CASTELLÓN-INTERIOR JULIO 2020 Y 2021

### VII.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2020

La campaña se realizó entre el 14 y 24 de julio de 2020, con dosímetros instalados en 19 localizaciones desde la costa de Castellón (Grau y refinería) hasta el interior montañoso de la provincia, siguiendo dos ejes, Cirat-L'Alcora-Castellón (E-W) y Vilafranca-L'Alcora-Castellón (N-S) (Figura 42). Se utilizaron un total de 60 dosímetros (30 de OCOVs, 30 de HCOVs) repartidos en 19 localizaciones desde Castellón-Benicàssim, en la costa a Cirat o Vilafranca en el interior, siguiendo dos cuencas por las que el desarrollo de brisas de mar y montaña favorecen la penetración de las masas de aire costeras, con sus cargas de O<sub>3</sub> y precursores. En muchos de los casos, se replicaron dosímetros para evaluar la reproducibilidad del método. Para comparar las medidas obtenidas mediante dosímetros con las obtenidas mediante analizadores de referencia, más precisas y exactas, cuatro de los puntos de medida se hicieron coincidir con localizaciones de estaciones de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire (RVVCCA). A posteriori, se calibraron, mediante regresión lineal, las mediciones de los niveles de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> de los dosímetros con las mediciones obtenidas en las estaciones.

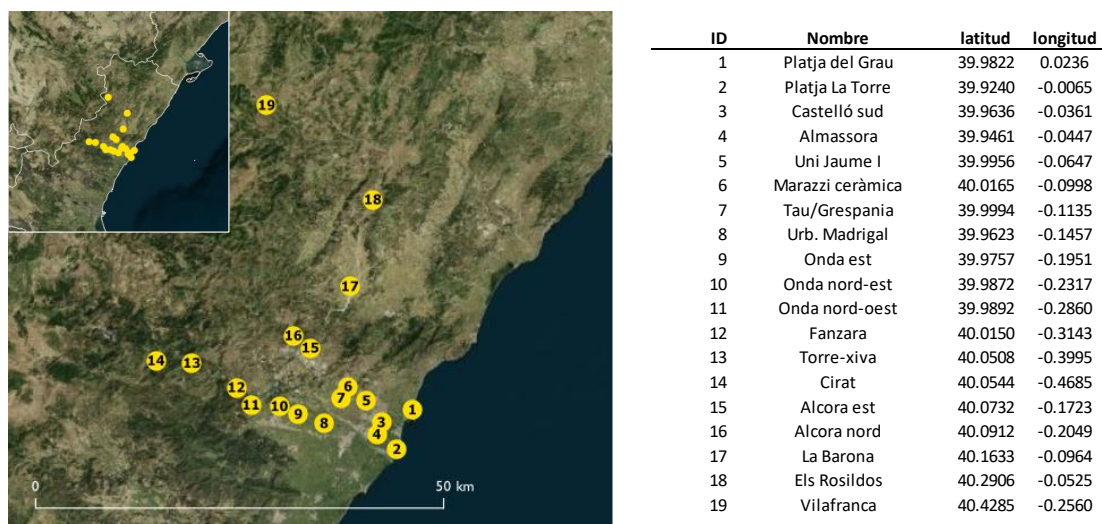


Figura 42. Localización de los puntos de medida en la campaña Castellón-Interior 2020.

Las condiciones meteorológicas registradas en la campaña son las típicas de julio para la costa mediterránea de Iberia, con pantanos barométricos en la costa mediterránea entre el anticiclón de las Azores y la baja térmica Sahariana (Figura 43, altas temperaturas y el desarrollo de circulaciones de brisa marina (Figura 44 y 45) excepto durante un episodio advectivo con máximo del 19 al 20 de julio 2020 (Figura 44) que renovó el aire de las cuencas. Ello queda claramente evidente en los niveles de NO<sub>2</sub> registrados por las estaciones de la RVVCCA, (Figura 46).

En estas condiciones se desarrollaron dos episodios de acumulación de O<sub>3</sub> separados por el periodo advectivo citado, con mayor intensidad registrada en el final, cuando se llegaron a alcanzar niveles horarios de 140-155 µg m<sup>-3</sup> en estaciones interiores (Figura 46). Así pues, sin

llegar a alcanzar niveles extremadamente elevados, el periodo de muestreo es representativo de los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> registrados en julio en la zona de estudio.

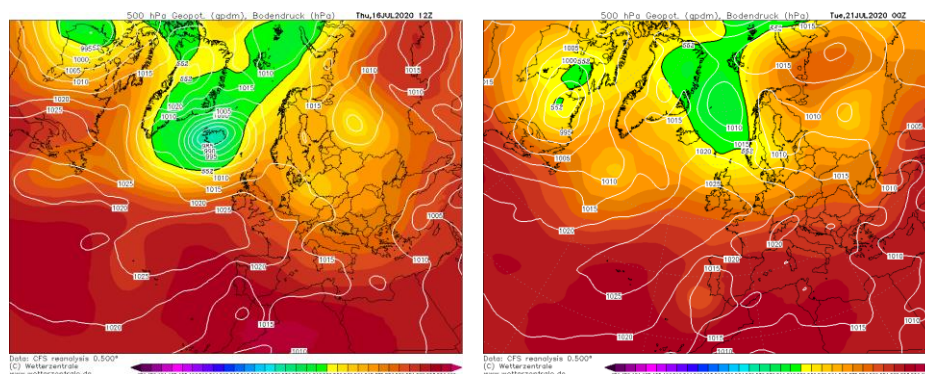


Figura 43. Condiciones meteorológicas. a gran escala, registradas en dos días (16 y 21 de julio de 2020) del periodo de muestreos dosimétricos en Castellón-Interior.

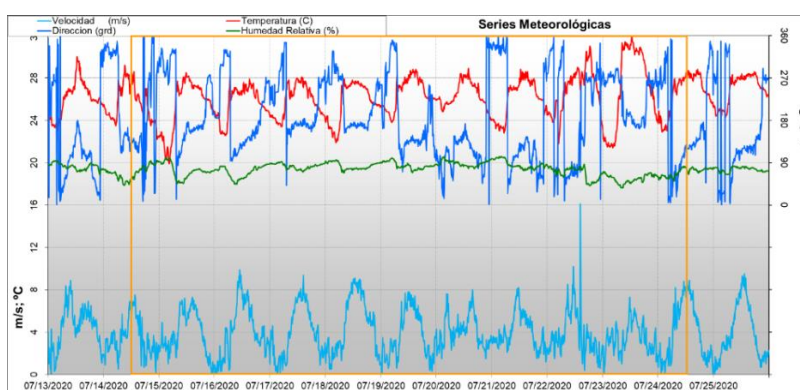


Figura 44. Series temporales de los principales parámetros meteorológicos registrados durante el periodo de muestreos dosimétricos (valores procedentes de la estación "CASTELLÓ AP GREGAL", perteneciente a la RVVCCA).

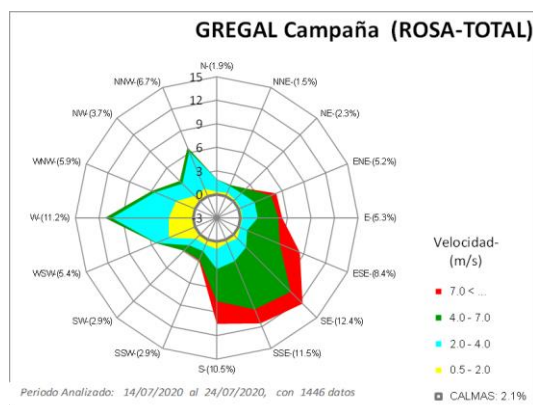


Figura 45. Rosa de vientos elaborada para el periodo de muestreos dosimétricos (valores procedentes de la misma estación "CASTELLÓ AP GREGAL", perteneciente a la RVVCCA).

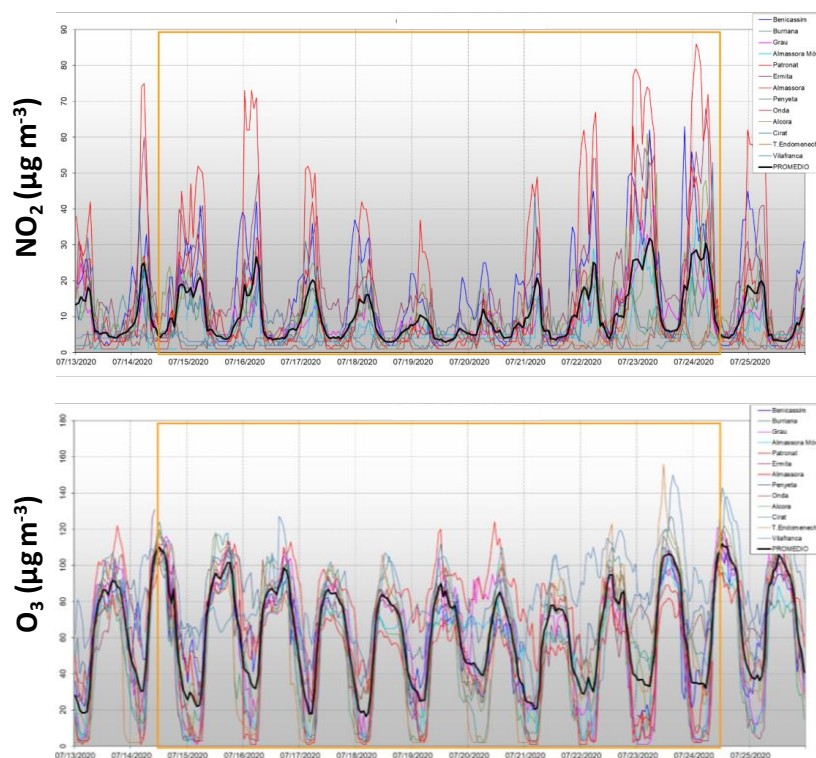


Figura 46. Series temporales de los niveles de concentración horaria de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> registrados en las distintas estaciones de la RVVCCA durante el periodo de muestreos dosimétricos.

La Tabla 20 muestra las concentraciones medias de los 31 COVs detectados en mayor concentración ( $>0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de  $21 \mu\text{g m}^{-3}$  de los 19 emplazamientos, siendo Castellón UJI (un entorno urbano) y L'Alcora-N (entorno urbano con influencia de industria cerámica) de los que registran mayores niveles ( $39$  y  $36 \mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente), seguidos de Almassora, Grau y Castellón-S (entornos de las instalaciones petroquímicas de las plantas de BP y portuarias,  $24$ - $28 \mu\text{g m}^{-3}$ ), pero también por emplazamientos dentro de las áreas industriales cerámicas (NW de UJI-Marazzi, Onda-NW y L'Alcora-E, con  $21 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Por otro lado, las concentraciones de COVs se reducen más marcadamente hacia Vilafranca (extremo norte) con medias de  $13 \mu\text{g m}^{-3}$  en los tres emplazamientos más alejados hacia el norte, mientras que se alcanzan  $19 \mu\text{g m}^{-3}$  en los más alejados según el eje Cirat (hacia el oeste). Esta diferencia se debe en gran parte a los terpenos, con  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  respecto a  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ , y en menor proporción alcanos  $3 \mu\text{g m}^{-3}$  respecto a  $4 \mu\text{g m}^{-3}$  y aldehídos más cetonas  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  respecto a  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ . En medidas simultáneas realizadas en un transecto de Porto-Castilla León durante julio 2020, el rango de concentraciones de COVs totales es muy similar al de Castellón-Interior 2020, con hasta  $38 \mu\text{g m}^{-3}$  en los alrededores de Porto a  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  la zona rural del interior de Castilla y León. Por otra parte, en estudios realizados en el mes de julio de 2019 en el Valle del Guadalquivir y Barcelona-Vic los COVs totales alcanzaron niveles muy superiores, con medias de  $157$  (desde  $31 \mu\text{g m}^{-3}$  en la cabecera jienense, hasta  $282 \mu\text{g m}^{-3}$  en Sevilla-Huelva) y  $52$  (desde  $39 \mu\text{g m}^{-3}$  en la Plana de Vic a  $82 \mu\text{g m}^{-3}$  en el área metropolitana de Barcelona), respectivamente, así como en Madrid 2021, Guadalquivir 2021 y en la campaña de Castellón-Interior (63, 59 y  $48 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente). Por tanto, cabe estimar los niveles de COVs registrados en la campaña de Castellón-Interior 2020 como relativamente bajos.

La Tabla 20 muestra que los diez COVs con mayor concentración son tolueno, dimetilbutano, dodecano, camfeno, octeno, tetradecano, estireno, hexametildiclotrisiloxano,  $\beta$ -Pineno y etilbenceno es decir 3 aromáticos, 3 alcanos, 2 terpenos, 1 alqueno y 1 siloxano, muy similar al estudio de Castilla y León (2 alcanos, 3 aromáticos, 1 siloxano, 2 cetonas y 2 terpenos) y marcadamente diferente de Barcelona-Vic (1 aromático, 1 éster, 3 aldehídos, 2 alcanos, 2 alquenos y 1 terpeno) y Guadalquivir (2 alquenos, 4 alcanos, 2 aromáticos, 1 éster, 1 terpeno). La Figura 47 resume los resultados de las mediciones de COVs según grupo de COV en cuanto a su contribución relativa al conjunto de COVs.

*Tabla 19. COVs con una concentración promedio superior a  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media y comparados con resultados de campaña realizada en el mes de julio de 2020 en Castellón-Interior. También se indican la formula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).*

Compuesto	Formula molecular	CS	Grupos funcionales	Origen
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	2.84	Aromático	A
2,2-Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.31	Alcano	A
Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1.40	Alcano	A
Camfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.12	Terpeno	B
1-Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.92	Alqueno	A
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0.79	Alcano	A
Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	0.71	Aromático	A
Hexametildiclotrisiloxano	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si	0.64	Siloxano	A
$\beta$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.55	Terpeno	B
Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.52	Aromático	B
o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.48	Aromático	B
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0.40	Cetona	A/B
m-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.39	Aromático	B
Sabinaketona	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.39	Cetona	B
m,p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.37	Aromático	A
Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.29	Éster	A
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.24	Alcano	A
Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	0.24	Aldehído	A/B
1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.23	Aromático	B
Trimetilbenceno_Is.1&2	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.23	Aromático	A/B
Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0.20	Aldehído	A/B
Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.19	Aldehído	B
$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.15	Terpeno	B
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.12	Alcano	A
4-Etiltolueno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.12	Aromático	A
Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.11	Terpeno	B
1,3,5-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.11	Aromático	A
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.10	Aromático	B
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.10	Alcano	A
Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.10	Aldehído	A/B
Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0.09	Alcano	A

Los COVs en esta campaña tienen mayoritariamente un origen antrópico (58% hidrocarburos alcanos 24%, alquenos 5%, aromáticos 29% y siloxanos 3%), biogénico (11% terpenos) o mixto (15% aldehídos, 11% cetonas y 1% ácidos carboxílicos), respectivamente. Este perfil de COVs es marcadamente diferente a los obtenidos en campañas de Guadalquivir 2019 y 2021 y Madrid 2021, con un mayor predominio de hidrocarburos (78, 67 y 67%) debido sobre todo a mayores proporciones de aromáticos (47 y 41% en Guadalquivir y Madrid 2021) o alcanos y alquenos (34 y 24% en Guadalquivir 2019). Los perfiles de Castilla y León 2020 (51% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 26% y alcanos 22%, 3% alquenos, 8% terpenos, 20% aldehídos, 15% cetonas, 1% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 4% siloxanos), Castellón-Interior 2021 (52, 31, 14,

7, 14, 19, 10, 2, 1 y 2%, respectivamente), y Barcelona-Vic 2019 (50, 25, 13, 12, 6, 26, 6, 8, 3, y 1%, respectivamente), aunque en este último caso con mayores proporciones de aldehídos y ésteres. Las mayores proporciones de terpenos y cetonas en Castellón-Interior 2020 y Castilla y León 2019 se deben a la mayor proporción biogénica en cuanto al origen de COVs.

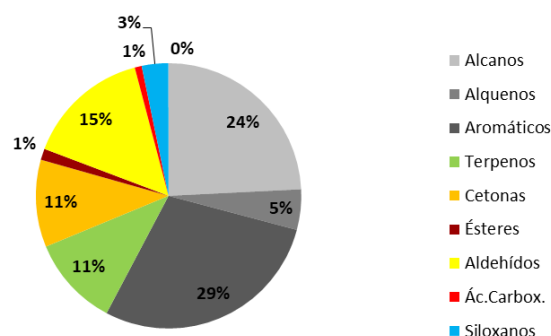


Figura 47. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios totales de COVs medidos en la campaña de Castellón-Interior (14-24 Julio 2020).

Como muestran las Figura 48 y 49, las concentraciones de alcanos y aromáticos siguen una tendencia a decrecer desde las zonas urbanas e industriales de la costa hacia el interior rural. Dentro de esta tendencia para los alcanos se evidencian picos de concentración en el entorno de la refinería (Almassora, Grau, Castellón-S) como en entornos cerámicos (Tau, L'Alcora-N y Onda-NE). En el caso de los aromáticos, los picos parecen más bien relacionados con entornos de tráfico urbano (UJI y L'Alcora-N). Contraria e inesperadamente los alquenos incrementan hacia las zonas rurales, aunque se evidencian picos de concentración en la zona cerámica (UJI-L'Alcora, Figura 48 y 49).

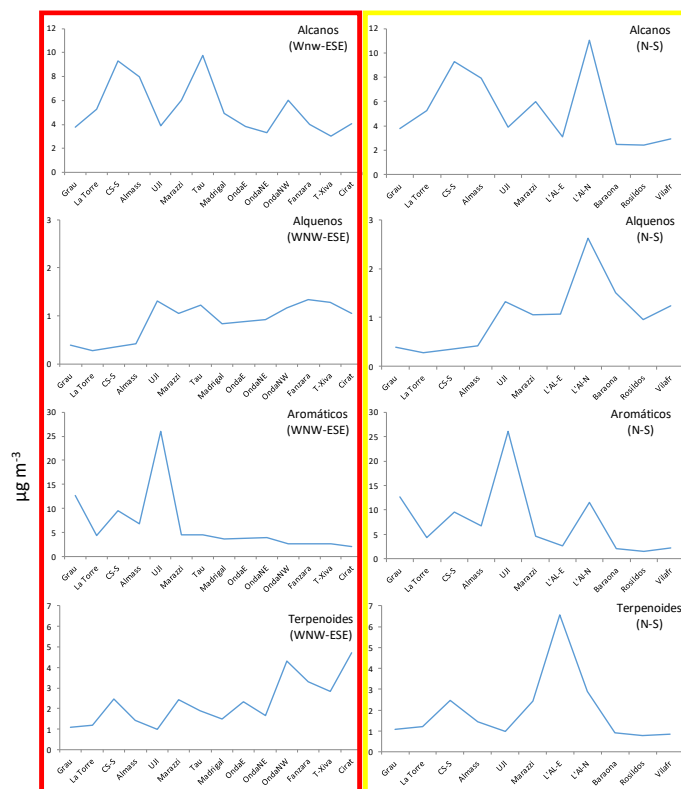


Figura 48. Perfil WNW-ESE (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de HCOVs en la campaña de Castellón-Interior 2020.



Los terpenos (de origen natural biogénico y dominados por camfeno, m-cimeno y  $\beta$ -pineno) presentan una tendencia lineal creciente del ESE al WNW ente Castellón y Cirat (Figura 48 y 49), mientras que no se observa tendencia creciente hacia la zona rural en el transecto Castellón-Vilafranca (N-S), sino un máximo en la zona de L'Alcora-E (Figura 48 y 49), probablemente por emisiones domésticas al tratarse de la terraza de una casa particular.

Las cetonas (dominadas por acetona, sabinketona y valerolactona, la primera antropogénica y biogénicas, los dos restantes) incrementan hacia el interior rural en el transecto de Cirat (por incremento de sabinketona), aunque su concentración es siempre baja (Figura 49 y 50). No se observa en este caso tampoco tendencia creciente hacia el norte (Vilafranca) (Figura 49 y 50). El butil-acetato (éster del butanol y de origen biogénico o antrópico y emitido por plantas o bien secundario de la oxidación otros COVs) incrementa marcadamente hacia las zonas rurales en ambos transectos, aunque siempre en concentraciones bajas. Las tendencias de aldehídos (dominados por formaldehído, acetaldehído, butanal y hexanal) y siloxanos (dominados por hexametildiclotrisiloxano) no están bien definidas en el transecto WNW-ESE, y muestran una tendencia decreciente hacia la zona rural en el transecto N-S, sin embargo, los siloxanos muestran un pico relativo (aún con concentraciones bajas) en Almassora, probablemente derivado de influencia petroquímica.

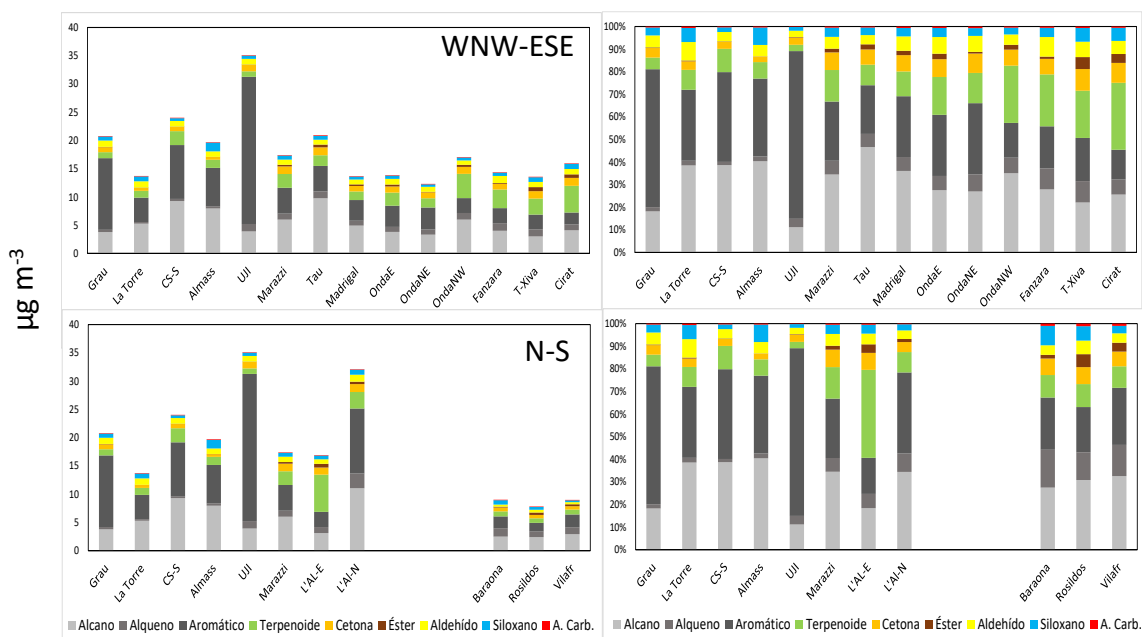


Figura 49. Perfil WNW-ESE (superior) y N-S (inferior) de concentraciones de familias de COVs por emplazamiento en la campaña de Castellón-Interior 2020.

La Tabla 20 resume otra vez los COVs detectados en el presente estudio, pero esta vez con la concentración media y el Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, en  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) resultante de multiplicar la concentración por el MIR para cada COV. Así mismo las Figuras 51 y 52 muestran los resultados del cálculo del PMFO medio y por emplazamiento, sumando los PMFOs de los COVs analizados.

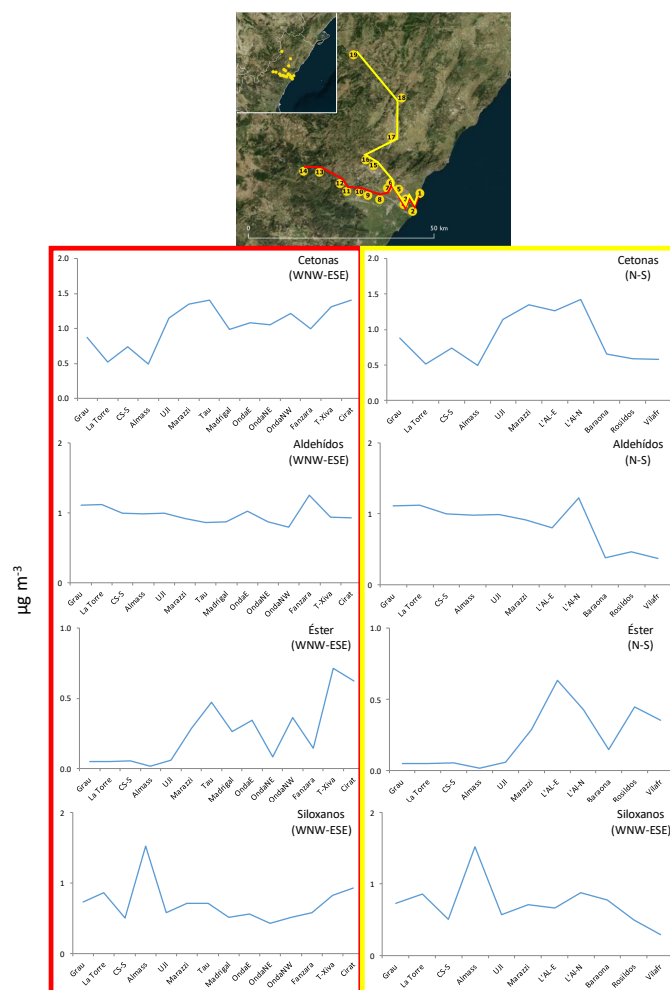


Figura 50. Perfil WNW-ESE (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de OCOVs en la campaña de Castellón-Interior 2020.

El PMFO total obtenido para Castellón-Interior 2020 es de 65  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (con valores mínimo y máximo en Els Rosildos y UJI-Castelló, con 32 y 141  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), e igual al obtenido para Castilla y León (53  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), y muy inferior a los de Barcelona-Vic 2019, Castellón-Interior 2021, Guadalquivir 2021, Madrid 2021 y Guadalquivir 2019 (162, 172, 209, 254 y 438  $\mu\text{g m}^{-3} \text{ O}_3$ , respectivamente). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Guadalquivir con mayor PMFO que el Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub>, mientras que en el Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs



con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más baja que en las regiones indicadas.

Tabla 20. COVs detectados en la campaña de Castellón-Interior, concentraciones medias, valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Vecenek et al. (2018) y potenciales máximos de formación de O<sub>3</sub> (PMFO en µgO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) calculados a partir de los valores MIR y las concentraciones medias de cada COV. A., antrópico; B, biogénico; Conc. Concentración de COV.

COV	Grupo	Origen	µg m <sup>-3</sup> Conc.	g g <sup>-1</sup> MIR	µgO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> PMFO
2,2-Dimetilbutano	Alcano	A	2.31	1.11	2.57
Dodecano	Alcano	A	1.40	0.5	0.70
Tetradecano	Alcano	A	0.79	0.46	0.36
Nonano	Alcano	A	0.24	0.71	0.17
Decano	Alcano	A	0.12	0.62	0.07
Octano	Alcano	A	0.10	0.82	0.08
Undecano	Alcano	A	0.09	0.55	0.05
Heptano	Alcano	A	0.04	0.99	0.04
Hexano	Alcano	A	0.02	1.23	0.02
1-Octeno	Alqueno	A	0.92	3.12	2.88
Tetracloroetileno	Alqueno	A	0.08	0.03	0.00
1-Hepteno	Alqueno	A	0.04	4.25	0.18
Tolueno	Aromático	A	2.84	3.88	11.00
Estireno	Aromático	A	0.71	1.65	1.17
Etilbenceno	Aromático	A	0.52	2.93	1.53
o-Xileno	Aromático	A	0.48	7.44	3.55
m,p-Xileno	Aromático	A	0.37	7.81	2.85
1,2,4-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.23	8.64	1.99
Trimetilbenceno isómeros_1 &	Aromático	A	0.18	N.A.	1.04
4-Etiltolueno	Aromático	A	0.12	4.32	0.50
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.11	11.44	1.29
Benceno	Aromático	A	0.10	0.69	0.07
Propilbenceno	Aromático	A	0.06	1.95	0.13
Benzonitrilo	Aromático	A	0.02	N.A.	--
Camfeno	Terpeno	B	1.12	4.53	5.07
β-pineno	Terpeno	B	0.55	3.38	1.86
m-Cimeno	Terpeno	B	0.39	6.92	2.71
α-pineno	Terpeno	B	0.15	4.38	0.66
Limoneno	Terpeno	B	0.11	4.4	0.50
Acetona	Cetona	A/B	0.40	0.35	0.14
Sabinketona (isoforona)	Cetona	B	0.39	4.48	1.74
Valerolactona	Cetona	B	0.08	N.A.	--
Benzoquinona	Cetona	A/B	0.08	N.A.	--
Acetofenona	Cetona	A/B	0.05	N.A.	--
Butilacetato	Éster	A/B	0.29	0.58	0.17
Formaldehído	Aldehído	A/B	0.24	9.24	2.18
Acetaldehído	Aldehído	A/B	0.20	6.34	1.28
Butiraldehído (butanal)	Aldehído	A/B	0.19	5.75	1.12
Hexanal	Aldehído	A/B	0.10	4.18	0.41
Propionaldehído	Aldehído	A/B	0.08	6.83	0.55
Benzaldehído	Aldehído	A/B	0.08	-0.67	-0.05
Hexametildiclotrisiloxano	Siloxano	A	0.64	N.A.	--
Octametildiclotetrasiloxano	Siloxano	A	0.05	-0.06	0.00
<b>Otros COVs no analizados</b>	<b>MIR</b>		<b>MIR</b>		
Buteno	9,42	2-metil-3-	4,73	Metanol	0,65
Penteno	6,97	Etane	0,26	Metano	0,014
Isopreno	10,28	Propano	0,46		
Propionaldehído (<LD)	6,83	Butano	1,08		
Etanol	4,45	Pentano	1,23		
Eteno	8,76	Etino	0,93		
Propeno	11,37	Ác. acético	0,66		

Como muestran la Tabla 21 y Figura 51, el 56% del PMFO es atribuible a hidrocarburos antrópicos (8% alcanos, 5% alquenos y 43% aromáticos), el 16% hidrocarburos biogénicos (terpenos), y el 28% OCOVs (19% aldehídos y 9% cetonas). Estas contribuciones al PMFO de Castellón-Interior 2020 (56% hidrocarburos, 19% aldehídos, 16% terpenos, 9% cetonas y 28% OCOVs) son similares a las obtenidas en Castilla y León 2020 (54, 25, 12, 9 y 34%, respectivamente) y Barcelona-Vic (51, 36, 8, 2 y 41%), pero en este último caso con mayor contribución de aldehídos y ésteres (3%). Así mismo, este perfil de PMFO es marcadamente diferente a Guadalquivir 2019 (76, 13, 7, 2 y 17%), Guadalquivir 2021 (73, 18, 7, 2 y 20%) y Madrid 2021 (71, 17, 10, 2 y 19%), con mayor peso de hidrocarburos.

**Destacan por su mayor contribución a PMFO (Tabla 21), los aromáticos o,m,p-xilenos y tolueno (en conjunto 17  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ), los terpenos camfeno y m-cimeno (7  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$  en conjunto) octeno (3  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ) y dimetilbutano (3  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ) y formaldehído (2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ ). Además, también destacan estireno, etilbenceno, 1&2, 1,2,4- y 1,3,5-trimetilbenceno,  $\beta$ -pineno, sabinketona, acetaldehído, butanal (butiraldehído), con PMFO de entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$ . Al igual que en la campaña de Guadalquivir y Barcelona-Vic, los elevados niveles de hepteno y octeno esta campaña parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son extremadamente reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.**

Como se ha descrito para las concentraciones de COVs, sus valores de PMFO muestran una tendencia a ser dominados por los hidrocarburos (principalmente aromáticos en las zonas urbanas e industriales de la costa y a disminuir en su contribución hacia el interior rural, con máximos de PMFO total en la zona de UJI (generados por aromáticos, probablemente tráfico y refinería) y L'Alcora-N (generado mayoritariamente por aromáticos y alcanos a partes iguales, tráfico e industria) (Figura 52). Así en el sector urbano y próximo a la petroquímica destaca por una gran contribución al PMFO de hidrocarburos (72%, similar a Guadalquivir, pero en este caso dominado ampliamente por aromáticos, 63%). En el sector cerámico se reduce la contribución, la proporción de PMFO de hidrocarburos (51%, con un ligero incremento de los alquenos y disminución de aromáticos respecto al sector de Castelló) al tener una amplia zona agrícola que incrementa el PMFO de terpenos con 20%. En el sector rural, obviamente la contribución de hidrocarburos decrece a 41% (34 en la zona rural W y 51% en la N) incrementando la contribución de los terpenos (12%, 32% en la zona W y 24% en el N) y OCOVs (34%, 34 y 35%, respectivamente). Así pues, la contribución de PMFO de los terpenos biogénicos incrementa hacia la zona rural del transecto W-E (Cirat), pero no en el transecto N-S, donde incluso en la zona rural domina la contribución de PMFO de hidrocarburos antrópicos (Figuras 51 y 52). La contribución de PMFO de cetonas, incrementa ligeramente hacia las dos zonas rurales, especialmente en Cirat, debido sobre todo al incremento de sabinketona. También se observa la misma tendencia para el PMFO del éster identificado. La contribución al PMFO por parte de aldehídos no presenta una tendencia clara, y se mantiene relativamente baja respecto a hidrocarburos y terpenos (Figuras 51 y 52).

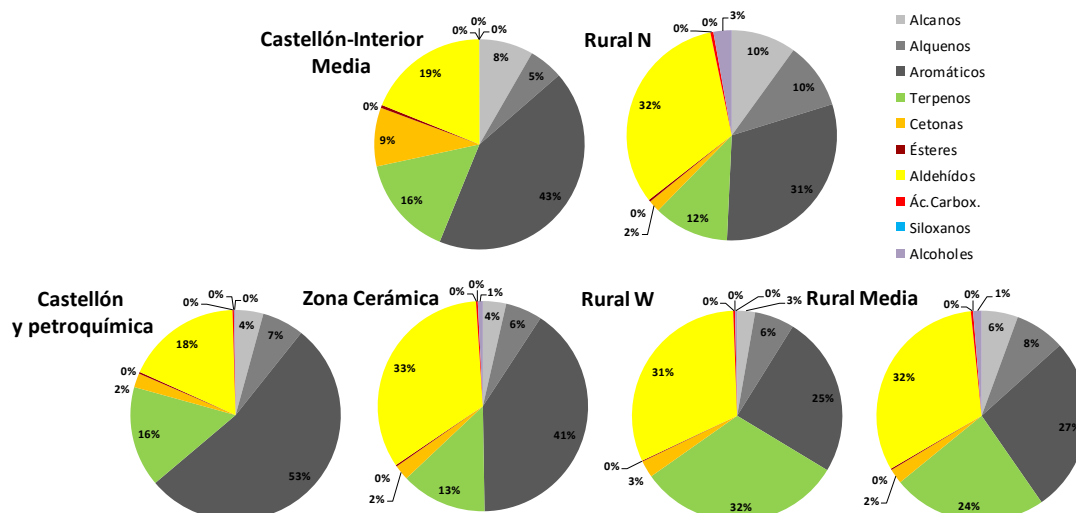


Figura 51. Contribución relativa de los grupos de COVs al Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Vecenek et al. (2018) y las concentraciones medias de cada COV; para la campaña de Castellón-Interior, y las diferentes zonas distinguidas en ella.

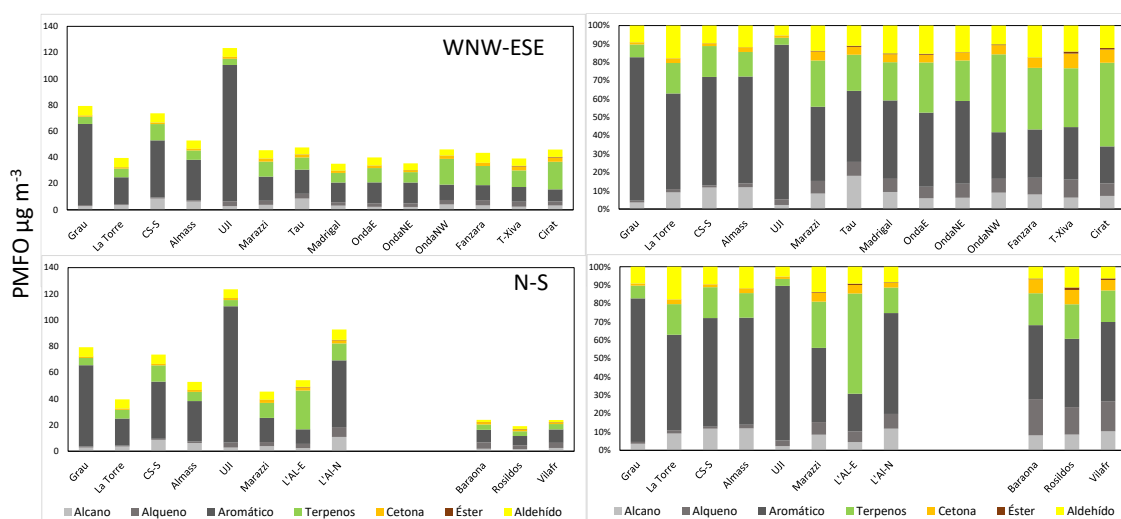
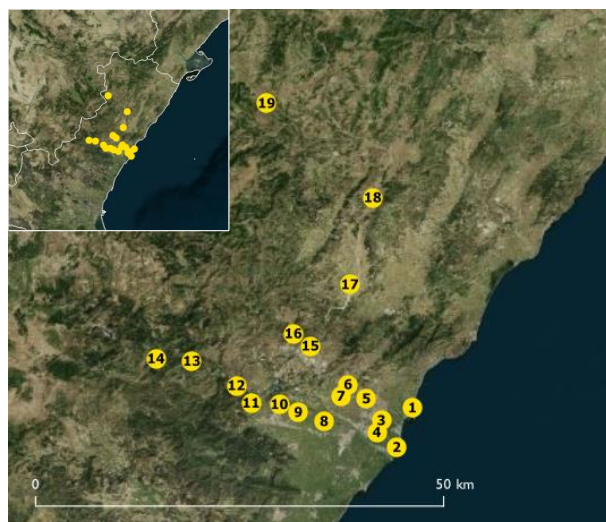


Figura 52. Contribución relativa de los grupos de COVs al Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$  y %) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Vecenek et al. (2018) y las concentraciones medias de cada COV; para la campaña de Castellón-Interior (julio 2020) para el transecto WNW-ESE (superior) y el N-S (inferior) para cada emplazamiento de medida.

## VII.2. ANÁLISIS COVs JULIO 2021 Y COMPARACIÓN CON JULIO 2020

Debido a los bajos niveles de COVs registrados en la campaña 2020 en Castellón-Interior, se decidió repetir las medidas en un periodo similar de 2021. Con tal fin se realizó una campaña de muestreo entre los días 30 junio y 14 julio de 2021. Durante la realización de ésta, se ubicaron dosímetros en 19 localizaciones desde la costa de Castellón (Grau y refinería) hasta el interior montañoso de la provincia, siguiendo dos ejes Cirat-L'Alcora-Castellón (E-W) y Vilafranca-L'Alcora-Castellón (N-S) (Figura 53), replicando las medidas de julio de 2020. Las localizaciones

se escogieron siguiendo dos cuencas por las que el desarrollo de las brisas del mar y montaña favorecen la penetración de las masas de aire costeras, con sus cargas de O<sub>3</sub> y precursores.



ID	Nombre	latitud	longitud
1	Platja del Grau	39.9822	0.0236
2	Platja La Torre	39.9240	-0.0065
3	Castelló sud	39.9636	-0.0361
4	Almassora	39.9461	-0.0447
5	Uni Jaume I	39.9956	-0.0647
6	Marazzi ceràmica	40.0165	-0.0998
7	Tau/Grespania	39.9994	-0.1135
8	Urb. Madrigal	39.9623	-0.1457
9	Onda est	39.9757	-0.1951
10	Onda nord-est	39.9872	-0.2317
11	Onda nord-oest	39.9892	-0.2860
12	Fanzara	40.0150	-0.3143
13	Torre-xiva	40.0508	-0.3995
14	Cirat	40.0544	-0.4685
15	Alcora est	40.0732	-0.1723
16	Alcora nord	40.0912	-0.2049
17	La Barona	40.1633	-0.0964
18	Els Rosildos	40.2906	-0.0525
19	Vilafranca	40.4285	-0.2560

Figura 53. Localización de los puntos de medida en la campaña Castelló-Interior 2021.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 48  $\mu\text{g m}^{-3}$ , siendo los emplazamientos de L'Alcora-N (entorno urbano con influencia de industria cerámica) y Onda NE (emplazamiento dentro de las áreas industriales cerámicas) los que registran mayores niveles (74  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente), seguidos de Almassora (67  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Madrigal (60  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y Castelló-S (57  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) que pertenecen a entornos de las instalaciones petroquímicas de las plantas de BP y portuarias, y también seguidos por UJI, T-Xiva y Cirat con 47-53  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Por otro lado, las concentraciones de COVs se reducen más marcadamente hacia Vilafranca (extremo norte) con medias de 30-32  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los tres emplazamientos más alejados del eje Vilafranca-L'Alcora-Castellón (N-S), mientras que se alcanzan 47-49  $\mu\text{g m}^{-3}$  en los más alejados según el eje Cirat-L'Alcora-Castellón (E-W). Esta diferencia se debe en gran parte a los compuestos aromáticos, aldehídos y a los terpenos, los cuales presentan una concentración menor en la zona de Vilafranca respecto a la de Cirat.

En estudios realizados en el mes de julio de 2019, 2020 y 2021 en Castilla y León, Barcelona-Vic y Madrid, las concentraciones medias de COVs totales alcanzaron 17, 52 y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , superiores a los 21  $\mu\text{g m}^{-3}$  de Castellón 2020 (14-24 de julio), pero en algunos casos cercanos a las de Castellón 2021 (48  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Así pues, las medias de Barcelona-Vic 2019, Madrid 2021, y Castellón 2021 alcanzan entre 48 y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , con concentraciones de 53  $\mu\text{g m}^{-3}$  en el entorno de la industria cerámica, petroquímica y portuaria frente a los 37  $\mu\text{g m}^{-3}$  de la zona interior de Castellón.

Los valores elevados de 2021 en el sector de Castelló-S y zona industrial (57-74  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) respecto a los determinados en 2020 (16-25  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) son causados mayormente por un aumento de compuestos aromáticos, terpenos, cetonas y aldehídos, mientras que presentan concentraciones similares a las del 2020 de siloxanos, ácidos carboxílicos y alcoholes. Estos valores indican que en 2020 hubo una reducción de emisiones, probablemente por la reducción de producción del área industrial y otras actividades, antropogénicas mayormente, debido al impacto de la aparición de SARS-COV-2.

Para la gran mayoría de COVs se observa una diferencia de concentración de hasta un orden de magnitud entre las concentraciones de 2020 y 2021 (Tabla 22). Estas diferencias son especialmente patentes para algunos alcanos (decano, octano, heptano), alquenos (octeno, hepteno), aldehídos (formaldehído, heptanal, acetaldehído, butanal, hexanal) y compuestos aromáticos (tolueno, xileno, etilbenceno, estireno, propilbenceno) que presentan concentraciones más elevadas en 2021 frente a 2020. Estas marcadas diferencias conllevan diversidad en cuanto a los COVs dominantes en las dos campañas, como se puede ver en el orden numérico de la concentración en que se encuentran las diferentes especies.

Tabla 21. COVs con una concentración promedio superior a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados según los estudios de 2021. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

Orden de concentración		Concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$					
2021	2020	Compuesto	Fórmula	Tipo	Origen	2021	2020
1	1	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Aromáticos	A	4.8	2.8
2	23	$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenos	B	3.4	0.2
3	12	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Cetonas	A/B	2.7	0.4
4	5	Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Alquenos	A	2.5	0.9
5	18	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Aldehídos	A/B	2.4	0.2
6	11	o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromáticos	A	2.2	0.5
7	10	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromáticos	A	2.1	0.5
8	4	Canfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenos	B	2.0	1.1
9	3	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alcanos	A	1.9	1.4
10	20	Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Aldehídos	A/B	1.8	0.2
11	33	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	Aldehídos	A/B	1.7	0.1
12	7	Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Aromáticos	A	1.5	0.7
13	45	Propilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromáticos	A	1.5	0.1
14	24	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Alcanos	A	1.3	0.1
15	21	Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehídos	A/B	1.3	0.2
16	15	m,p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromáticos	A	1.1	0.4
17	8	Hexametildiclotrisiloxano	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Siloxanos	A	1.0	0.6
18	42	Valerolactona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cetonas	B	0.9	0.1
19	29	Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcanos	A	0.8	0.1
20	17	Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Alcanos	A	0.8	0.2
21	26	Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenos	B	0.8	0.1
22	14	Sabinaketona	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Cetonas	B	0.6	0.4
23	6	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Alcanos	A	0.6	0.8
24	30	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Aldehídos	A/B	0.6	0.1
25	50	Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alquenos	A	0.5	0.0
26	13	m-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Terpenos	B	0.4	0.4
27	25	4-Etiltolueno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromáticos	A	0.4	0.1
28	61	Ácido propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ác.Carbox.	B	0.3	0.0
29	49	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alcanos	A	0.3	0.0
30	16	Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ésteres	A/B	0.3	0.3
31	52	Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alcanos	A	0.3	0.0
32	2	2,2-Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcanos	A	0.3	2.3
33	34	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Aldehídos	A/B	0.3	0.1
34	19	1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromáticos	A	0.3	0.2
35	60	Hexilalcohol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	Alcoholes	B	0.3	0.0
36	46	Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Cetonas	A/B	0.3	0.0
37	28	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromáticos	A/B	0.3	0.1
38	57	Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcanos	A	0.3	0.0
39	40	Isobutanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehídos	A/B	0.2	0.1
40	43	Tetracloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Alquenos	A	0.2	0.1
41	22	Trimetilbenceno isomero_1	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromáticos	A	0.2	0.2
42	9	$\beta$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpenos	B	0.2	0.5
43	37	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Aldehídos	A/B	0.2	0.1
44	31	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Alcanos	A	0.2	0.1

La Tabla 22 muestra que los 10 COVs con mayor concentración en julio de 2021 fueron: tolueno,  $\alpha$ -pineno, acetona, octeno, formaldehído, o-xileno, etilbenceno, canfeno, dodecano y acetaldehído, es decir 3 aromáticos, 2 terpenos, 1 alcano, 1 alqueno, 1 cetona y 2 aldehídos. En

2019 estos fueron: tolueno, dimetilbutano, dodecano, canfeno, octeno, tetradecano, estireno, hexametildiclotrisiloxano,  $\beta$ -pineno y etilbenceno, es decir, 3 aromáticos, 2 terpenos, 3 alcanos, 1 alqueno, 1 siloxano. Por tanto, los COVs dominantes fueron ciertamente diferentes en ambas campañas, con una mayor contribución de aldehídos en la segunda.

La Figura 54 muestra la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio. En la campaña de julio 2021, la composición estaba dominada por hidrocarburos antrópicos (52%), específicamente su composición estaba dominada por los hidrocarburos aromáticos (31% de la media de COVs totales) seguido por los aldehídos (19%), alcanos (14%), terpenos (14%), cetonas (10%), siloxanos (2%) y ésteres, ácidos carboxílicos y alcoholes (1% en cada caso). La Figura 54 muestra también que en 2020 los hidrocarburos antrópicos dominaban la composición de COVs totales con un 58%, de los cuales un 29% eran aromáticos y un 24% alcanos. Les seguían de lejos los aldehídos (15%), terpenos y cetonas (11%), alquenos (5%), siloxanos (3%) y ésteres 1%. En 2020, los ácidos carboxílicos y alcoholes no formaron parte de la composición en gran medida. Como muestra la figura, se produjo un notorio incremento de la concentración de aldehídos, terpenos y compuestos aromáticos en 2021 respecto 2020.

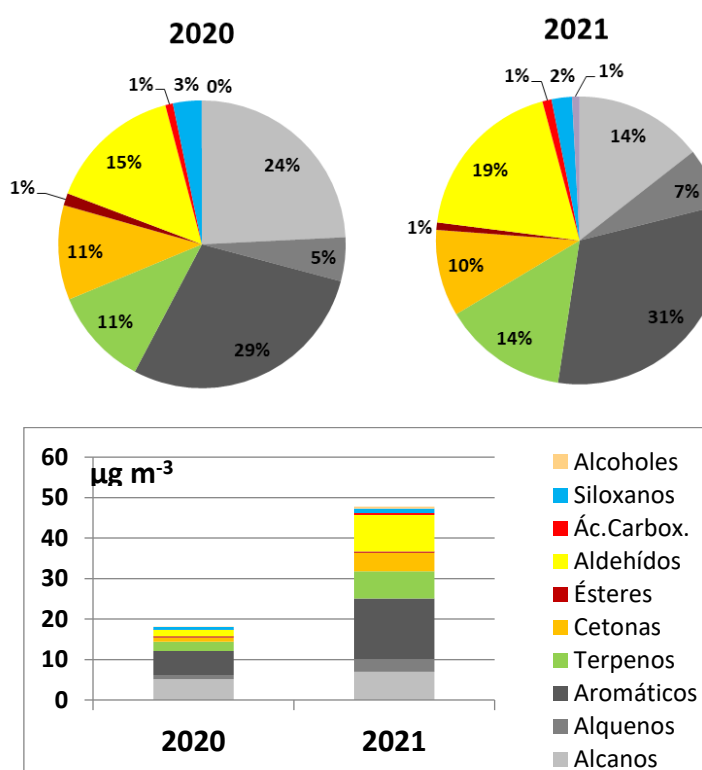


Figura 54. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresada como porcentaje (superior) y  $\mu\text{g m}^{-3}$  (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando todos los emplazamientos muestreados en las campañas de julio 2020 y 2021.

Como se muestra en la Figura 55, cada sector presenta una composición diferenciada en la contribución, especialmente de compuestos aromáticos, aldehídos y terpenoides. Las contribuciones de Castelló-Sur y la petroquímica presentan un 63% de hidrocarburos antrópicos (41% aromáticos, 15% alcanos y 7% alquenos) mientras que en el área industrial de cerámica representa un 50% de hidrocarburos antrópicos (31% aromáticos, 13% alcanos y 6% alquenos) y, finalmente, en el interior de Castellón, un 44% (20% aromáticos, 16% alcanos y 8% alquenos), donde hay una incidencia de 20% de terpenoides. Este último, también presenta niveles de COVs totales menores que en los dos sectores mencionados anteriormente. Así pues, el complejo

petroquímico y las actividades portuarias contribuyeron en esta campaña con incrementos de compuestos aromáticos.

El perfil de COVs de 2021 (52% hidrocarburos antrópicos, 14% terpenoides y 34% OCOVs) frente al perfil de 2020 (58% hidrocarburos antrópicos, 11% terpenoides y 31% OCOVs), es similar con una cierta disminución de la contribución por parte de los hidrocarburos antrópicos, en especial de los alcanos (2020 – 24%; 2021 – 14%). Se encuentran similitudes en campañas realizadas durante el mes de julio 2019, 2020 y 2021 en Castilla y León (51% hidrocarburos dominados por aromáticos y alcanos, 8% terpenos y 41% OCOVs) y Madrid (67% hidrocarburos dominados por aromáticos, 10% terpenos y 23% OCOVs) mientras que los datos de OCOVs obtenidos distan de los presentados en las campañas de Barcelona-Vic (50% hidrocarburos, 6% terpenos y 44% OCOVs). Así pues, Castellón 2021 se caracteriza por una proporción media-alta de hidrocarburos antrópicos, especialmente aromáticos derivados de emisiones de focos industriales, y su perfil de COVs es similar en composición a los obtenidos en las campañas citadas.

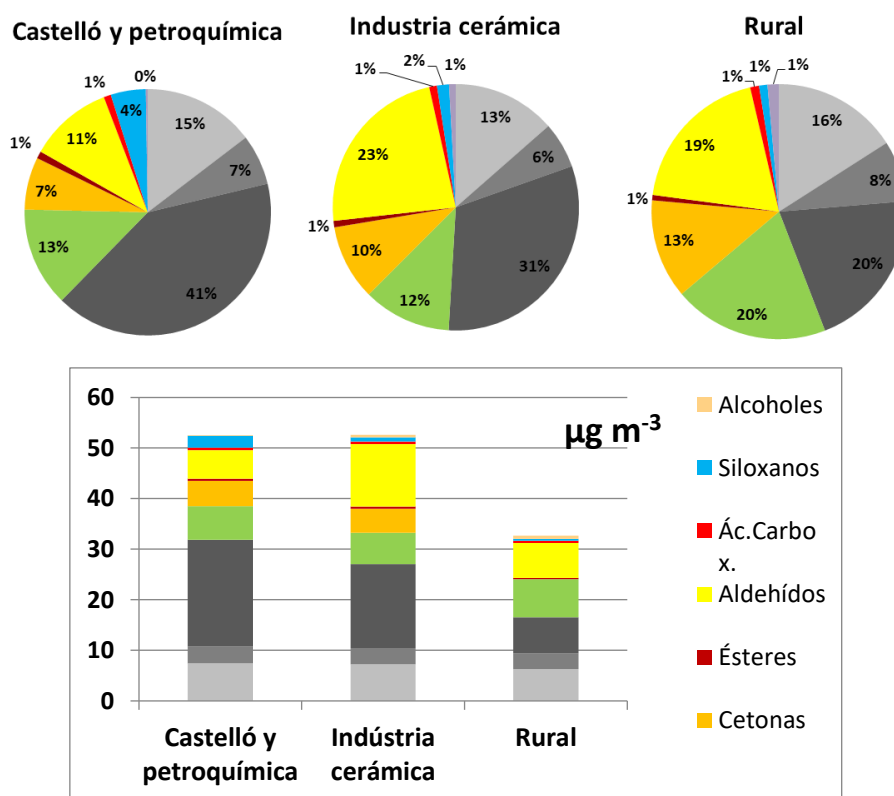


Figura 55. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresada como porcentaje (superior) y  $\mu\text{g m}^{-3}$  (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando los diferentes sectores, fondo urbano, área industrial y entorno rural, en la campaña de julio 2021.

La Figura 56 y Tabla 22 muestran que, durante 2020, en la zona de la Universidad Jaume I y en L'Alcora norte, las concentraciones de COVs eran las más elevadas de la zona estudiada y la contribución de los diferentes grupos era bastante homogénea mientras que en el sector interior (La Baraona, Els Rosildos y Vilafranca) se presentaban las concentraciones más bajas.



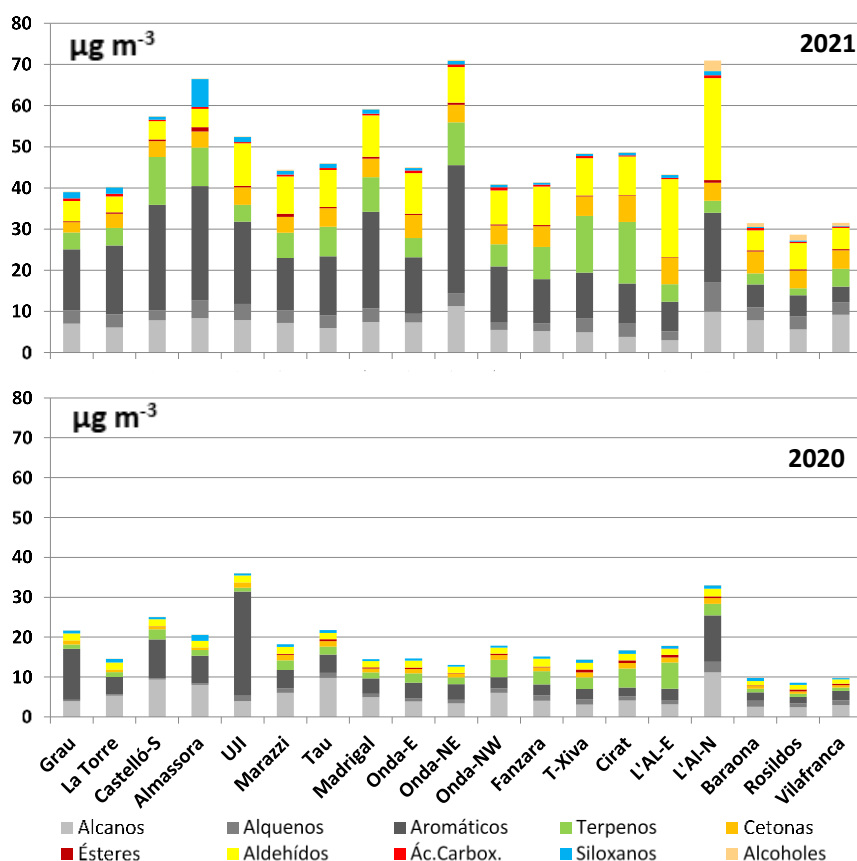


Figura 56. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio para las campañas de 2020 y 2021.

En 2021, los aromáticos, alcanos y alquenos suponían el 63% de los COVs totales medidos en la zona de Castelló, entre la Platja del Grau y la Universitat Jaume I, mientras que los hidrocarburos antrópicos representaban el 50% en la zona industrial entre Marazzi, Onda y L'Alcora. En la zona interior suponían el 44% de los COVs medidos. En 2020, los hidrocarburos antrópicos representaban el 71% de los COVs totales medidos en la zona de Castelló, mientras que en la zona industrial entre Marazzi, Onda y L'Alcora era del 55% y en la zona interior el 44%.

Por tanto, el potencial de oxidación de los COVs era muy alto en el sector de Castelló. Los COVs detectados son mayoritariamente de origen antropogénico. Esto puede verse también en el hecho de que la concentración total era mayor en las zonas urbanizadas e industriales, especialmente alrededor de Castellón y L'Alcora. En cambio, en localizaciones alejadas de los núcleos urbanos e industriales la concentración de prácticamente todos los grupos es mucho menor, con excepción de los aldehídos, cuya concentración es aproximadamente constante. La misma figura y tabla muestran que para la campaña de 2021 el escenario es totalmente diferente, con niveles superiores en toda la zona estudiada, especialmente en los núcleos industriales.

Los resultados muestran que el PMFO total obtenido en 2021 (Figura 57 y Tabla 24) es más alto que el de 2020 ( $65 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), con un valor medio de  $172 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , alcanzando una media de  $197 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en Onda-NE, donde se sitúa la industria cerámica. Se observa una tendencia clara en la zona rural o interior de la zona estudiada donde los valores de COVs son destacadamente más bajos tanto en 2021, 36 y  $102 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  respectivamente.

Tabla 22. COVs con una concentración promedio superior a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media obtenida en diferentes sectores de Castellón en julio 2020 y 2021.

COVs totales, concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$							
		2020			2021		
		Cs-S	I.Cerámica	Rural	Cs-S	I.Cerámica	Rural
1	Tolueno	7.6	1.5	0.6	9.6	4.4	1.0
2	$\alpha$ -pineno	0.1	0.2	0.2	3.0	3.0	4.0
3	Acetona	0.4	0.6	0.2	1.7	3.2	2.7
4	Octeno	0.4	1.1	1.1	2.1	2.6	2.8
5	Formaldehído	0.4	0.3	0.1	2.1	2.8	2.1
6	o-Xileno	0.9	0.4	0.2	2.6	2.6	1.4
7	Etilbenceno	0.9	0.5	0.2	2.7	2.7	0.9
8	Canfeno	0.5	1.5	0.9	1.6	1.6	2.8
9	Dodecano	1.7	1.7	0.8	2.1	2.3	0.9
10	Acetaldehído	0.2	0.2	0.2	1.3	2.3	1.7
11	Heptanal	0.1	0.1	0.1	0.8	2.6	1.1
12	Estireno	0.6	1.0	0.4	1.6	1.8	1.0
13	Propilbenceno	0.1	0.1	0.0	1.1	1.8	1.3
14	Decano	0.1	0.1	0.1	1.9	1.6	0.3
15	Butanal	0.2	0.2	0.1	0.6	1.9	0.9
16	m,p-Xileno	0.6	0.4	0.1	1.6	1.2	0.4
17	Hexametildiclotrisiloxano	0.8	0.6	0.6	2.2	0.7	0.3
18	Valerolactona	0.1	0.1	0.1	0.5	0.8	1.5
19	Octano	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	2.0
20	Nonano	0.2	0.3	0.1	0.7	0.9	0.8
21	Limoneno	0.1	0.2	0.1	1.1	0.9	0.3
22	Sabinaketona	0.2	0.4	0.5	0.8	0.7	0.4
23	Tetradecano	0.8	1.0	0.4	0.5	0.8	0.3
24	Hexanal	0.1	0.1	0.1	0.2	0.9	0.3
25	Hepteno	0.0	0.0	0.1	1.0	0.5	0.2
26	m-Cimeno	0.5	0.4	0.3	0.7	0.5	0.2
27	4-Etiltolueno	0.2	0.1	0.1	0.5	0.5	0.2
28	Ácido propanoico	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4	0.3
29	Heptano	0.1	0.0	0.0	0.5	0.3	0.2
30	Butilacetato	0.0	0.4	0.5	0.4	0.4	0.2
31	Metilciclohexano	0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	0.3
32	2,2-Dimetilbutano	2.8	2.7	1.3	0.2	0.2	0.7
33	Nonanal	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.2
34	1,2,4-Trimetilbenceno	0.5	0.1	0.1	0.3	0.5	0.1
35	Hexilalcohol	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5
36	Acetofenona	0.0	0.1	0.0	0.4	0.3	0.1
37	Benceno	0.2	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1
38	Hexano	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.5
39	Isobutanal	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2
40	Tetracloroetileno	0.1	0.1	0.0	0.3	0.2	0.2
41	Trimetilbenceno isomero_1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
42	$\beta$ -Pineno	0.3	0.7	0.6	0.2	0.2	0.1
43	Octanal	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
44	Undecano	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1

Tabla 23. Potenciales máximos de formación de O<sub>3</sub> superior a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$  (PMFO) obtenidos al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado.

Orden		PMFO $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$		
2021	2020	Compuesto	2021	2020
1	1	Tolueno	19.1	11.4
2	11	Formaldehído	17.0	1.7
3	3	o-Xileno	15.8	3.4
4	20	$\alpha$ -pineno	13.5	0.6
5	5	Etilbenceno	12.9	3.2
6	14	Acetaldehído	11.1	1.2
7	4	Octeno	8.5	3.2

8	2	Canfeno	7.9	4.5
9	7	m,p-Xileno	7.4	2.6
10	16	Butanal	7.3	1.1
11	32	Heptanal	6.1	0.3
12	39	Propilbenceno	3.3	0.1
13	25	Limoneno	3.1	0.5
14	8	m-Cimeno	2.8	2.5
15	15	Estireno	2.6	1.2
16	13	Sabinaketona	2.5	1.6
17	29	Hexanal	2.4	0.4
18	10	1,2,4-Trimetilbenceno	2.4	1.8
19	38	Hepteno	2.3	0.2
20	23	4-Etiltolueno	1.9	0.5
21	12	Trimetilbenceno isomero_1	1.5	1.6
22	17	Dodecano	1.5	1.1
23	43	Decano	1.2	0.1
24	30	Isobutanol	1.1	0.4
25	28	Trimetilbenceno isomero_2	1.0	0.4
26	42	Octano	1.0	0.1
27	36	Nonanal	0.9	0.3
28	22	Propanal	0.9	0.5
29	40	Acetona	0.9	0.1
30	37	Nonano	0.9	0.2
31	54	Hexilalcohol	0.8	0.0
32	18	1,3,5-Trimetilbenceno	0.8	1.1
33	50	Metilciclohexano	0.6	0.1
34	9	β-Pineno	0.6	1.9
35	35	Octanal	0.5	0.3
36	26	Pentanal	0.5	0.4
37	49	Heptano	0.5	0.1
38	55	Ácido propanoico	0.5	0.0
39	27	Isovaleraldehído	0.5	0.4
40	31	Glutaraldehído	0.5	0.4
41	21	Tetradecano	0.4	0.6
42	6	2,2-Dimetilbutano	0.4	3.0
43	52	Hexano	0.4	0.0
44	45	Indano	0.4	0.1
45	57	Benzilalcohol	0.4	0.0
46	34	Butilacetato	0.3	0.3
47	41	o-Cimeno	0.3	0.1
48	46	Benceno	0.2	0.1
49	24	Metacroleína	0.2	0.5
50	53	2-Metilpentano	0.2	0.0
51	44	m-Propiltolueno	0.2	0.1
52	48	Tetracloroetileno	0.1	0.1
53	19	Crotonaldehído	0.1	0.7
54	47	Undecano	0.1	0.1
55	58	Fenol	0.1	0.0
56	51	Dimetilestireno	0.1	0.0
57	56	n-Propilacetato	0.1	0.0
58	33	Hexanona	0.1	0.3
59	59	Octametilclotetrasiloxano	0.0	0.0

Tanto los valores de PMFO total de 2020 como los del 2021 son muy diferentes a los obtenidos para Castilla y León 2020 (53 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), Barcelona-Vic 2019 (162 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) y Madrid 2021 (254 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) en las campañas de julio de 2019 y 2020. Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 Castellón presenta mayor PMFO, mientras que Barcelona-Vic con frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Castellón, y así mismo, más alta en Madrid.

La Figura 57 muestra que el incremento del PMFO del 2020 al 2021 se debió por una mayor contribución de aldehídos, como son el formaldehído y el acetaldehído, indicando el complejo industrial como su principal origen. Se puede contrastar con las concentraciones presentes en la Tabla 24 donde se especifica por áreas las concentraciones de COVs presentes. Así mismo la Figura 58 muestra que el incremento del PMFO del complejo petroquímico respecto al fondo urbano de Castellón en 2021 se debe al incremento de aromáticos.

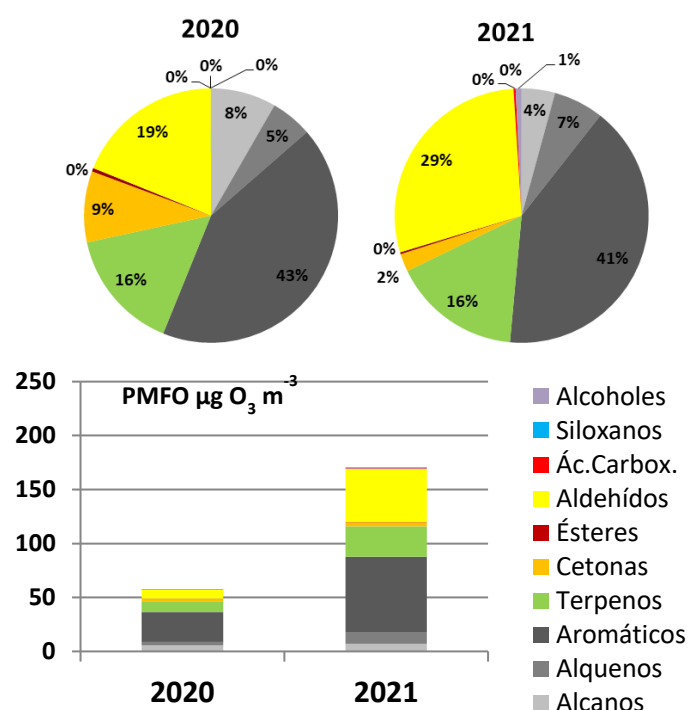


Figura 57. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para las campañas de Castellón julio de 2020 y 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O<sub>3</sub> en µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

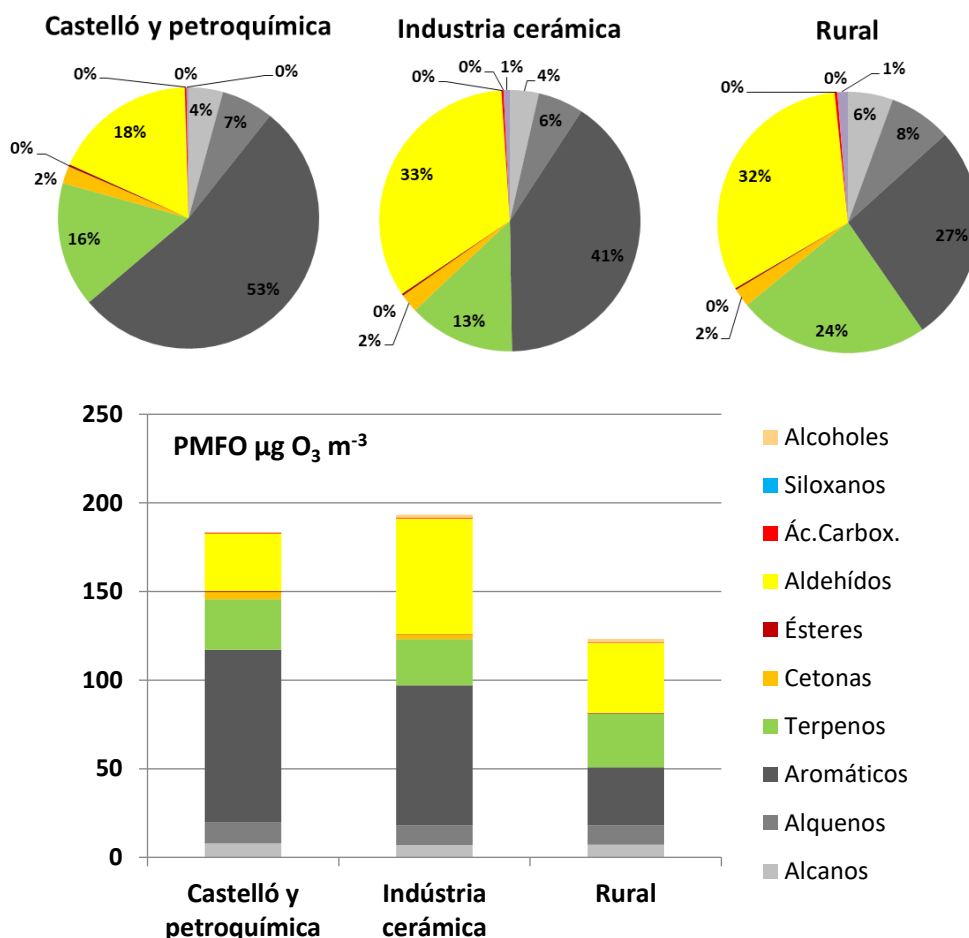


Figura 58. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para el emplazamiento más próximos al complejo petroquímico y el fondo urbano de Castellón en la campaña de Castellón julio de 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O<sub>3</sub> en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figura 57 y Figura 59) muestra que, en mayor parte, la principal generación de O<sub>3</sub> en Castelló, tanto en 2020 como en 2021, se debe a la oxidación de los hidrocarburos (58% y 52%, respectivamente), sobre todo aromáticos (29 y 31%) seguidos de aldehídos (15 y 19%), terpenos (11 y 14%), alquenos (5 y 7%), y alcanos (24 y 14%); con cetonas contribuyendo 10-11 %. En 2020, el bajo PMFO se debió a la aparición del SARS-COV2 y sus repercusiones puesto que las actividades antropogénicas se redujeron y así mismo, la disminución de concentración de COVs. Así pues, claramente la mayor diferencia observada entre ambos años es la mucho mayor contribución de PMFO de aldehídos.

Las contribuciones al PMFO de Castellón 2020 y 2021 (56% hidrocarburos, 19% aldehídos, 16% terpenos, 9% cetonas, y 1% ácidos carboxílicos + ésteres 2%; y 52, 29, 16, 2 y 1%, respectivamente) presentan valores similares a los determinados en Castilla y León 2020 (54, 25, 12, 9 y 1%), mientras que están empobrecidas en aldehídos respecto a las obtenidas en Barcelona-Vic 2019 (51, 36, 8, 2 y 4). Sin embargo, las contribuciones son dispares a las de la cuenca de Madrid 2021 (71, 17, 10, 2 y 1%) y Guadalquivir 2019 y 2021 (76, 13, 7, 2 y 2%, y 73, 18, 7, 2 y 1%, respectivamente).

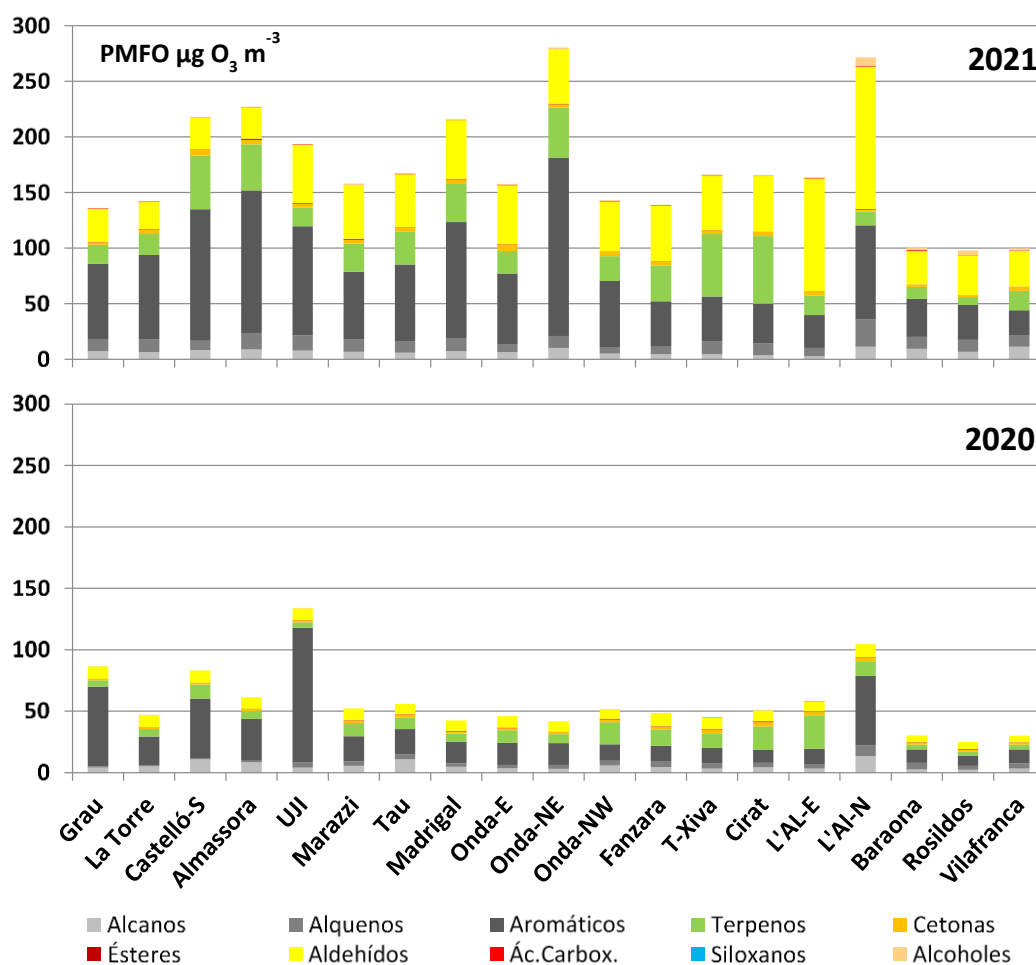


Figura 59. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados obtenidos para los mismos emplazamientos en julio de 2020 y 2021 en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En 2020 en el sector de Castellón sur, entre la playa del Grau y UJI, la contribución de PMFO de los hidrocarburos 72%, la de terpenos entre 7% y la de los aldehídos 15%. Sin embargo, en la zona entre Marazzi y Onda-NE, la contribución al PMFO de los hidrocarburos se mantuvo en 51% y la de terpenos y aldehídos en 19 y 20%, respectivamente, y en el sector rural, 40% los hidrocarburos, 21% la de terpenos y aldehídos en 24%. Esta reducción de hidrocarburos y aumento de aldehídos es debido a la disminución de la concentración de los primeros. En 2021, se observa un incremento del 38% en el PMFO en toda la zona estudiada y, especialmente, en Onda-NE.

Como muestra la Tabla 24, en 2021 los 10 COVS con mayor contribución al PMFO fueron: tolueno ( $19 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), formaldehído (17), o-xileno (16),  $\alpha$ -pineno (14), etilbenceno (13), acetaldehído (11), octeno (9), canfeno (8), m,p-xileno (7) y butanal (7). En 2019 estos fueron: tolueno ( $11 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), canfeno (5), o-xileno (3), octeno (3), etilbenceno (3), 2,2-dimetilbutano (3), m,p-xileno (3), m-cimeno (3),  $\beta$ -pineno (2), 1,2,4-trimetilbenceno (2). Así pues, en 2021, la diferenciación mayor es en mayor contribución de xileno, etilbenceno y octeno probablemente debido a una mayor influencia de emisiones de procesos específicos de la

petroquímica, 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 O<sub>3</sub> en 2021 respecto a 2020 que hayan oxidado más intensamente los COVs primarios. Como se ha comentado anteriormente, los elevados niveles de hepteno y octeno estas campañas parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son extremadamente reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.

El hecho de que en 2021 los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O<sub>3</sub> fueran una relativa amplia variedad de aromáticos, como tolueno, etilbenceno y o-xileno, presentes en los derivados del petróleo, con alta probabilidad se atribuye la contribución al complejo petroquímico, mientras que el formaldehído proviene sobretodo de reacciones secundarias de ozonólisis de COVs primarios, y también probablemente de la industria cerámica pues es usado como producto de base solvente para la decoración digital. Existe 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.

### VII.3. ANÁLISIS DE O<sub>3</sub> Y NO<sub>2</sub> JULIO 2020 Y 2021

#### VII.3.1. CAMPAÑA JULIO 2020

La Tabla 25 muestra la numeración, código, tiempo de exposición y las medidas obtenidas por los dosímetros, así como el error relativo. Los resultados son en general satisfactorios, con promedios de error relativo de  $\pm 6\%$  en NO<sub>2</sub> y  $\pm 10\%$  en O<sub>3</sub>.

La Figura 60 muestra las comparaciones entre las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> obtenidas con los dosímetros y con las estaciones de calidad del aire (durante el periodo de muestreo), para obtener las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y poder así corregir los valores obtenidos en todos los dosímetros. De esta manera, se pueden aproximar los valores de concentración obtenidos mediante dosimetría que se podrían obtener con equipos de referencia (estaciones de calidad del aire). Los resultados ya corregidos se muestran en las columnas de la derecha de la Tabla 25.

Aparte de los datos de las cinco estaciones de calidad del aire propuestas inicialmente para la comparación entre ambos métodos de medición, se han añadido los datos de otras dos estaciones, suficientemente cercanas a los dosímetros, para incrementar el número de puntos de comparación y mejorar el análisis. Concretamente, se han añadido los datos de las dos estaciones sombreadas en la Figura 60 (inferior) (Castellón-Grau y Torre Endomenech), cercanas a los dosímetros 1 y 18.

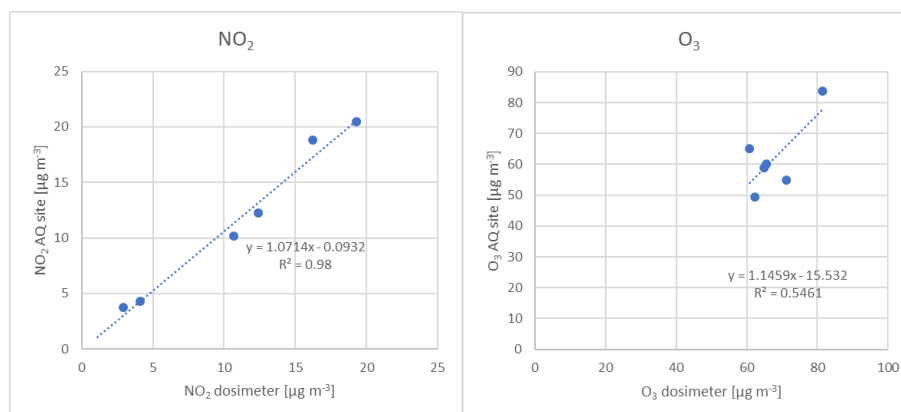
La Figura 60 (superior), muestra los resultados de la comparación entre ambos métodos de medición con una buena correlación para los dosímetros de NO<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.98$ , con pendiente de regresión de 1.07 y una constante de tan solo 0.1) y una correlación moderada para los dosímetros de O<sub>3</sub> ( $R^2 = 0.54$ , con pendiente de regresión de 1.14 y constante de -15.5). Para el



cálculo de la correlación y la recta de regresión de NO<sub>2</sub>, se han obviado los datos de Vilafranca, con una diferencia de hasta un orden de magnitud entre las mediciones obtenidas por ambos métodos (marcados con asterisco en la Figura 60 Figura, inferior)

**Tabla 24. Resultados de las mediciones de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> realizadas con los dosímetros. Para cada localización, se muestra, el código numérico, nombre, los instantes de puesta y retirada, el tiempo total de exposición, los resultados promedio de las mediciones con el error relativo y los valores corregidos con la metodología expuesta unas líneas más abajo. Las filas sombreadas muestran los dosímetros utilizados para la comparación con las mediciones realizadas en estaciones de calidad del aire para la posterior corrección de los datos muestreados mediante rectas de regresión.**

localiz. number dosim.	Name	start date	local time	finish date	local time	total time (s)	measured NO <sub>2</sub> avg. (μg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)	measured O <sub>3</sub> avg. (μg m <sup>-3</sup> )	Error rel. (±)	NO <sub>2</sub> corrected (μg m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> corrected (μg m <sup>-3</sup> )
1	Platja del Grau	14/07/2020	11:58	24/07/2020	12:20	865320	10.7	-	65.5	23%	11.4	59.6
2	Platja La Torre	14/07/2020	13:44	24/07/2020	10:58	854040	12.7	8%	55.3	10%	13.5	47.8
3	Castelló sud	14/07/2020	12:45	24/07/2020	11:38	859980	16.2	4%	62.3	3%	17.3	55.8
4	Almassora	14/07/2020	13:10	24/07/2020	11:20	857400	19.3	1%	74.0	3%	20.6	69.3
5	Uni Jaume I	14/07/2020	13:08	24/07/2020	11:50	859320	15.0	3%	-	-	16.0	-
6	Marazzi ceràmica	14/07/2020	12:27	24/07/2020	10:22	856500	10.8	1%	77.6	11%	11.5	73.4
7	Tau/Grespania	14/07/2020	11:07	24/07/2020	10:06	860340	14.0	13%	60.4	15%	14.9	53.6
8	Urb. Madrigal	14/07/2020	10:05	24/07/2020	11:50	870300	12.3	15%	69.1	13%	13.1	63.6
9	Onda est	14/07/2020	10:30	24/07/2020	12:10	870000	8.5	4%	73.4	4%	9.0	68.5
10	Onda nord-est	14/07/2020	12:00	24/07/2020	12:40	866400	6.1	2%	78.9	5%	6.4	74.9
11	Onda nord-oest	14/07/2020	12:30	24/07/2020	13:10	866400	6.2	2%	78.8	21%	6.5	74.7
12	Fanzara	14/07/2020	12:55	24/07/2020	13:30	866100	4.5	8%	69.9	7%	4.7	64.5
13	Torre-xiva	14/07/2020	13:20	24/07/2020	13:57	866220	3.8	16%	76.6	20%	3.9	72.3
14	Cirat	14/07/2020	13:45	24/07/2020	14:22	866220	2.9	1%	64.8	8%	3.0	58.7
15	Alcora est	14/07/2020	11:22	24/07/2020	9:41	857940	7.9	7%	55.8	6%	8.3	48.4
16	Alcora nord	14/07/2020	10:37	24/07/2020	9:10	858780	12.4	1%	60.8	23%	13.2	54.1
17	La Barona	14/07/2020	11:32	24/07/2020	10:55	861780	4.7	0%	62.8	4%	5.0	56.5
18	Els Rosildos	14/07/2020	12:06	24/07/2020	10:28	858120	4.2	1%	71.1	4%	4.4	65.9
19	Vilafranca	14/07/2020	13:11	24/07/2020	9:11	849600	1.1	13%	81.5	1%	1.1	77.8



AQ station	code AQ station	type AQ station	localiz. number dosim.	NO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) AQ station	O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) AQ station	NO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) dosim.	O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) dosim.
Castelló-Ermita	ES1428A	SUI	3	18.8	49.5	16.2	62.3
Almassora C.P. Ochando	ES1877A	UI	4	20.5	-	19.3	74.0
Cirat	ES1689A	RF	14	3.8	59.0	2.9	64.8
Alcora	ES1685A	UI	16	12.3	65.0	12.4	60.8
Vilafranca	ES1435A	SF	19	11*	83.7	1.1*	81.5
Castelló-Grau	ES1445a	SUI	1	10.2	60.1	10.7	65.5
Torre Endomenech	ES1690a	RF	18	4.3	54.8	4.1	71.1

**Figura 60. Superior: Resultado de la comparación entre medidas realizadas con dosímetros replicados y medidas realizadas en estaciones de calidad del aire (método de referencia) y rectas de regresión para obtener las ecuaciones de calibración de las medidas obtenidas con los dosímetros. Inferior: Mediciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> mediante dosímetros y estaciones de calidad del aire. Las tres primeras columnas muestran las características básicas de las estaciones utilizadas para la comparación y la cuarta columna muestra el código numérico de localización de los dosímetros correspondientes.**

La variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros corregidas mediante las ecuaciones de regresión, se muestra en la Figura 61. Para complementar las medidas obtenidas con dosimetría, se han añadido en la figura los datos de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> medidos en las estaciones de calidad del aire de la región con un mínimo del 60% de disponibilidad dentro del periodo de muestreo (14 al 24/07/2020), además de las observaciones de NO<sub>2</sub> obtenidas mediante TROPOMI-ESA en el mismo periodo (Figura 61a). Se muestra la misma escala de concentraciones para las medidas realizadas con dosimetría y con estaciones de calidad del aire.

Se observa una concordancia generalizada entre las medidas realizadas por dosimetría y las de estaciones de calidad del aire (Figura 61a). Además, tanto la dosimetría pasiva, como los datos de satélite TROPOMI-ESA para el periodo de la campaña muestran muy claramente altos niveles en las zonas urbanas de Castellón y las industriales de L'Alcora-Onda y Vila-real, y además un transporte preferente del NO<sub>2</sub> y los COVs por la cuenca WNW-ESE (hacia Cirat), respecto a la N-S (Vilafranca), que se ratifica también por la mayor concentración de COVs antropogénicos en la primera.

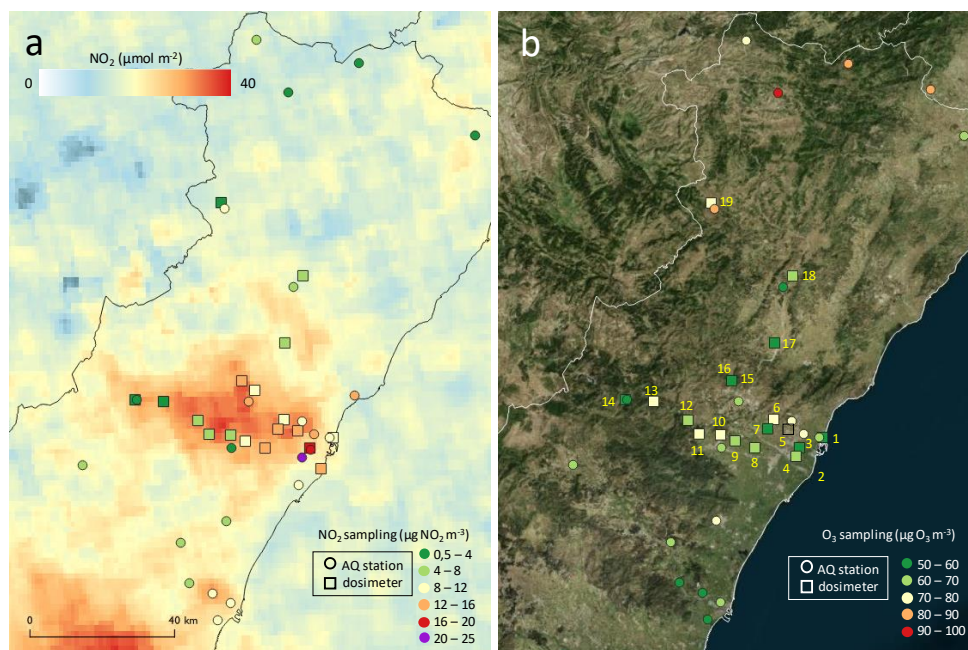


Figura 61. Variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de NO<sub>2</sub> (a) y O<sub>3</sub> (b) durante el muestreo (14/07/2020 al 24/07/2020). En la figura izquierda se han añadido las observaciones de TROPOMI-ESA de NO<sub>2</sub> troposférico para complementar la información de NO<sub>2</sub>. 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 de los dosímetros, donde el dosímetro representado por un cuadrado transparente indica la localización (5) en la que no disponemos de medidas de O<sub>3</sub>.

En cuanto al O<sub>3</sub>, se observan valores más altos hacia el norte (Vilafranca) y en Onda. Cabe resaltar que estos niveles medios de quince días para O<sub>3</sub> no solo están influenciados por los máximos diurnos sino por los máximos nocturnos registrados en emplazamientos de montaña como Vilafranca, en donde por la noche al registrarse bajos niveles de NO la titración del O<sub>3</sub> no reduce sus niveles y por tanto se mantienen mucho más altos y elevan las medias de los quince días.

### VII.3.2. CAMPAÑA JULIO 2021

En 2020 la concentración de COVs totales alcanzó niveles 3 veces inferiores a los de 2021, con un decrecimiento de la proporción de alcanos y un incremento de aldehídos en la última, indicando un mayor envejecimiento u oxidación de los contaminantes. En el periodo de julio de la campaña 2020 las condiciones meteorológicas se caracterizaron por una ligeramente mayor temperatura, 25.4 (22.1-28.9 °C) como temperatura media para las estaciones de calidad del aire de la zona en 2020, y 24.1 (20.4-28.8 °C) en 2021, respecto al periodo de julio de la campaña 2021. Así mismo se evidenció una menor humedad relativa, 47 (36-66) % en 2020 y 66 (56-72) % en 2021, una mayor radiación solar, 328 (294-369) W m<sup>-2</sup> medios diarios en 2020 y 304 (298-314) W m<sup>-2</sup> en 2021 y mayores niveles de NO<sub>x</sub>, 22 (5-68) µg m<sup>-3</sup> en 2020 y 13 (6-28) µg m<sup>-3</sup> en 2021, y mayores niveles de O<sub>3</sub>, 75 (38-105) µg m<sup>-3</sup> en 2020 y 61 (47-78) µg m<sup>-3</sup> en 2021.

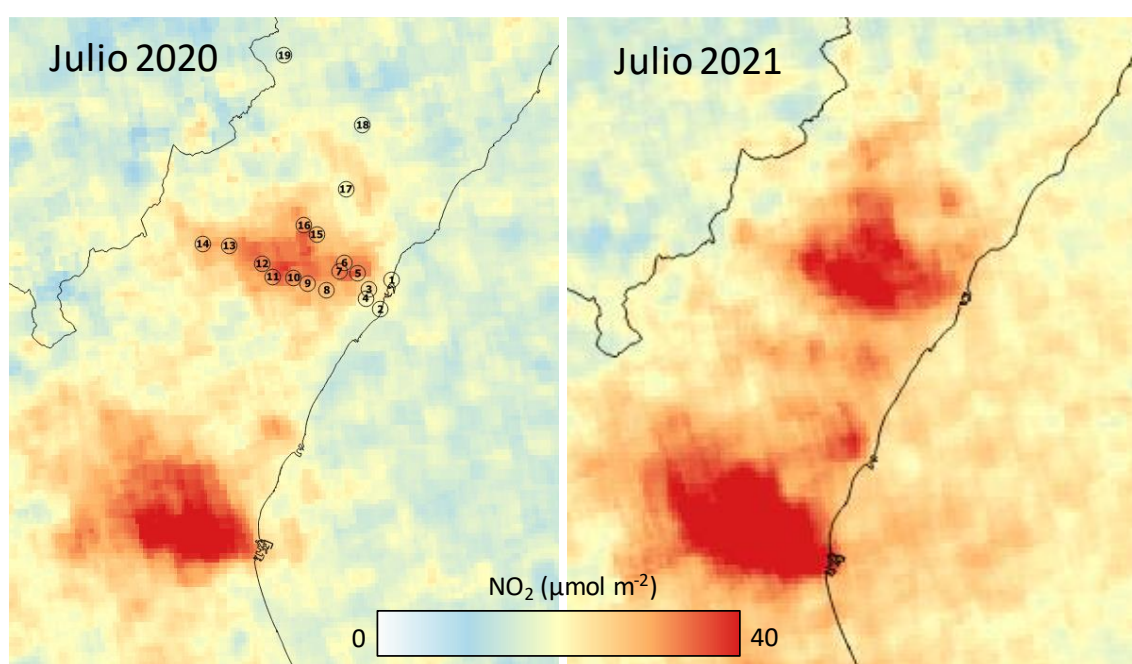


Figura 62. Variabilidad espacial de NO<sub>2</sub> de fondo regional TROPOMI-ESA durante las campañas de julio de 2020 y 2021.

Contrariamente a lo que muestran los niveles de NO<sub>x</sub> en las estaciones de calidad del aire, y al igual que para los COVs, los niveles de fondo regional de NO<sub>2</sub> TROPOMI muestran unos valores marcadamente más bajos en julio de 2020 comparados con julio 2021 (Figura 62). Así mismo, los niveles de BTEX medidos en Almassora UM medidos por la red de calidad del aire mostraron niveles enriquecidos en 2021 respecto a 2020 por un factor de 2.1-2.8. Así pues, los niveles de COVs medidos en las campañas con dosímetros pasivos en 2021, y los niveles de NO<sub>2</sub> de fondo regional fueron muy superiores a los de 2020, sin embargo, los niveles de O<sub>3</sub> fueron claramente inferiores en 2021. Ello se puede deber a que las condiciones meteorológicas de 2020 (mayor temperatura y radiación solar y menor humedad relativa) fueron favorables a la mayor formación de O<sub>3</sub> y menor consumo (humedad más baja). Además, en 2020 los aportes externos de O<sub>3</sub> a la cuenca pudieron ser también mayores que en 2021. Sin embargo, también podría ser que al igual que ocurre para NO<sub>2</sub> de fondo TROPOMI (muy superiores en 2021) y NO<sub>2</sub> estaciones de calidad del aire (muy superiores en 2020), el O<sub>3</sub> de fondo pudiera haber sido superior en 2021.



#### VII.4. RELACIÓN DE NIVELES DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS CON O<sub>3</sub> EN EMPLAZAMIENTOS URBANOS Y DE INDUSTRIA CERÁMICA

Del 13 al 24 de julio de 2020 se instalaron equipos de medida de partículas ultrafinas (UFP), *black carbon* (BC) y O<sub>3</sub> en la terraza superior del edificio del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) en el campus de la UJI y en la terraza exterior de una casa particular en el centro de L'Alcora, con el fin de evaluar la relación entre los niveles de UFP con el tráfico rodado, la industria cerámica y los episodios de O<sub>3</sub>.

Como se muestra en la Figura 63 el periodo analizado se caracterizó por altos niveles de contaminación local del 15 al 16/07/2020 y del 22 al 24/07/2020, mientras que el fin de semana 18-19/07/2020 y el lunes 20/07/2020, los niveles se redujeron drásticamente. Así mismo la Figura 64 muestra que, en 17, 18 y 21/07/2020 los niveles de O<sub>3</sub> no sobrepasaron 120 µg m<sup>-3</sup>, mientras que el 23 y 24/07/2020, algunas estaciones sobrepasaron los 140 µg m<sup>-3</sup>.

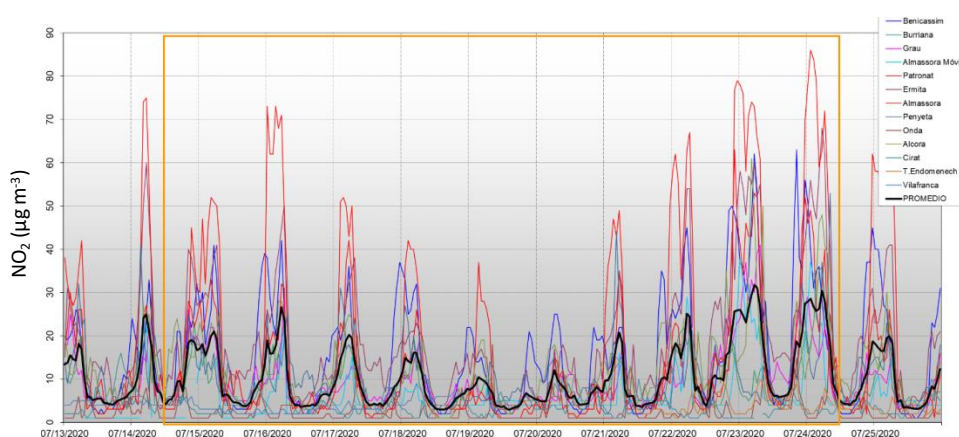


Figura 63. Series temporales de los niveles de concentración horaria de NO<sub>2</sub> registrados en las distintas estaciones de la RVVCCA durante el periodo de muestreos dosimétricos.

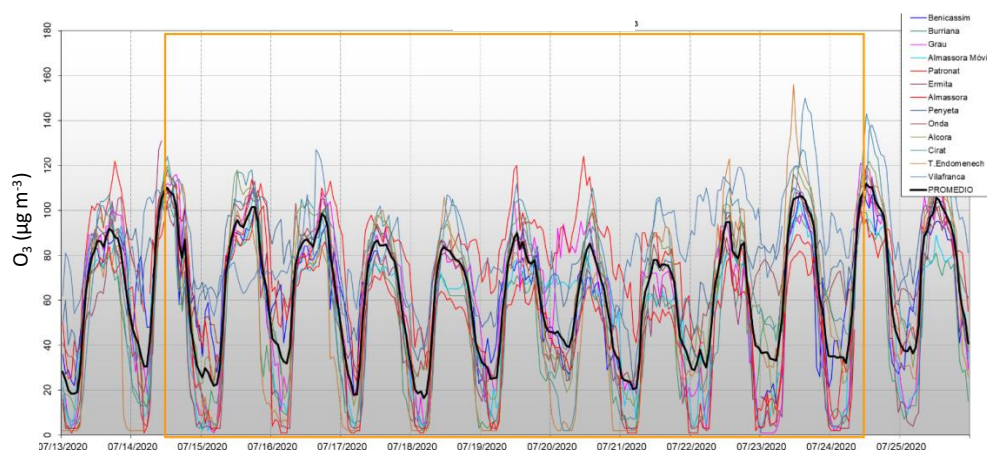


Figura 64. Series temporales de los niveles de concentración horaria de O<sub>3</sub> registrados en las distintas estaciones de la RVVCCA durante el periodo de muestreos dosimétricos.

Los niveles medios de UFP en la UIJI-ITC alcanzaron  $10788 \text{ \# cm}^{-3}$ , con un diámetro medio de  $50 \text{ nm}$ , y una superficie de  $35 \text{ \mu m}^2 \text{ cm}^{-3}$ . Así mismo, los niveles de BC alcanzaron  $0.7 \text{ \mu g m}^{-3}$ . Estos niveles de BC y UFP pueden considerarse como moderados, dado que los niveles medios anuales de fondo urbano para muchas ciudades alcanzan  $9000\text{-}16000 \text{ \# cm}^{-3}$  (Cassee et al., 2019, Tobías et al., 2018) y  $1.0 \text{ a } 1.5 \text{ \mu g m}^{-3}$  (Tobías et al., 2018), respectivamente. En L'Alcora los niveles de UFP incrementaron marcadamente respecto a ITC, con medias de concentración de  $17659 \text{ \# cm}^{-3}$  con diámetro medio más fino ( $42 \text{ nm}$ ), y ligeramente en BC,  $0.8 \text{ \mu g m}^{-3}$ . Este incremento de UFP y no de BC indica que el marcado incremento de las primeras no es causado por el tráfico rodado.

Las Figuras 65, 66 y 67 muestran las series temporales horarias de niveles de UFP, BC, O<sub>3</sub>, la ratio UFP/BC y diámetro medio de UFP para L'Alcora y UIJI-ITC, así como los parámetros meteorológicos registrados en una estación del Grau, cercana a la zona portuaria.

#### VII.4.1. L'ALCORA (URBANA CERÁMICA)

Los resultados muestran que en L'Alcora se registraron cinco episodios (marcados con círculos rojos en la Figura 65) muy intensos de UFP los días 14, 15, 16, 21 y 23/07/2020, con valores horarios máximos de entre  $55000 \text{ y } 80000 \text{ \# cm}^{-3}$ , y otros de menor intensidad los días 18, 19 y 22 (alcanzando sobre  $30000\text{-}40000 \text{ \# cm}^{-3}$ , y marcados con círculos verdes en la misma figura). Estos episodios se interpretan como episodios de nucleación de partículas dado que coinciden con horas de máxima insolación sobre las 14 h local (12 h solar), con niveles de BC muy bajos y con tamaños de partícula medios de entre  $15 \text{ y } 30 \text{ nm}$  (Brines et al., 2015, Rivas et al., 2020). La nucleación consiste en la generación de partículas nuevas a partir de gases, generalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pero a veces en combinación con NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, algunos halógenos, aminas y COVs (Kulmala et al., 2013; Ehn et al., 2014; Lee et al., 2019; Ciurau et al., 2021, entre otros muchos). Los episodios de nucleación se dan cuando los niveles de PM son relativamente bajos dado que altos niveles de PM suponen altas superficies accesibles para que se produzca condensación de los gases precursores sobre las partículas en vez de nuclear nuevas partículas (Kulmala et al., 2013). Así, la Figura 67 muestra que dichos picos de UFP se registran con niveles de PM<sub>10</sub> muy bajos, apoyando que son picos de nucleación. Estos episodios de nucleación se suelen dar incluso con niveles muy bajos de SO<sub>2</sub> que se oxida a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y causa nucleación, especialmente en presencia de COVs que ayudan a generar los clústeres de iones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NH<sub>3</sub> que crean las nuevas partículas. Los hornos cerámicos pueden ser una fuente de SO<sub>2</sub> importante en la zona. La Figura 67 no muestra relación directa entre SO<sub>2</sub> y picos de nucleación en L'Alcora, ya que el pico mayor de nucleación se produce con SO<sub>2</sub> de fondo. No obstante niveles de fondo de SO<sub>2</sub> (inferiores a  $3 \text{ \mu g m}^{-3}$ ) son capaces de dar episodios de nucleación, según la bibliografía (Kulmala et al., 2004 y 2013). Solamente los días 17 y 20/07/2020 (viernes y lunes) no presentan episodios de nucleación. Según la Figura 66, del 17 al 20/07/2020 los niveles de humedad relativa a mediodía son más elevados que el resto de los días (especialmente el día 20/07/2020). Así pues, coincide que los días con menor humedad relativa registran los mayores picos de nucleación. Esta anti-correlación entre nucleación y humedad es ampliamente reconocida por la literatura al respecto (Kulmala et al., 2004, 2013, Hamed et al., 2011). No parece haber relación de los episodios de UFP con la radiación solar, ni con los niveles de PM que de alcanzar valores más altos podrían haber reducido la nucleación. Los episodios más agudos de UFP se dan siempre con los niveles más elevados de O<sub>3</sub> del día, pero ocurren en días con diferentes niveles de O<sub>3</sub>, dado que de los cinco episodios de nucleación más intensos cuatro coinciden con los 4 días de O<sub>3</sub> más elevado

en la cuenca, pero el del 21/07/2020 (el más intenso) se produce con niveles relativamente bajos de O<sub>3</sub> con respecto a otros días. Los niveles elevados de O<sub>3</sub> podrían contribuir a oxidar COVs y SO<sub>2</sub> y favorecer la nucleación, pero sus concentraciones son elevadas en todo el periodo de estudio, así que deben ser otras causas las que controlan la nucleación en la zona.

Los picos marcados con círculos negros en las Figura 65 y 66 corresponden a picos simultáneos de UFP y BC, con máximos sobre las 7-9 and 20-21 h local, y en muchos casos coincidiendo con picos de PM<sub>10</sub> que son claramente producidos por emisiones del tráfico rodado, presentando un tamaño de partícula de entre 38 y 50 nm, típicamente asociados a esta fuente (Brines et al., 2015). Estos episodios registran máximos horarios de UFP de 20000-30000 # cm<sup>-3</sup>, y se registran la mayor parte de los días, excepto el fin de semana (18 y 19/07/2020).

Finalmente, entre las 22 y 6 h local se registran unos picos de UFP de intensidades similares a las del tráfico (ver Figura 65 y 66), pero sin ir acompañados en la mayoría de los casos de incrementos de BC. Estos picos nocturnos-madrugada pueden ser debidos a la disminución de la velocidad del viento y de la altura de la capa de mezcla. Con el sector industrial (hornos cerámicos y fritas) aun operando por la noche y condiciones dispersivamente pobres se produce acumulación de UFP en el periodo nocturno, en el cual, al haber un tráfico muy reducido, los niveles de BC se mantienen bajos. A primera hora de la mañana, con la radiación solar provocando un crecimiento de la capa de mezcla e incremento de intensidad de vientos, se dispersa progresivamente dicha acumulación.

La Figura 67 muestra el ciclo diurno medio del 14 al 24/07/2021 donde se observan claramente los tres tipos de episodios de UFP, el de la nucleación con máximos niveles de UFP sobre las 13 h local, debidos a la nucleación, con tamaños de partícula máximos de 30 nm, bajos niveles de PM<sub>10</sub>, viento intenso y alta radiación solar, seguidos en intensidad por los del tráfico rodado a las horas típicas de máxima emisión de esta fuente, baja velocidad de viento máximos de niveles de PM<sub>10</sub>, tamaño de partícula de 45 nm, y finalmente por los nocturnos-madrugada con bajo BC, PM<sub>10</sub> y baja velocidad de viento. Los resultados muestran que los procesos que impactan los niveles de PM<sub>10</sub> y UFP son muy diferentes para los niveles altos de UFP y los nocturnos, y que solo coinciden en impacto en los episodios de tráfico. Así como que los picos intensos que hacen incrementar mucho los niveles medios de UFP en L'Alcora se deben a nucleación, que se dan con niveles muy bajos de PM<sub>10</sub> y con humedad muy reducida, y que no se deben a episodios de contaminación generados por la industria cerámica.

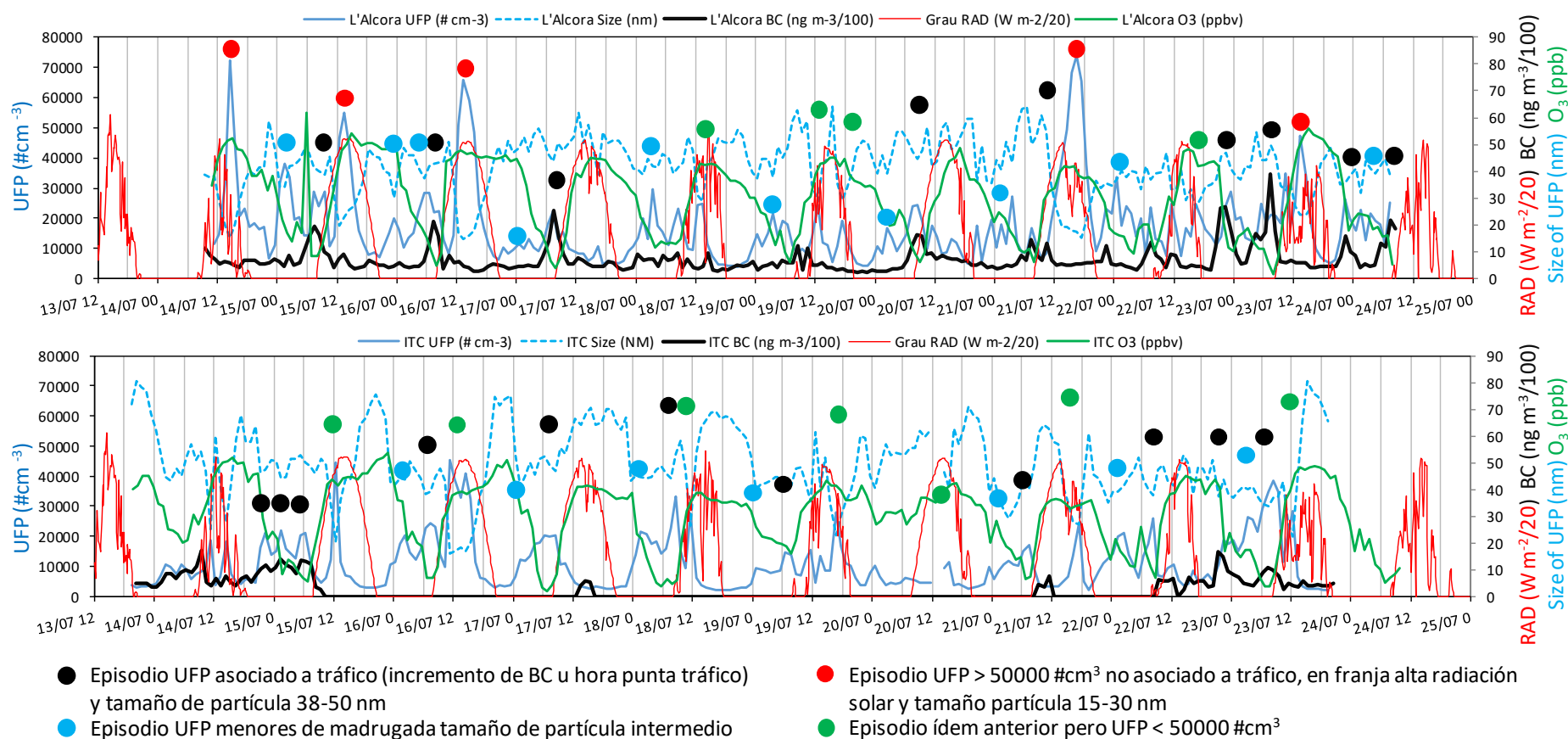


Figura 65. Series temporales de los niveles de concentración horaria de UFP, tamaño de partícula, BC y O<sub>3</sub> registrados en los emplazamientos de medida de L'Alcora (superior) y ITC (inferior), y de radiación solar en la estación meteorológica del Grau. Los puntos de colores hacen referencia a la clasificación de los episodios de UFP distinguidos.



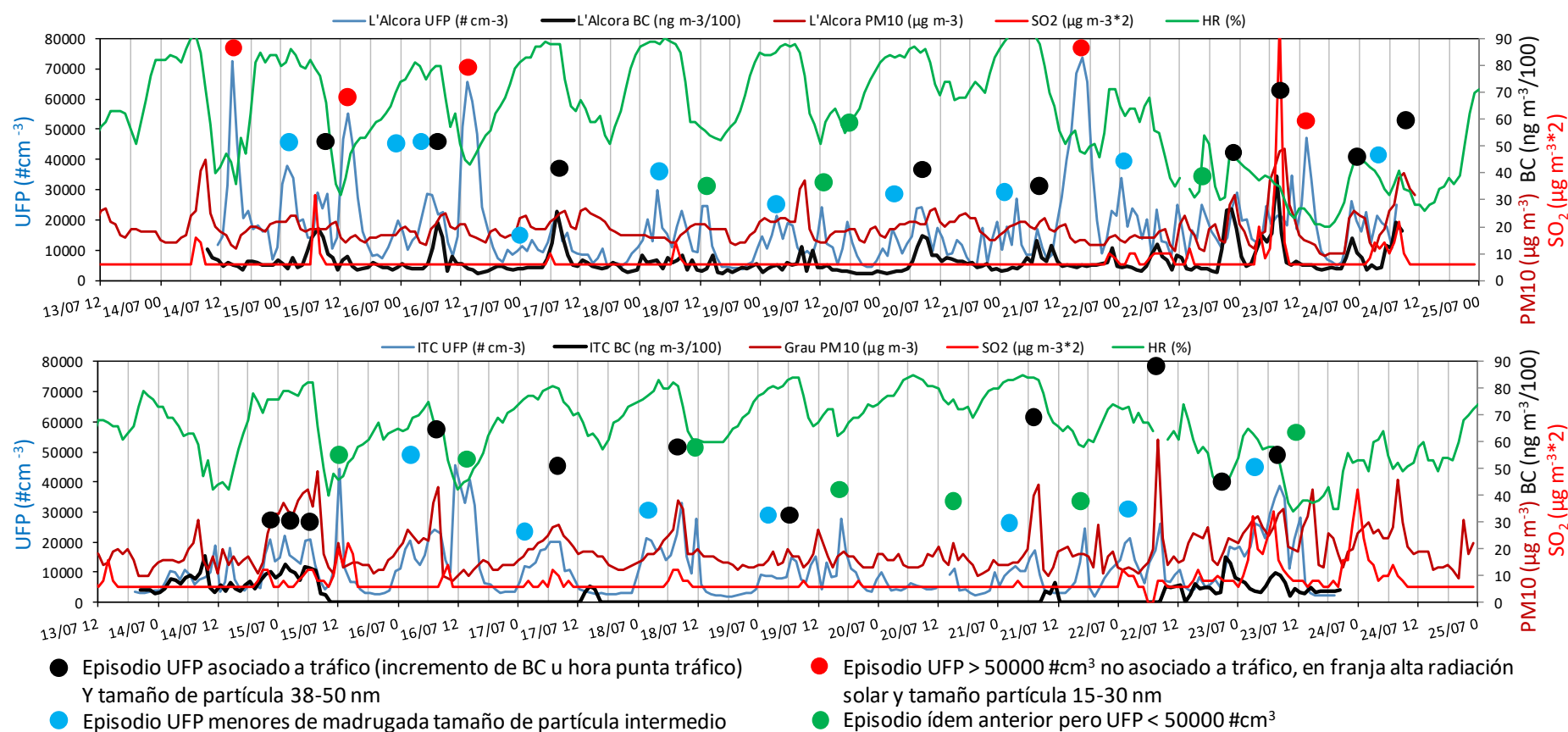


Figura 66. Series temporales de los niveles de concentración horaria de UFP, BC y SO<sub>2</sub> registrados en los emplazamientos de medida de L'Alcora (superior) y UII-ITC (inferior), y de PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en las estaciones de calidad del aire de L'Alcora (superior) y del Grau (PM<sub>10</sub>) y Patronato (SO<sub>2</sub>) (inferior). Los puntos de colores hacen referencia a la clasificación de los episodios de UFP distinguidos.

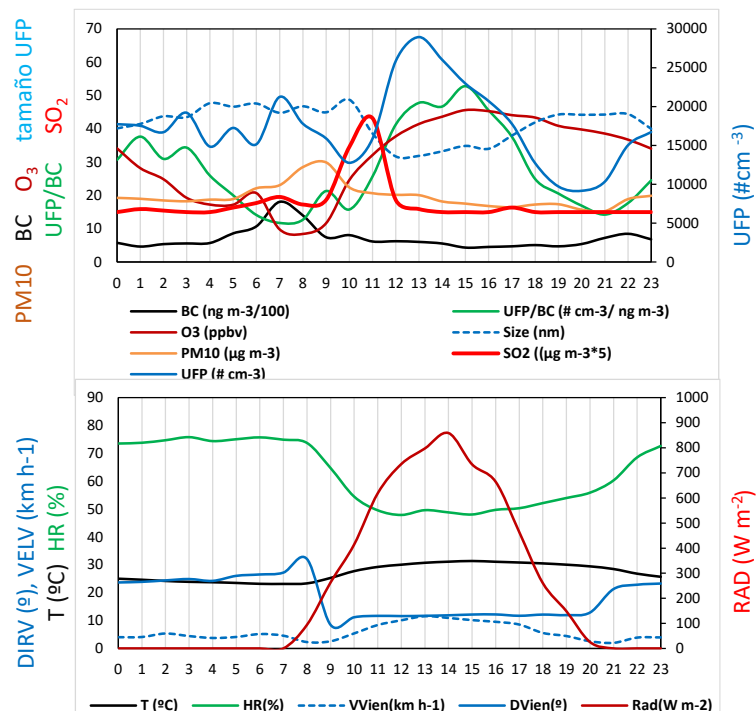


Figura 67. Valores medios horarios para el 13-24/07/2020 de niveles de concentración de UFP, tamaño de partícula, BC, ratio UFP/BC y O<sub>3</sub> registrados en el emplazamiento de medida de L'Alcora, y de PM10 y SO<sub>2</sub> en la estación de calidad del aire de la ciudad de L'Alcora. Inferior: Ídem valores medios temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento de la estación de Onda, y radiación solar registrados en la estación del Grau.

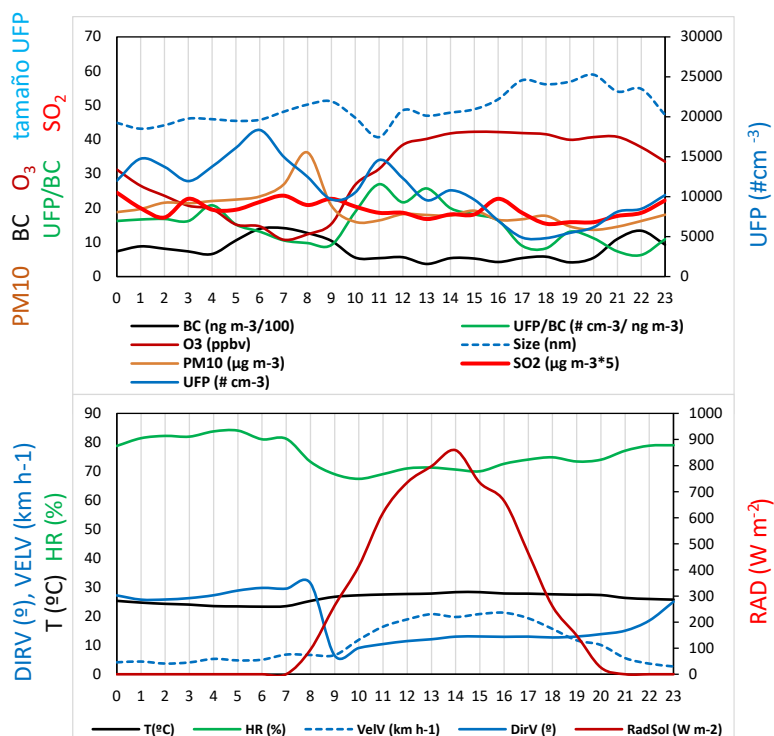


Figura 68. Superior: Valores medios horarios para el 13-24/07/2020 de niveles de concentración de UFP, tamaño de partícula, BC, ratio UFP/BC y O<sub>3</sub> registrados en el emplazamiento de medida de la UJI-ITC, de PM10 en la estación de calidad del aire del Grau y SO<sub>2</sub> de la de Patronat en la ciudad de Castelló. Inferior: Ídem valores medios temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento de la estación de Patronat, y radiación solar registrados en la estación del Grau.

#### VII.4.2. ÁREA URBANA DE CASTELLÓN (UJI-ITC)

Como se ha dicho anteriormente, los niveles medios de UFP fueron bastante inferiores a los de L'Alcora, como lo son por tanto la intensidad de los episodios de UFP. Así, cuatro de los cinco episodios intensos de nucleación registrados en L'Alcora (círculos rojos) en las Figuras 65 y 66 se registran en UJI-ITC simultáneamente, pero con menor intensidad (círculos verdes en las mismas figuras) y duración. Muchos de los episodios de nucleación se han descrito afectando a escala regional (grande), y estos a veces se reducen en intensidad, duración y ocurrencia en el interior de ciudades debido a que la mayor carga de PM finaliza o reduce la nucleación en favor de la condensación en partículas pre-existentes. Por tanto, la menor incidencia de la nucleación en la ciudad de Castellón puede deberse a ello (no existen estaciones de medida de PM<sub>10</sub> en tiempo real dentro de la ciudad y por tanto no hemos podido confirmarlo), pero también a que las emisiones de SO<sub>2</sub> de la zona cerámica favorecen la nucleación y a una mayor humedad relativa en Castellón (Figuras 68). Estas dos últimas causas parecen más probables, en especial la humedad, pues se ha descrito ampliamente la mayor frecuencia e intensidad de la nucleación de UFP en ambientes secos respecto a húmedos (Kulmala et al., 2004). Ello se debe principalmente a que i) con altas humedades relativas se produce coagulación rápida de partículas < 3nm), ii) el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gaseoso solo puede existir libremente, y por tanto nuclear, a humedades por encima del 60%, y iii) a elevadas humedades se reduce la concentración del oxidante ion hidroxilo (OH) (Hamed et al., 2011). En Castellón la humedad relativa durante la máxima insolación se reduce solamente hasta el 58%, mientras que en la zona de L'Alcora-Onda al 48%.

#### VII.4.3. CONCLUSIONES SOBRE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS EN CASTELLÓN

- Los niveles de UFP en L'Alcora son relativamente elevados si los comparamos con las medias anuales de ciudades españolas. No es así en Castelló, donde son relativamente bajos.
- Estos niveles elevados se deben a intensos episodios de nucleación (formación de nuevas partículas) a partir de gases precursores (bajas concentraciones de SO<sub>2</sub> probablemente) en condiciones de alta radiación solar, alto O<sub>3</sub>, viento intenso, bajos niveles de PM<sub>10</sub> y BC, y muy baja humedad a mediodía. Estos episodios no están relacionados por episodios de contaminación industrial o urbana.
- Los episodios de nucleación parecen tener carácter regional, ya que son simultáneos en ITC y L'Alcora, aunque en el primer emplazamiento son mucho menos intensos.
- Probablemente los niveles inferiores de UFP en Castellón respecto a L'Alcora se deban a la mayor sequedad de la segunda y quizás a niveles de fondo de precursores ligeramente más elevados.
- Los niveles de PM<sub>10</sub> y UFP se comportan de manera inversa, produciéndose los máximos de UFP cuando los niveles de PM<sub>10</sub> son más bajos, solamente coincidiendo en picos de UFP muy inferiores en horas punta de tráfico.
- Sería interesante realizar medidas similares en épocas con bajo O<sub>3</sub> y con O<sub>3</sub> intermedio para evaluar su influencia en la generación de UFP.

## VIII. RESULTADOS: CAMPAÑA DE LA CUENCA DE MADRID JULIO 2021

### VIII.1. ANÁLISIS DE COVs JULIO 2021

Como se describe en la metodología se realizó un muestreo (de 16 días) y análisis de HCOVs y OCOVs del 28 junio al 14 julio de 2021 en 13 emplazamientos la cuenca de Madrid (Figura 69). La Tabla 26 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 45 COVs con mayor concentración) y la Tabla 27 los resultados completos para cada sector distinguido y COV analizado. Para la descripción de los resultados distinguimos MAD-TRAF, estación de tráfico de Madrid Escuelas Aguirre; MAD-MET, media de estaciones del área metropolitana de Madrid (Ensanche de Vallecas, El Pardo, Alarcón, Aravaca y Azuqueca de H.); URB-REC1, media de ciudades receptoras de O<sub>3</sub> de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB-REC-2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); REG-REC1, estación de fondo regional receptora del O<sub>3</sub> de Madrid en el sector SW (S. Pablo de los M.), REG-REC2, ídem del sector NE (El Atazar). El grupo de ubicaciones metropolitanas se ha distinguido por estar dentro de una zona con concentraciones de NO<sub>2</sub> de fondo troposférico TROPOMI-ESA elevadas, por encima de 40  $\mu\text{mol m}^{-2}$  (ver sección de NO<sub>2</sub>-TROPOMI más adelante).

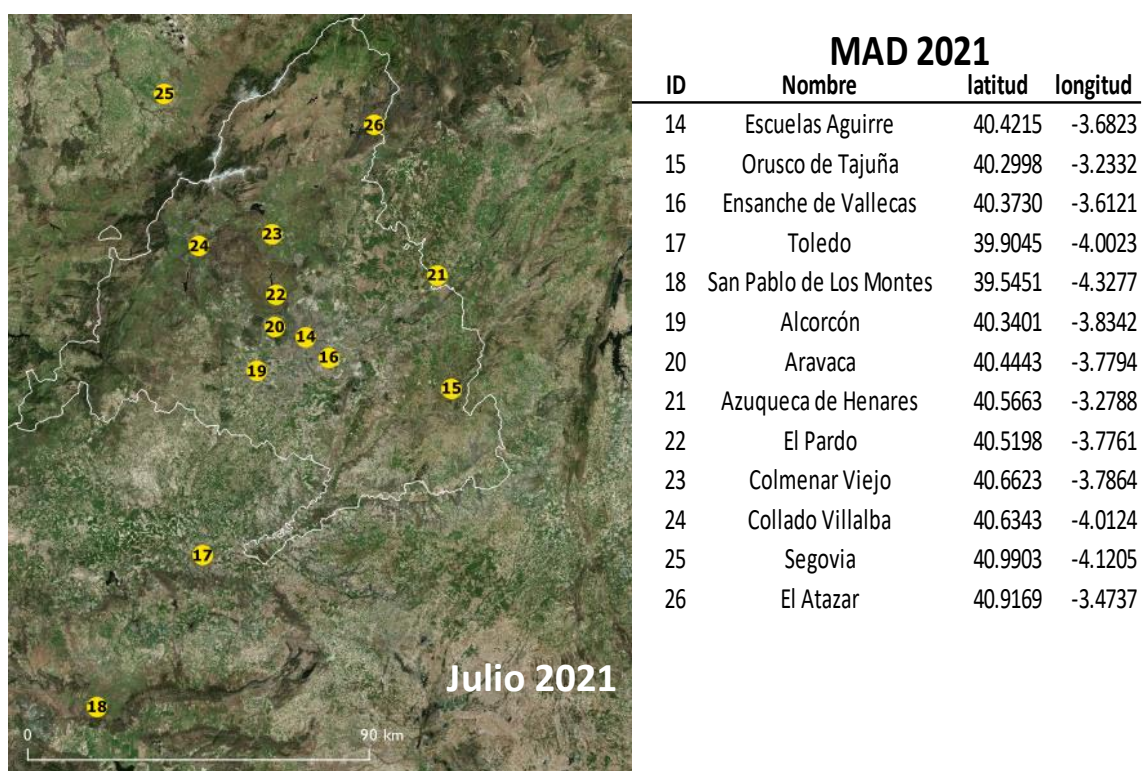


Figura 69. Detalles de la localización de puntos de medida de COVs en la campaña Madrid, julio 2021.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 63  $\mu\text{g m}^{-3}$ , con un claro gradiente: 114, 68, 52, 48, 43, y 66  $\mu\text{g m}^{-3}$  para MAD-TRAF, MAD-MET, URB-REC1, URB-REC2, REG-REC1 y REG-REC2, respectivamente. El marcado incremento de la concentración de COVs en El Atazar (REG-REC-2) respecto a San P. de los Montes y las ubicaciones urbanas, se debe al aumento de COVs biogénicos, como luego se expone. Exceptuando este efecto, hay un claro incremento del tráfico al fondo urbano metropolitano y fondo urbano extra-metropolitano a fondo regional. En estudios realizados en el mes de julio en

el Guadalquivir-2019, y 2021, Barcelona-Vic-2019 y Castellón-Interior-2021 y 2020 y Castilla y León-2020, las concentraciones medias de COVs totales alcanzaron 157, 59, 52, 48, 21 y 17  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Así pues, los niveles de COVs de Madrid-2021 pueden considerarse relativamente elevados, y próximos a los de Barcelona-Vic-2019, Guadalquivir 2021 y Castellón-Interior 2021. Los niveles de COVs de la estación MAD-TRAF, de 114  $\mu\text{g m}^{-3}$  son inferiores a los 182  $\mu\text{g m}^{-3}$  registrados en el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva en julio de 2021. Los niveles de fondo urbano (44-53  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) son más similares a las concentraciones de entre 40 y 63  $\mu\text{g m}^{-3}$  en entornos urbanos de fondo de Castellón, Barcelona, y Sevilla, y superiores a los de Valladolid, Porto y Ávila (17-38  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y sector industrial cerámico (20-35  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

La Tabla 26 lista los COVs presentes en concentraciones superiores a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$  ordenados por la concentración promedio en todas las localizaciones, indicando el potencial origen según datos de la campaña Madrid julio 2021. Los 10 COVs con mayor concentración media de todos los emplazamientos de la campaña en julio de 2021 fueron: tolueno, etilbenceno, xileno, octeno, acetona,  $\alpha$ -pineno, acetaldehído, formaldehído, dodecano, y propilbenceno, es decir 4 aromáticos, 1 alqueno, 1 cetona, 1 alcano, 1 terpenoide biogénico, y 2 aldehídos. La Tabla 27, muestra que en la estación de tráfico del centro de Madrid éstos fueron: tolueno, etilbenceno, xileno, acetona, dodecano, propilbenceno, octeno,  $\alpha$ -pineno, tetradecano y 4-etiltolueno, es decir 5 aromáticos, 2 alcanos, 1 alqueno, 1 cetona y 1 terpenoide biogénico.

La Figura 70 muestra que la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio en la campaña de julio 2021 estaban dominados por hidrocarburos antrópicos (67% de la media de COVs totales, especialmente por los hidrocarburos aromáticos 47%, seguidos de 12% alcanos y 8% alquenos) aldehídos (11%), terpenos (10%), cetonas (8%), siloxanos (2%) y ésteres y ácidos carboxílicos (1% en cada caso). La Figura 70 (inferior) y Tabla 27 muestran que, durante julio 2021, en el emplazamiento de tráfico de Madrid los niveles de COVs fueron 68% superiores a los del fondo urbano de su área metropolitana debido sobre todo por un incremento de aromáticos del 100% respecto a dicho fondo. Así mismo, el emplazamiento de tráfico y en el fondo urbano de Madrid, se caracterizan por concentraciones de aromáticos superiores, representando el 53 y 42% de los COVs, respectivamente, frente al 27-41% del resto de emplazamientos.

Es de destacar también la diferente composición de los COVs de los dos emplazamientos de fondo regional, con una concentración de terpenoides biogénicos muy superior en El Atazar respecto a S. Pablo de los Montes (29% frente a 8%) y de aldehídos (18% frente a 13%). En el primer caso se debe a las mayores emisiones de COVs biogénicos de los bosques del sector NE frente a los del SW, y en el segundo, probablemente, a la mayor oxidación de COVs primarios (antrópicos y biogénicos) en el NE debido a los mayores niveles de O<sub>3</sub>.

Tabla 25. COVs con una concentración promedio superior a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ordenados por la concentración media para la campaña Madrid 2021. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

Co	Compuesto	Fórmula	Grupo	Origen	$\mu\text{g m}^{-3}$ MAD2021
1	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Aromático	A	9.7
2	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	9.3
3	o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	6.2
4	Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Alqueno	A	3.9
5	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Cetona	A/B	2.9
6	$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	2.7
7	Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Aldehído	A/B	2.4
8	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Aldehído	A/B	2.1
9	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alcano	A	2.0
10	Propilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	1.8
11	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Alcano	B	1.7
12	Camfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	1.6
13	Valerolactona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cetona	B	1.3
14	Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	A/B	1.2
15	4-Etiltolueno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	1.1
16	Hexametildiclotrisiloxa	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Siloxano	A	1.1
17	Limoneno	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcano	A	1.0
18	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Alcano	A	1.0
19	Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Alcano	A	0.9
20	Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Éster	A/B	0.8
21	Sabinaketona	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Cetona	A/B	0.7
22	Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alqueno	B	0.6
23	m-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromático	B	0.5
24	Tetracloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Halogenado	A	0.4
25	Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcano	A	0.4
26	Ácido propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido	A	0.4
27	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	Aldehído	A/B	0.4
28	Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcano	A	0.4
29	1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.4
30	$\beta$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	0.3
31	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alcano	A	0.3
32	Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Cetona	A/B	0.2
33	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromático	A	0.2
34	Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Cíclico	A	0.2
35	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Aldehído	A/B	0.2
36	Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aldehído	A/B	0.2
37	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Aromático	A	0.2
38	Isobutanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	A/B	0.2
39	Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.1
40	1,3,5-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.1
41	Ácido Benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido	A/B	0.1
42	Benzilalcohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Alcohol	A	0.1
43	2-Metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hidrocarburo	A	0.1
44	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Aldehído	A/B	0.1
45	Glicolaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Aldehído	A/B	0.1

Tabla 26. COVs con una concentración promedio superior a 0.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para diferentes tipos de emplazamiento para la campaña Madrid 2021, ordenados por la concentración obtenida para el emplazamiento de tráfico (TRAF). También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos). TRAF, estación de tráfico de Madrid Escuelas Aguirre; MET, media de estaciones del área metropolitana de Madrid (Ensanche de Vallecas, El Pardo, Alarcón, Aravaca y Azuqueca de H.); URB1, media de ciudades receptoras de O<sub>3</sub> de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); REG1, estación de fondo regional receptora del O<sub>3</sub> de Madrid en el sector SW (S. Pablo de los M.), REG2, ídem del sector NE (El Atazar).

Co	Compuesto	Fórmula	Grupo	Origen	Concentración, $\mu\text{g m}^{-3}$					
					TRA	MET	URB1	URB	REG	REG2-
1	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Aromático	A	32.4	12.3	5.2	4.8	4.1	3.2
2	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	15.6	10.3	8.2	7.9	6.5	6.6
3	o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	12.3	7.0	5.3	4.8	4.1	4.1
4	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Cetona	A/B	4.2	2.9	3.0	2.3	3.2	1.9
5	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alcano	A	3.8	2.1	1.9	1.6	1.7	1.7
6	Propilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	3.3	2.0	1.5	1.3	1.1	1.7
7	Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Alqueno	A	3.1	4.0	3.7	4.4	3.9	4.7
8	$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	3.0	2.7	2.4	2.5	1.7	5.3
9	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Alcano	A	2.8	1.1	1.1	0.5	0.3	0.5
10	4-Etiltolueno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	2.6	1.2	0.9	0.8	0.6	0.7
11	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Aldehído	A/B	2.4	2.0	2.1	2.1	2.2	2.4
12	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Alcano	B	2.4	1.9	1.4	1.5	1.4	1.3
13	Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Aldehído	A/B	2.3	2.4	2.7	2.4	1.8	2.9
14	Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Alqueno	B	2.0	0.7	0.2	0.3	0.2	0.3
15	Butilacetato	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Éster	A/B	1.9	1.2	0.3	0.3	0.2	0.2
16	Tetracloroetileno	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Halogenado	A	1.5	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1
17	Hexametildiclotrisilox	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Siloxano	A	1.5	1.1	1.0	0.9	0.8	1.0
18	Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcano	A	1.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
19	Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Alcano	A	1.3	1.0	0.8	0.7	0.7	1.0
20	Sabinaketona	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Cetona	A/B	1.2	0.7	0.5	0.5	0.5	1.0
21	Camfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	1.2	1.3	1.2	1.5	0.9	5.0
22	1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	1.2	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3
23	Valerolactona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cetona	B	1.2	1.4	1.3	1.2	1.2	1.3
24	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alcano	A	1.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
25	Limoneno	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcano	A	0.9	1.1	0.6	0.6	0.4	3.4
26	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromático	A	0.7	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
27	Metilciclohexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Cíclico	A	0.6	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1
28	Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Aldehído	A/B	0.6	1.0	1.4	1.0	0.7	2.6
29	Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Alcano	A	0.6	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3
30	Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
31	1,3,5-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
32	Ácido propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido	A	0.3	0.3	0.4	0.6	0.6	0.4
33	2-Metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hidrocarbu	A	0.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
34	Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Cetona	A/B	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
35	$\beta$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Terpeno	B	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	1.6
36	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Aromático	A	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
37	m-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromático	B	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	3.9
38	Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromático	A	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1
39	Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromático	A	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
40	Glutaraldehído	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Aldehído	A	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
41	2,2-Dimetilbutano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Alcano	A	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
42	Ácido Benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido	A/B	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
43	1-Metoxi-2-propil	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Éster	A	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
44	Benzonitrilo	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	Nitrogenad	A	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1
45	Benzilalcohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Alcohol	A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
46	n-Propilacetato	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Éster	A	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1



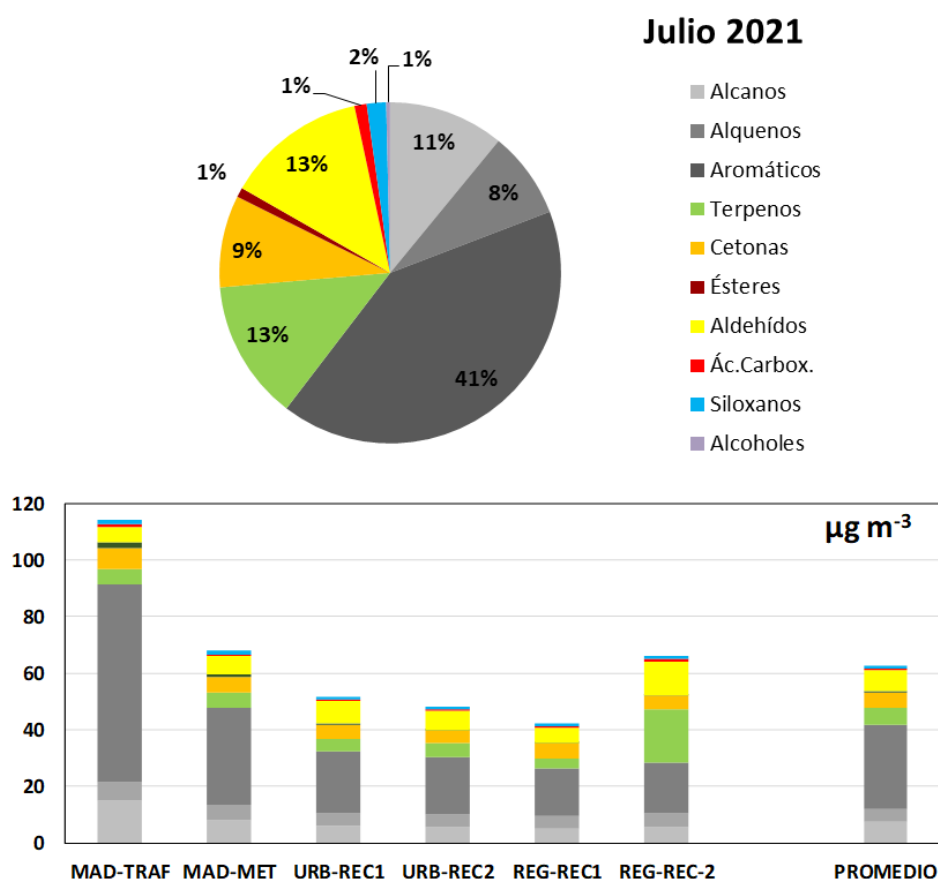


Figura 70. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresada como porcentaje (superior) y  $\mu\text{g m}^{-3}$  (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando todos los emplazamientos donde se muestrearon COVs en la campaña de la cuenca de Madrid en julio 2021. MAD-TRAF, estación de tráfico de Madrid Escuelas Aguirre; MAD-MET, media de estaciones del área metropolitana de Madrid (Ensanche de Vallecas, El Pardo, Alarcón, Aravaca y Azuqueca de H.); URB-REC1, media de ciudades receptoras de O<sub>3</sub> de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB-REC-2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); REG-REC1, estación de fondo regional receptora del O<sub>3</sub> de Madrid en el sector SW (S. Pablo de los M.), REG-REC2, ídem del sector NE (El Atazar).

El perfil composicional de COVs de la cuenca de Madrid en julio 2021 (67% hidrocarburos antrópicos, dominados por los aromáticos 47%, 10% terpenoides y 23% OCOVs) es similar al obtenido para Guadalquivir 2021 (67% hidrocarburos, dominados por aromáticos 41%, 6% terpenoides y 27% OCOVs). Sin embargo, es marcadamente diferente de los obtenidos para Castilla y León julio 2020 (51% hidrocarburos dominados por aromáticos 26% y alcanos 22%, 8% terpenos y 41% OCOVs), Castellón-Interior 2021 (52% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 31%, 14% terpenos, 34% OCOVs) y Guadalquivir 2019 (78% hidrocarburos antrópicos, 6% terpenoides y 16% OCOVs) con un probable elevado impacto de emisiones petroquímicas de alcanos y alquenos; y de Barcelona-Vic julio de 2019 (50% hidrocarburos, 44% OCOVs, y 6% terpenos), con una elevada oxidación de COVs (producción de OCOVs secundarios) debido a niveles muy elevados de O<sub>3</sub>.

Los resultados del cálculo del PMFO muestran que el PMFO total obtenido (Figura 71 y Tabla 28) es muy alto, alcanzando 254  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media, con valores de hasta 460  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en el emplazamiento de tráfico, y el resto entre 168 (S. Pablo de los M.) y 300-305 (Ensanche de V.-El Pardo)  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Cabe destacar el alto PMFO de El Atazar (278  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) debido a los elevados

OCOVs y terpenoides biogénicos. Así, al igual que para las concentraciones de COVs, el PMFO muestra un gradiente muy fuerte desde el tráfico de Madrid, al fondo urbano del mismo y fondo regional, aunque en el caso de El Atazar, por las razones expuestas, el PMFO es similar al de fondo urbano metropolitano.

Estos valores de PMFO de Madrid en julio de 2021 ( $254 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) caben ser calificados como de muy altos si los compramos con los obtenidos para Castellón-Interior 2020 ( $65 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y CyL ( $53 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y Barcelona-Vic ( $162 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) en las campañas de julio de 2019 y 2020; inferiores o similares a los obtenidos en Guadalquivir en julio de 2019 y 2021 ( $438$  y  $209 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

La Figura 71 muestra que, como media para todos los emplazamientos, el 71% del PMFO viene generado por los hidrocarburos antrópicos (con claro dominio de los aromáticos, 61%, seguidos de alquenos, 7% y alcanos, 3%), 17% de aldehídos, 10% de terpenos y 2% de cetonas. En emplazamientos de tráfico y fondo urbano de Madrid el 85 y 75% del PMFO se genera por hidrocarburos (77 y 67% aromáticos), con tan solo 13 y 14 % por aldehídos y 8 y 9% por terpenoides. En El Atazar el origen del alto PMFO calculado es muy diferente al resto, con tan solo 35% generado por aromáticos (43% hidrocarburos), pero 31% por terpenos y 24% por aldehídos. Estas contribuciones son muy diferentes a las de S. Pablo de los M. (69% hidrocarburos, 57% aromáticos, 8% terpenos y 20% aldehídos).

Las contribuciones al PMFO de Madrid en julio 2021 (71% hidrocarburos, 17% de aldehídos, 10% de terpenos y 2% de cetonas) son similares a Guadalquivir 2021 (73, 18, 7, y 2%, respectivamente) y algo superiores en hidrocarburos respecto a Castellón-Interior 2020 (56, 19, 16, 9) y Castilla y León 2020 (54, 25, 12 y 9%), y especialmente a las de Barcelona-Vic 2019, con mayor peso de aldehídos (51, 36, 8, 2%). A su vez son ligeramente inferiores en hidrocarburos (alcanos y alquenos) a las de Guadalquivir 2019 (76, 13, 7, 2%) cuando las emisiones de la petroquímica de Huelva tuvieron un impacto probablemente relevante en los perfiles de COVs. Merece destacar que en El Atazar el perfil de PMFO (43, 24, 31, 2%) es marcadamente diferente (por enriquecimiento en terpenoides) al resto de los emplazamientos estudiados.

**Como muestra la Tabla 28 en 2021 los 10 COVS con mayor contribución al PMFO medio de la cuenca de Madrid fueron: etilbenceno ( $57 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), xileno (45), tolueno (39), formaldehído (15), acetaldehído (15), octeno (14),  $\alpha$ -pineno (11), butanal (7), camfeno (6) y 4-etiltolueno (5). Es decir,  $156 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  del PMFO se aporta por 4 compuestos aromáticos específicos, y derivados probablemente de las emisiones del tráfico rodado. Al igual que en la campaña de Guadalquivir, los elevados niveles de hepteno y octeno esta campaña parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son**

extremadamanete reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.

Tabla 27. Potenciales Máximos de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) obtenidos al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity), en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. PMFO en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Compuesto		PMFO $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$							
		Media	TRAF	MET	URB1	URB2	REG1	REG2	
1	Etilbenceno	56.9	95.3	63.3	50.5	48.1	40.0	40.6	
2	o-Xileno	44.6	88.3	50.1	37.9	34.4	29.8	29.2	
3	Tolueno	39.0	130.1	49.5	20.7	19.2	16.4	12.7	
4	Formaldehído	15.0	17.1	14.1	14.8	14.9	15.8	17.4	
5	Acetaldehído	14.7	13.7	14.3	16.2	14.4	11.1	17.5	
6	Octeno	13.6	10.8	13.7	12.7	15.1	13.5	16.1	
7	$\alpha$ -pineno	11.0	11.9	10.9	9.7	9.9	7.0	21.1	
8	Butanal	6.7	3.4	6.0	8.0	5.8	4.1	14.6	
9	Camfeno	6.3	4.9	5.2	4.7	6.2	3.7	20.1	
10	4-Etiltolueno	4.7	11.3	5.2	3.8	3.3	2.7	3.1	
11	Limoneno	4.1	3.6	4.6	2.4	2.3	1.6	13.7	
12	Propilbenceno	3.8	7.0	4.3	3.1	2.8	2.4	3.7	
13	m-Cimeno	3.1	1.5	1.6	1.2	1.2	0.8	24.3	
14	1,2,4-Trimetilbenceno	2.8	9.5	2.9	1.9	1.1	1.4	2.6	
15	Sabinaketona	2.7	5.0	2.7	2.0	2.2	2.0	4.2	
16	Hepteno	2.4	8.3	3.1	1.0	1.1	1.0	1.1	
17	Dodecano	1.6	3.0	1.6	1.5	1.2	1.4	1.3	
18	Decano	1.6	2.2	1.8	1.3	1.4	1.3	1.2	
19	Trimetilbenceno isomero_1	1.3	4.3	1.4	1.0	0.6	0.7	1.1	
20	Heptanal	1.3	0.0	1.1	1.7	1.1	0.5	3.3	
21	1,3,5-Trimetilbenceno	1.2	4.0	1.3	0.9	0.6	0.6	1.2	
22	$\beta$ -Pineno	1.2	1.1	0.8	1.0	0.7	0.7	5.4	
23	Propanal	1.2	0.4	1.0	1.5	0.9	0.7	2.9	
24	Acetona	1.0	1.4	1.0	1.0	0.8	1.1	0.7	
25	Nonano	0.9	1.4	1.0	0.8	0.8	0.8	1.0	
26	Hexanal	0.9	0.0	0.6	1.3	0.7	0.3	2.3	
27	Butilacetato	0.8	1.9	1.2	0.3	0.3	0.2	0.2	
28	Isobutanal	0.8	0.2	0.7	0.9	0.6	0.4	1.5	
29	Tetradecano	0.8	2.1	0.8	0.8	0.4	0.2	0.3	
30	Trimetilbenceno isomero_2	0.6	2.0	0.6	0.5	0.3	0.3	0.7	
31	Hexano	0.6	2.3	0.7	0.2	0.2	0.2	0.1	
32	Ácido propanoico	0.5	0.5	0.4	0.5	0.7	0.7	0.6	
33	Benzilalcohol	0.5	0.5	0.5	0.6	0.3	0.6	0.4	
34	Heptano	0.5	1.5	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	
35	Glicolaldehído	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5.7	
36	Octano	0.4	0.7	0.5	0.3	0.4	0.4	0.3	
37	Metacroleína	0.4	0.0	0.4	0.5	0.7	0.5	0.2	
38	Metilciclohexano	0.4	1.2	0.5	0.2	0.3	0.1	0.3	
39	Pentanal	0.3	0.0	0.2	0.4	0.3	0.2	1.1	
40	Nonanal	0.3	0.0	0.1	0.8	0.2	0.1	0.2	
41	Tetracloroetileno	0.3	1.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	
42	Indano	0.2	0.7	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	
43	Isovaleraldehído	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.5	
44	2-Metilpentano	0.2	0.6	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	
45	Benceno	0.2	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	
46	Acroleína	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	
47	3-Buten-2-ona /Metil vinil cetona	0.2	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	
48	Crotonaldehído	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	
49	o-Cimeno	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	
50	Undecano	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	

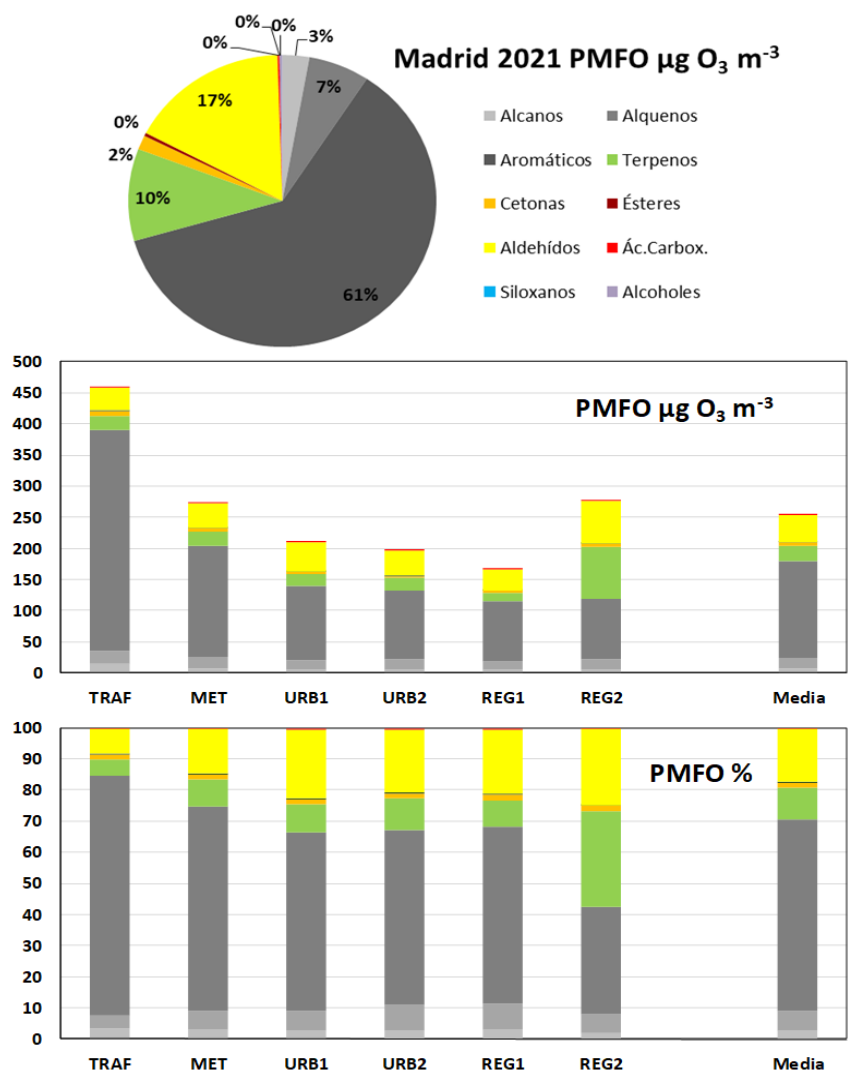
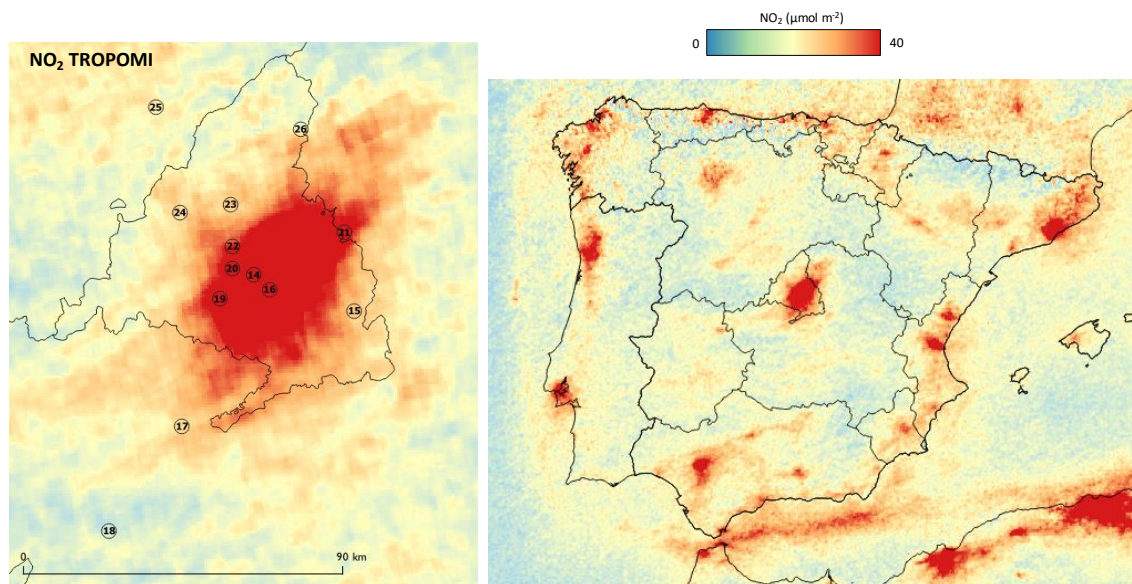


Figura 71. Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O<sub>3</sub> potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para la campaña de Madrid julio de 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O<sub>3</sub> en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . TRAF, estación de tráfico de Madrid Escuelas Aguirre; MET, media de estaciones del área metropolitana de Madrid (Ensanche de Vallecas, El Pardo, Alarcón, Aravaca y Azuqueca de H.); URB1, media de ciudades receptoras de O<sub>3</sub> de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); REG1, estación de fondo regional receptora del O<sub>3</sub> de Madrid en el sector SW (S. Pablo de los M.), REG2, ídem del sector NE (El Atazar).

## VIII.2. NO<sub>2</sub> DE FONDO TROPOSFÉRICO JULIO 2021

Como muestra la Figura 72, la cuenca de Madrid presenta una amplia zona >2700 km<sup>2</sup> con concentraciones de NO<sub>2</sub> de fondo troposférico muy elevadas (superiores a 40  $\mu\text{mol m}^{-2}$  y máximos hasta 90  $\mu\text{mol m}^{-2}$  en la zona urbana), durante la campaña julio 2021, según las mediciones satélite TROPOMI-ESA, cubriendo no tan solo el término municipal de la ciudad de Madrid, sino extendiéndose a zonas metropolitanas de los sectores NE, E, SE y S. Ello contribuye sin duda alguna a generar episodios de O<sub>3</sub>. Se observan también zonas hacia el NE, y SW (hacia

El Atazar y S. Pablo de los Montes) con concentraciones relativamente elevadas de NO<sub>2</sub> debido a las emisiones del transporte por superficie, pero también al transporte de la pluma en esas dos direcciones predominantes durante el día y la noche. Se observa también una banda de relativamente alto NO<sub>2</sub>, al NW, hacia Collado Villalba, conectando la cuenca con Castilla y León.



*Figura 72. Variabilidad espacial de los 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.*



## IX. RESULTADOS: COMPARATIVA DE LAS SIETE CAMPAÑAS JULIO 2019, 2020, 2021

### IX.1. NIVELES DE COVs

En esta sección comparamos los resultados de las siete campañas realizadas: Valle del Guadalquivir (GU) julio de 2019 y 2021 y Barcelona-Vic (BCN-PV) julio 2019, Portugal-Castilla y León (PO-CyL) julio de 2020, Castellón-Interior (CS-I) julio de 2020 y 2021, y Madrid (MAD) julio de 2021. Mediante el uso de dosímetros de COVs y análisis de 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 HVOCS y 59 OVOCs. Los COVs m,p-xileno y estireno se descartaron en la campaña de GU21, MAD21 y PO-CyL20 por problemas de contaminación de muestras.

Las Tablas 29 y 30 muestran las concentraciones medias de los COVs por los sectores divididos en cada campaña según criterios de similitud de ambientes atmosféricos y expuestos en la Figura 73.

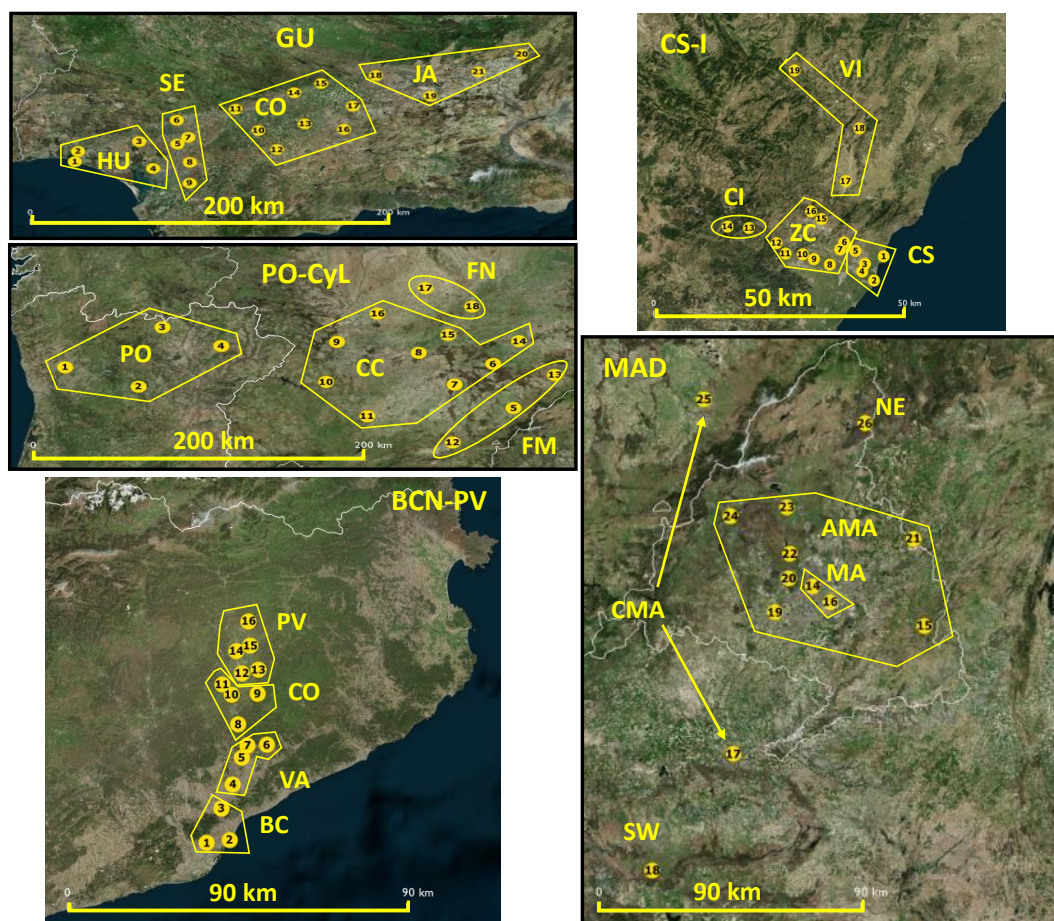


Figura 73. Sectores distinguidos en cada campaña según criterios de similitud de ambientes atmosféricos. Los códigos se utilizan en las tablas y figuras siguientes.

#### IX.1.1. NIVELES DE COVs TOTALES

Como se muestra en las Tablas 29 y 30, los niveles de COVs más elevados se registraron con una gran diferencia en GU19 con  $157 \mu\text{g m}^{-3}$ , siendo Sevilla y alrededores (SE) el sector con mayores concentraciones ( $218 \mu\text{g m}^{-3}$ ), y el sector de Jaén (JA) el que presenta una muy marcada menor concentración ( $34 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Se han de destacar unas concentraciones de COVs homogéneamente distribuidas entre HU-SE-CO, y un descenso de casi un orden de magnitud a partir de Monturque hasta el final del sector de JA, en donde el relieve es escarpado y facilita la inyección de masas de aire transportadas desde HU-SE-CO en altura, formando una clara barrera atmosférica. A pesar de estas altas concentraciones, se destaca una relativamente baja contribución de terpenos (especialmente entre Córdoba y Jaén). Ello se debe probablemente a que la vegetación dominante son plantaciones de olivos, los cuales tienen emisiones muy bajas de COVs en comparación con otras especies (Baratella et al., 2015). En GU21 las concentraciones de COVs totales se redujeron a 1/3 respecto a GU19, alcanzando una media de  $59 \mu\text{g m}^{-3}$ , siendo el sector de HU el que presenta concentraciones ligeramente superiores ( $77 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (Tablas 29 y 30). El resto de sectores registraron niveles similares entre 45 y  $66 \mu\text{g m}^{-3}$ . Así pues, no se observa una variación con tendencias definidas a lo largo del valle. Estos niveles contrastan marcadamente con los de GU19 y no se observó una clara gradación a disminuir los COVs totales a partir de Monturque como se evidenció en 2019.

En la campaña de BCN-PV19, los niveles medios de COVs totales de  $52 \mu\text{g m}^{-3}$ , con una gradación de la costa al interior, registrando máximos de  $68 \mu\text{g m}^{-3}$  en la ciudad de BCN,  $62 \mu\text{g m}^{-3}$  en las comarcas del Vallés (Granollers-Sabadell), y niveles inferiores en el valle del Congost y la Plana de Vic ( $44$  y  $42 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (Tablas 29 y 30).

En la campaña de MAD21 los niveles medios de COVs alcanzaron  $63 \mu\text{g m}^{-3}$ , con una gradación desde la ciudad de MAD ( $88 \mu\text{g m}^{-3}$ ) hasta ciudades del AMA ( $58 \mu\text{g m}^{-3}$ ), Segovia y Toledo ( $48 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y fondo regional del SW ( $43 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (Tablas 32 y 35). Cabe resaltar los elevados niveles de fondo regional del NE ( $66 \mu\text{g m}^{-3}$ ), que como se describirá posteriormente se deben a altos niveles de terpenos biogénicos y aldehídos.

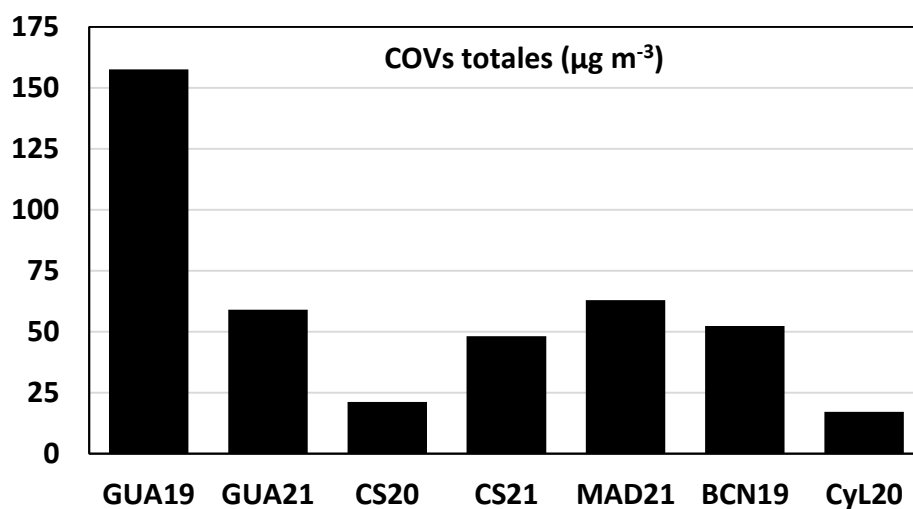
En la campaña de CS-I20 los niveles de COVs totales fueron relativamente bajos, con  $21 \mu\text{g m}^{-3}$  como media de COVs totales, siendo el sector urbano y petroquímico (CS) el que registró una media superior ( $27 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y los sectores interiores rurales (VI y CI) los que registraron los niveles inferiores ( $12$  y  $19 \mu\text{g m}^{-3}$ , incrementando en el segundo caso por unos niveles superiores de terpenos biogénicos) (Tabla 29). En CS-I21 las concentraciones de COVs totales incrementaron por un factor de 2.5 respecto a CS-I20, alcanzando  $48 \mu\text{g m}^{-3}$ , y siguiendo diferenciándose siendo los sectores CS y ZC ( $51$  y  $53 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente), de los sectores rurales del SW y N (CI y VI, con  $46$  y  $31 \mu\text{g m}^{-3}$ , con niveles superiores del primero debido otra vez a los mayores niveles de terpenos biogénicos) (Tabla 29).

En PO-CyL20 la concentración media de COVs totales fue la más baja de las siete campañas, alcanzando  $17 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tablas 30). Los niveles fueron ligeramente superiores en el sector portugués, influenciado por Porto ( $24 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y homogéneos en el resto de los sectores ( $15$ - $16 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Así pues, los niveles de COVs totales fueron similares en las campañas de MAD21, GU21, BCN-PV19, y CS-I21 ( $63$ ,  $59$ ,  $52$  y  $48 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente), muy superiores en GU19 ( $157 \mu\text{g m}^{-3}$ ),



muy inferiores en PO-CyL20 y CS-I20 (17 y 21  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) (Figura 74). Exceptuando GU19, los niveles más elevados se registraron en el complejo petroquímico de HU, con 182  $\mu\text{g m}^{-3}$ , seguido de la estación de tráfico de MAD, con 114  $\mu\text{g m}^{-3}$ , y de diferentes sectores industriales 60-82  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que en el fondo regional los niveles fueron extraordinariamente variables dependiendo de los entornos (desde 12-13  $\mu\text{g m}^{-3}$  en CS-I20, hasta 66  $\mu\text{g m}^{-3}$  en el NE de MAD21).



*Figura 74. Comparación de los niveles medios de COVs registrados en las siete campañas.*

Tabla 28. Niveles medios de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. 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-IN, 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 O<sub>3</sub> para cada COV (Venecsek 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
					199	218	187	34	157	71	51	45	66	59	27	22	19	12	21	51	53	46	31	48
Total COVs																								
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	26.12	27.07	20.16	1.54	<b>18.33</b>	0.70	1.36	1.07	0.69	<b>0.91</b>	1.71	1.66	0.81	0.83	<b>1.40</b>	2.13	2.28	2.02	0.42	<b>1.91</b>
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	20.15	9.60	8.09	1.62	<b>9.32</b>	0.27	1.53	2.10	1.12	<b>1.22</b>	0.85	1.01	0.57	0.32	<b>0.79</b>	0.54	0.82	0.60	0.09	<b>0.60</b>
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	8.34	11.13	13.07	1.38	<b>8.49</b>	0.58	0.51	0.36	0.50	<b>0.49</b>	0.13	0.12	0.11	0.10	<b>0.12</b>	1.93	1.55	0.74	0.03	<b>1.28</b>
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	5.18	7.19	3.84	0.54	<b>4.14</b>	2.48	0.60	0.30	0.71	<b>1.11</b>	0.03	0.01	0.01	0.01	<b>0.02</b>	0.19	0.14	0.06	0.86	<b>0.26</b>
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	4.46	3.93	2.69	0.30	<b>2.76</b>	0.13	0.13	0.09	0.28	<b>0.15</b>	0.13	0.08	0.08	0.05	<b>0.09</b>	0.18	0.19	0.13	0.07	<b>0.16</b>
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	4.31	3.80	3.52	0.40	<b>2.94</b>	1.52	1.03	0.66	0.52	<b>0.95</b>	0.23	0.31	0.16	0.15	<b>0.24</b>	0.69	0.94	0.61	0.96	<b>0.83</b>
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	3.87	4.96	2.59	0.33	<b>2.89</b>	2.28	0.37	0.22	0.47	<b>0.94</b>	0.07	0.04	0.02	0.03	<b>0.04</b>	0.54	0.31	0.17	0.29	<b>0.35</b>
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	2.26	1.97	1.72	0.19	<b>1.49</b>	1.48	0.30	0.20	0.27	<b>0.63</b>	0.14	0.11	0.05	0.06	<b>0.10</b>	0.30	0.48	0.16	3.31	<b>0.83</b>
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	2.06	1.53	0.74	0.06	<b>1.05</b>	7.01	0.28	0.12	0.25	<b>2.29</b>	0.04	0.03	0.03	0.01	<b>0.03</b>	0.59	0.21	0.11	0.37	<b>0.32</b>
Tribromometano	NA	CHBr3	ALC	A	0.36	0.37	0.28	0.02	<b>0.25</b>	0.08	0.03	0.03	0.02	<b>0.05</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.04	0.02	0.02	0.00	<b>0.02</b>
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.00	0.22	0.16	0.02	<b>0.10</b>	0.37	0.04	0.07	0.06	<b>0.16</b>	2.76	2.66	1.90	1.06	<b>2.31</b>	0.16	0.20	0.04	1.11	<b>0.31</b>
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.68	0.17	0.32	0.23	<b>0.39</b>	0.02	0.01	0.00	0.01	<b>0.01</b>	0.19	0.08	0.04	0.05	<b>0.10</b>
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	27.32	28.68	34.10	4.35	<b>23.42</b>	2.10	0.55	0.63	1.11	<b>1.18</b>	0.04	0.03	0.03	0.09	<b>0.04</b>	1.02	0.48	0.30	0.17	<b>0.54</b>
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	17.05	16.62	16.95	2.78	<b>13.15</b>	3.83	3.90	3.97	5.78	<b>4.33</b>	0.41	1.10	1.13	1.10	<b>0.92</b>	2.13	2.59	2.39	2.77	<b>2.46</b>
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl4	ALQ	A	2.25	3.90	2.38	0.27	<b>2.20</b>	0.21	0.23	0.16	0.21	<b>0.20</b>	0.11	0.09	0.07	0.04	<b>0.08</b>	0.26	0.17	0.13	0.18	<b>0.19</b>
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	10.16	18.75	11.78	0.96	<b>10.42</b>	17.16	8.30	5.02	13.84	<b>11.29</b>	7.59	1.51	0.70	0.58	<b>2.84</b>	9.57	4.38	2.51	0.02	<b>4.76</b>
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	6.23	7.01	5.63	0.55	<b>4.78</b>	1.05	1.52	1.06	1.06	<b>1.13</b>	0.08	0.07	0.05	0.05	<b>0.06</b>	1.12	1.84	2.36	0.62	<b>1.54</b>
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	4.01	5.03	3.54	0.23	<b>3.16</b>	1.02	0.25	0.26	0.37	<b>0.52</b>	0.15	0.10	0.07	0.06	<b>0.10</b>	0.43	0.27	0.17	0.01	<b>0.26</b>
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	3.04	4.82	4.02	0.24	<b>3.03</b>	4.18	2.30	6.17	7.22	<b>5.20</b>	0.93	0.49	0.22	0.22	<b>0.52</b>	2.66	2.69	0.78	1.00	<b>2.11</b>
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	2.45	3.65	2.95	0.20	<b>2.31</b>	3.57	2.17	3.58	4.57	<b>3.59</b>	0.86	0.44	0.21	0.21	<b>0.48</b>	2.60	2.60	0.80	1.91	<b>2.21</b>
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	2.28	2.95	1.98	0.16	<b>1.82</b>	0.28	0.16	0.09	0.14	<b>0.17</b>	0.13	0.12	0.10	0.08	<b>0.11</b>	0.09	0.10	0.04	0.11	<b>0.09</b>
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	1.94	2.22	1.63	0.17	<b>1.47</b>	1.14	0.78	0.64	1.04	<b>0.91</b>	0.16	0.11	0.08	0.08	<b>0.12</b>	0.48	0.55	0.36	0.18	<b>0.44</b>
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	1.71	2.77	2.40	0.16	<b>1.76</b>	0.58	0.39	0.18	0.12	<b>0.37</b>	0.58	0.39	0.18	0.12	<b>0.37</b>	1.56	1.19	0.79	0.12	<b>1.05</b>
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl3	HAP	A	1.49	1.23	2.26	0.21	<b>1.29</b>	0.08	0.06	0.07	0.07	<b>0.07</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.05	0.08	0.04	0.06	<b>0.06</b>
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	1.14	1.38	0.92	0.09	<b>0.87</b>	0.37	0.21	0.13	0.18	<b>0.23</b>	0.20	0.19	0.15	0.12	<b>0.18</b>	0.11	0.19	0.05	0.36	<b>0.17</b>
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	0.56	0.64	0.45	0.06	<b>0.42</b>	0.19	0.10	0.05	0.10	<b>0.11</b>	0.04	0.06	0.03	0.03	<b>0.05</b>	0.07	0.16	0.02	0.17	<b>0.12</b>
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.30	0.39	0.26	0.02	<b>0.24</b>	0.17	0.13	0.06	0.09	<b>0.11</b>	0.03	0.03	0.01	0.02	<b>0.03</b>	0.07	0.15	0.03	0.18	<b>0.11</b>
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	¿?	0.24	0.25	0.18	0.02	<b>0.17</b>	0.04	0.03	0.02	0.02	<b>0.03</b>	0.04	0.03	0.03	0.02	<b>0.03</b>	0.02	0.04	0.01	0.01	<b>0.03</b>
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0.24	0.26	0.18	0.02	<b>0.17</b>	0.08	0.04	0.03	0.04	<b>0.05</b>	0.03	0.03	0.02	0.02	<b>0.03</b>	0.03	0.07	0.01	0.00	<b>0.04</b>
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	0.19	0.20	0.16	0.02	<b>0.14</b>	0.84	0.51	0.27	0.48	<b>0.53</b>	0.53	0.14	0.11	0.11	<b>0.23</b>	0.34	0.47	0.11	0.03	<b>0.31</b>
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A	0.18	0.31	0.30	0.03	<b>0.21</b>	0.11	0.05	0.05	0.06	<b>0.07</b>	0.01	0.03	0.03	0.01	<b>0.02</b>	0.06	0.07	0.04	0.04	<b>0.06</b>
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>	0.01	0.01	0.01	0.02	<b>0.01</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.01	0.01	0.13	<b>0.03</b>
Estireno	1.7	C8H8	HAP	A	0.00	0.45	0.45	0.05	<b>0.25</b>	0.61	1.00	0.51	0.30	<b>0.71</b>	1.65	1.75	2.36	0.01	<b>1.55</b>					
Feniletino	NA	C8H6	HAP	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.02	0.02	0.05	0.06	<b>0.04</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.02	0.01	0.02	<b>0.01</b>
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.02	0.02	0.02	0.03	<b>0.02</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.07	0.01	0.25	<b>0.07</b>

Tabla 29. (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	4.38	5.40	3.97	0.33	<b>3.47</b>	0.53	1.34	0.66	1.38	<b>0.89</b>	0.55	1.50	1.91	0.2	<b>1.12</b>	1.6	1.59	3.05	2.39	<b>1.96</b>
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	3.86	3.40	2.89	0.26	<b>2.54</b>	0.62	2.45	1.25	0.98	<b>1.18</b>	0.09	0.17	0.26	0.1	<b>0.15</b>	2.9	2.99	8.10	0.20	<b>3.35</b>
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	1.07	0.00	0.00	0.00	<b>0.22</b>	0.78	0.99	0.56	1.16	<b>0.83</b>	0.08	0.17	0.09	0.0	<b>0.11</b>	1.0	0.89	0.43	0.21	<b>0.76</b>
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	0.93	0.87	0.85	0.07	<b>0.67</b>	0.19	0.29	0.18	0.67	<b>0.31</b>	0.45	0.44	0.36	0.1	<b>0.39</b>	0.7	0.47	0.37	0.03	<b>0.45</b>
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	0.43	0.33	0.32	0.03	<b>0.27</b>	0.06	0.25	0.25	0.11	<b>0.16</b>	0.26	0.67	0.99	0.2	<b>0.55</b>	0.1	0.16	0.22	0.06	<b>0.16</b>
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0.13	0.13	0.08	0.01	<b>0.08</b>	0.07	0.04	0.03	0.04	<b>0.05</b>	0.02	0.03	0.01	0.0	<b>0.02</b>	0.0	0.09	0.01	0.03	<b>0.05</b>
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B	1.77	0.00	1.57	0.46	<b>0.91</b>	1.05	1.26	1.16	1.40	<b>1.20</b>	0.07	0.11	0.06	0.08	<b>0.08</b>	0.54	0.79	0.73	2.03	<b>0.91</b>
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	1.22	1.47	1.16	1.03	<b>1.22</b>	1.99	2.86	2.77	3.57	<b>2.73</b>	0.35	0.55	0.43	0.07	<b>0.40</b>	1.72	3.18	3.08	2.41	<b>2.66</b>
Sabinaketona	4.05	C9H14O	CET	B	0.80	0.73	0.52	0.06	<b>0.51</b>	0.64	0.85	0.71	0.93	<b>0.76</b>	0.23	0.41	0.62	0.34	<b>0.39</b>	0.76	0.69	0.64	0.19	<b>0.62</b>
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B	0.33	0.41	0.14	0.09	<b>0.24</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	<b>0.01</b>	0.06	0.09	0.09	0.09	<b>0.08</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0.26	0.27	0.33	0.33	<b>0.30</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0.17	0.12	0.19	0.32	<b>0.20</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.03	0.01	0.01	<b>0.02</b>
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B	0.15	0.52	0.37	0.04	<b>0.28</b>	2.50	2.21	0.26	0.31	<b>1.26</b>	0.04	0.06	0.04	0.03	<b>0.05</b>	0.37	0.27	0.32	0.01	<b>0.26</b>
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0.09	0.09	0.11	0.09	<b>0.10</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0.09	0.10	0.10	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.02	0.01	<b>0.01</b>
3-Buten-2-ona/Metil vinil	9.06	C4H6O	CET	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.02	0.10	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.02	0.01	<b>0.01</b>
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0.09	0.09	0.07	0.06	<b>0.08</b>	0.00	0.00	0.04	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	<b>0.01</b>
Biacetil/2,3-Butanediona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0.07	0.09	0.04	0.04	<b>0.06</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	<b>0.00</b>
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0.07	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.02	0.06	0.03	0.01	<b>0.04</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	0.05	0.00	0.00	0.00	<b>0.01</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	<b>0.01</b>
Nonanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.02	0.02	0.00	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.06	0.11	0.03	0.01	<b>0.06</b>
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B	0.00	0.04	0.02	0.00	<b>0.02</b>	0.00	0.00	0.00	0.03	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.04	0.00	0.00	<b>0.01</b>
Nopinona	NA	C9H14O	CET	B	0.00	0.00	0.02	0.00	<b>0.01</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	<b>0.01</b>
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.03	0.00	0.00	<b>0.01</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	0.12	<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	0.01	0.00	<b>0.01</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.02	0.00	0.02	<b>0.01</b>
Heptanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	2.95	1.98	1.97	1.98	<b>2.18</b>	0.29	0.18	0.31	0.00	<b>0.21</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.80	2.62	2.05	0.56	<b>1.73</b>
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	1.85	1.69	1.92	1.28	<b>1.68</b>	0.71	0.57	0.80	0.95	<b>0.77</b>	0.22	0.23	0.18	0.09	<b>0.19</b>	0.62	1.90	1.37	0.58	<b>1.27</b>
Pivaldehído	4.6	C5H10O	ALD	A/B	1.76	1.74	1.90	1.86	<b>1.82</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.01	0.00	<b>0.00</b>
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	1.62	1.46	1.24	1.13	<b>1.35</b>	0.01	0.00	0.04	0.00	<b>0.02</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.15	0.48	0.31	0.09	<b>0.31</b>
Glicolaldehído	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	1.08	0.75	0.54	0.21	<b>0.62</b>	0.33	0.00	0.02	0.03	<b>0.12</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
Pinonaldehído	4	C10H16	ALD	B	0.91	0.46	0.32	0.29	<b>0.47</b>	0.03	0.00	0.00	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	0.88	0.90	0.74	0.83	<b>0.83</b>	0.12	0.07	0.09	0.00	<b>0.08</b>	0.12	0.09	0.09	0.09	<b>0.10</b>	0.24	0.93	0.66	0.17	<b>0.58</b>
Formaldehído	7.16	CH2O	ALD	A/B	0.77	0.84	0.89	0.79	<b>0.83</b>	2.07	2.33	2.15	2.28	<b>2.18</b>	0.35	0.26	0.20	0.01	<b>0.24</b>	2.08	2.75	2.18	2.05	<b>2.37</b>
Acetaldehído	6.07	C2H4O	ALD	A/B	0.67	0.60	0.83	0.91	<b>0.76</b>	1.50	1.75	2.10	2.94	<b>2.05</b>	0.21	0.17	0.38	0.09	<b>0.20</b>	1.26	2.30	1.76	1.63	<b>1.83</b>
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0.37	0.24	0.24	0.10	<b>0.23</b>	0.01	0.01	0.02	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.07	0.24	0.21	0.03	<b>0.16</b>
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	0.35	0.30	0.35	0.28	<b>0.32</b>	0.06	0.03	0.04	0.00	<b>0.04</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.04	0.14	0.12	0.05	<b>0.10</b>
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	0.28	0.38	0.34	0.54	<b>0.39</b>	0.06	0.04	0.05	0.01	<b>0.04</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.06	0.02	0.05	0.03	<b>0.04</b>
3-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.09	0.09	0.07	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
4-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>

Tabla 29. (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	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.02	0.04	0.04	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	0.09	0.09	0.07	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.00	<b>0.01</b>	0.06	0.08	0.09	0.09	<b>0.08</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.02	0.01	0.02	0.02	<b>0.02</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.09	0.09	0.09	0.04	<b>0.08</b>	0.00	0.00	0.00	0.22	<b>0.05</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.27	0.00	0.00	0.11
Isobutanol	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0.09	0.07	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.13	0.07	0.12	0.11	<b>0.11</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.13	0.35	0.29	0.11	0.24
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.03	0.01	0.02	0.10	<b>0.04</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.03	0.17	0.09	0.03	0.10
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.10	0.11	0.09	0.12	<b>0.10</b>	0.09	0.09	0.09	0.03	<b>0.08</b>	0.10	0.17	0.14	0.11	0.13
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0.09	0.09	0.05	0.04	<b>0.07</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	0.02	0.00	0.00	0.01
Metilglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	0.09	0.09	0.06	0.04	<b>0.07</b>	0.00	0.00	0.00	0.07	<b>0.02</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B	0.07	0.02	0.04	0.04	<b>0.04</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
2,4-Hexadiendial	NA	C6H6O2	ALD	A/B	0.07	0.07	0.02	0.00	<b>0.04</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fenilacetaldéhid	NA	C8H8O	ALD	A/B	0.07	0.04	0.00	0.00	<b>0.02</b>	0.00	0.00	0.01	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
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>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.04	0.09	<b>0.04</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	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>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.03	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	3.45	4.37	3.16	0.54	<b>2.85</b>	0.20	0.25	0.27	0.31	<b>0.26</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.29	0.39	0.32	0.34	0.35
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B	0.51	0.62	0.81	0.77	<b>0.69</b>	0.01	0.00	0.01	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B	0.09	0.09	0.06	0.04	<b>0.07</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.16	0.13	0.14	0.16	<b>0.15</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05
Ácido Ftálico	NA	C8H6O4	ACA	A	0.00	0.03	0.00	0.00	<b>0.01</b>	0.10	0.09	0.12	0.16	<b>0.12</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.14	0.10	0.07	0.04	0.10
Hexametildiclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A	2.83	3.25	2.59	0.32	<b>2.22</b>	1.40	3.47	1.93	4.62	<b>2.62</b>	0.77	0.58	0.73	0.49	<b>0.64</b>	2.21	0.73	0.52	0.14	1.00
Octametildiclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	0.49	0.52	0.47	0.07	<b>0.38</b>	0.07	0.13	0.08	0.57	<b>0.20</b>	0.07	0.04	0.05	0.03	<b>0.05</b>	0.15	0.11	0.03	0.13	0.11
Benzilalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.25	0.06	0.07	<b>0.08</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.06	0.10	0.09	0.03	0.08
Fenol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.06	0.04	0.06	0.08	<b>0.06</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.04	0.04	0.02	0.08	0.04
Hexilalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.16	0.07	0.04	0.04	<b>0.08</b>	0.01	0.00	0.01	0.00	<b>0.01</b>	0.04	0.33	0.02	0.89	0.29

Tabla 30. Niveles medios de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para cada 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 SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (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. 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 O<sub>3</sub> 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	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
Total COVs					88	58	49	43	66	63	68	62	44	42	52	24	15	15	16	17
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	2.84	1.92	1.58	1.73	1.66	<b>2.05</b>	1.61	2.66	1.91	2.07	<b>2.11</b>	1.56	1.55	1.28	1.85	<b>1.61</b>
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	1.96	0.93	0.47	0.32	0.46	<b>1.02</b>	0.52	1.12	0.62	0.83	<b>0.82</b>	1.13	1.14	0.20	1.02	<b>1.02</b>
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	2.14	1.64	1.53	1.43	1.35	<b>1.70</b>	1.26	1.21	1.02	0.82	<b>1.03</b>	0.23	0.16	0.15	0.16	<b>0.18</b>
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	0.85	0.29	0.10	0.11	0.05	<b>0.35</b>	1.62	0.19	0.11	0.12	<b>0.42</b>	0.05	0.01	0.02	0.01	<b>0.02</b>
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	0.19	0.16	0.17	0.16	0.21	<b>0.17</b>	0.46	0.42	0.31	0.33	<b>0.38</b>	0.12	0.16	0.12	0.10	<b>0.14</b>
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	1.17	0.86	0.73	0.73	0.97	<b>0.91</b>	0.34	0.33	0.27	0.26	<b>0.29</b>	0.29	0.22	0.23	0.24	<b>0.25</b>
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	0.71	0.26	0.18	0.17	0.18	<b>0.34</b>	2.65	1.45	0.75	0.78	<b>1.29</b>	0.05	0.03	0.03	0.02	<b>0.03</b>
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	0.49	0.37	0.37	0.31	0.26	<b>0.38</b>	0.43	0.31	0.20	0.18	<b>0.26</b>	0.20	0.11	0.11	0.11	<b>0.13</b>
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	0.40	0.17	0.18	0.08	0.15	<b>0.22</b>	0.40	0.26	0.15	0.16	<b>0.23</b>	0.03	0.02	0.02	0.01	<b>0.02</b>
Tribromometano	NA	CHBr3	ALC	A	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.03	0.01	0.01	0.01	<b>0.02</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.11	0.04	0.01	0.01	0.01	<b>0.05</b>	0.03	0.06	0.14	0.14	<b>0.10</b>	0.53	0.33	0.25	0.21	<b>0.34</b>
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.19	0.11	0.03	0.02	0.03	<b>0.10</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.02	0.00	0.00	0.00	<b>0.01</b>
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	1.23	0.44	0.27	0.23	0.26	<b>0.56</b>	1.20	3.20	2.04	2.78	<b>2.50</b>	0.05	0.03	0.04	0.02	<b>0.04</b>
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	3.61	3.85	4.36	3.90	4.66	<b>3.94</b>	1.42	1.73	1.36	1.70	<b>1.61</b>	0.67	0.25	0.27	0.20	<b>0.34</b>
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl4	ALQ	A	0.90	0.32	0.17	0.07	0.09	<b>0.39</b>	4.08	2.93	1.22	1.06	<b>2.11</b>	0.36	0.06	0.07	0.04	<b>0.13</b>
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	18.82	8.83	4.77	4.08	3.17	<b>9.71</b>	9.67	4.85	4.22	4.13	<b>5.36</b>	3.14	0.63	0.83	0.57	<b>1.24</b>
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	2.73	1.58	1.29	1.13	1.70	<b>1.77</b>	2.30	1.58	0.94	0.83	<b>1.31</b>	0.41	0.11	0.06	0.25	<b>0.19</b>
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	0.43	0.19	0.15	0.12	0.11	<b>0.23</b>	0.41	0.41	0.53	1.55	<b>0.93</b>	0.19	0.06	0.06	0.05	<b>0.09</b>
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	13.02	8.82	7.85	6.54	6.63	<b>9.30</b>	2.91	1.14	0.82	0.84	<b>1.30</b>	1.20	0.42	0.35	0.91	<b>0.66</b>
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	9.38	5.83	4.80	4.15	4.07	<b>6.23</b>	2.22	1.30	0.66	0.64	<b>1.10</b>	1.14	0.49	0.43	0.98	<b>0.69</b>
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	0.25	0.10	0.07	0.07	0.13	<b>0.13</b>	0.90	0.43	0.26	0.21	<b>0.40</b>	0.27	0.15	0.14	0.25	<b>0.19</b>
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	1.86	0.98	0.78	0.63	0.73	<b>1.10</b>	0.40	0.27	0.18	0.16	<b>0.24</b>	0.96	0.19	0.12	0.46	<b>0.39</b>
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A							2.18	1.10	0.80	0.77	<b>1.12</b>					
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl3	HAP	A	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	<b>0.04</b>	0.22	0.23	0.14	0.24	<b>0.22</b>	0.02	0.01	0.02	0.01	<b>0.01</b>
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	0.28	0.12	0.06	0.08	0.13	<b>0.15</b>	0.36	0.22	0.12	0.10	<b>0.18</b>	0.46	0.20	0.24	0.33	<b>0.28</b>
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	0.13	0.06	0.03	0.04	0.08	<b>0.07</b>	0.20	0.10	0.06	0.05	<b>0.09</b>	0.13	0.12	0.13	0.11	<b>0.12</b>
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.13	0.06	0.03	0.06	0.06	<b>0.07</b>	0.11	0.07	0.04	0.04	<b>0.06</b>	0.25	0.07	0.07	0.08	<b>0.11</b>
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	¿?	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	<b>0.02</b>	0.05	0.03	0.02	0.02	<b>0.03</b>	0.05	0.02	0.03	0.04	<b>0.03</b>
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	<b>0.03</b>	0.07	0.04	0.02	0.02	<b>0.04</b>	0.07	0.03	0.02	0.06	<b>0.04</b>
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	0.69	0.28	0.14	0.18	0.33	<b>0.35</b>	0.06	0.05	0.03	0.03	<b>0.04</b>	0.27	0.12	0.11	0.40	<b>0.18</b>
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A	0.09	0.06	0.05	0.06	0.07	<b>0.06</b>	0.08	0.05	0.06	0.05	<b>0.06</b>	0.06	0.04	0.03	0.06	<b>0.05</b>
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	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</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							0.75	0.69	0.36	0.36	<b>0.51</b>					
Feniletino	NA	C8H6	HAP	A	0.08	0.07	0.07	0.05	0.08	<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>
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	<b>0.01</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 30. (Continuación ½).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	1.47	1.14	1.53	0.93	5.00	<b>1.56</b>	0.76	1.72	1.72	1.22	<b>1.32</b>	0.63	0.45	0.67	0.18	<b>0.46</b>
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	3.36	2.28	2.47	1.74	5.25	<b>2.75</b>	0.83	2.48	2.44	0.89	<b>1.47</b>	0.62	0.52	0.44	0.17	<b>0.48</b>
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	1.52	0.63	0.57	0.39	3.38	<b>1.02</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.19	0.10	0.06	0.05	<b>0.12</b>
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	0.34	0.18	0.18	0.13	3.86	<b>0.50</b>	0.26	0.28	0.31	0.16	<b>0.23</b>	0.35	0.20	0.17	0.14	<b>0.23</b>
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	0.29	0.24	0.19	0.21	1.55	<b>0.34</b>	0.08	0.11	0.14	0.08	<b>0.10</b>	0.18	0.10	0.06	0.03	<b>0.10</b>
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	<b>0.03</b>	0.01	0.01	0.00	0.02	<b>0.01</b>	0.02	0.01	0.01	0.02	<b>0.02</b>
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B	1.42	1.31	1.22	1.15	1.30	<b>1.31</b>	0.11	0.36	0.32	0.37	<b>0.31</b>	0.15	0.10	0.09	0.09	<b>0.11</b>
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	3.45	2.91	2.30	3.20	1.92	<b>2.89</b>	1.14	1.10	1.07	1.27	<b>1.18</b>	0.67	0.52	1.06	0.56	<b>0.58</b>
Sabinaketona	4.05	C9H14O	CET	B	0.90	0.57	0.54	0.50	1.05	<b>0.67</b>	0.13	0.16	0.15	0.11	<b>0.13</b>	0.21	0.18	0.21	0.15	<b>0.19</b>
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.39	0.32	0.36	0.29	<b>0.32</b>	0.09	0.08	0.09	0.09	<b>0.08</b>
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.36	0.39	0.39	0.35	<b>0.37</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.12	0.15	0.14	0.07	<b>0.11</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B	0.28	0.22	0.23	0.19	0.33	<b>0.24</b>	0.39	0.32	0.16	0.15	<b>0.24</b>	0.67	0.47	0.65	0.47	<b>0.54</b>
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	<b>0.01</b>	0.09	0.13	0.07	0.03	<b>0.07</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.03	0.03	0.03	0.05	<b>0.04</b>	0.03	0.06	0.01	0.09	<b>0.06</b>
3-Buten-2-ona /Metil vinil cetona	9.06	C4H6O	CET	A/B	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	<b>0.02</b>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</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>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.02	0.02	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.05	0.09	0.09	<b>0.07</b>
Heptanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	<b>0.00</b>	0.00	0.01	0.02	0.01	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
2-Pentanona	3.06	C5H10O	CET	A/B	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	<b>0.01</b>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.05	0.07	0.02	0.09	<b>0.06</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>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.03	0.03	0.03	0.04	<b>0.03</b>	0.07	0.08	0.09	0.09	<b>0.08</b>
Nopinona	NA	C9H14O	CET	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O2	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>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</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	0.11	0.04	0.01	0.00	0.00	<b>0.05</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	0.19	0.41	0.32	0.15	0.93	<b>0.37</b>	2.59	2.00	2.96	3.40	<b>2.85</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	0.82	1.26	1.01	0.72	2.56	<b>1.18</b>	1.99	1.68	0.80	1.00	<b>1.33</b>	0.37	0.30	0.47	0.09	<b>0.31</b>
Pivaldehído	4.6	C5H10O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	<b>0.00</b>	1.90	1.62	1.09	1.31	<b>1.47</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	0.03	0.16	0.08	0.05	0.05	<b>0.10</b>	1.81	1.36	1.17	1.28	<b>1.39</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Glicolaldehído	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	0.01	0.00	0.00	0.00	1.23	<b>0.10</b>	1.89	2.36	0.66	0.65	<b>1.31</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Pinonaldehído	4	C10H16O2	ALD	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.94	0.89	0.73	0.67	<b>0.78</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	0.10	0.23	0.18	0.08	0.55	<b>0.21</b>	0.82	0.80	0.78	0.77	<b>0.79</b>	0.11	0.12	0.13	0.12	<b>0.11</b>
Formaldehído	7.16	CH2O	ALD	A/B	2.13	2.00	2.08	2.21	2.43	<b>2.09</b>	1.10	1.01	0.71	0.77	<b>0.88</b>	0.33	0.24	0.39	0.24	<b>0.27</b>
Acetaldehído	6.07	C2H4O	ALD	A/B	2.49	2.43	2.38	1.83	2.88	<b>2.42</b>	0.67	0.84	0.95	0.53	<b>0.69</b>	0.19	0.22	0.09	0.17	<b>0.21</b>
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0.01	0.02	0.01	0.00	0.05	<b>0.02</b>	0.29	0.22	0.19	0.19	<b>0.22</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	0.03	0.07	0.05	0.03	0.22	<b>0.06</b>	0.40	0.34	0.30	0.28	<b>0.32</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	0.06	0.08	0.13	0.09	0.04	<b>0.08</b>	0.11	0.23	0.29	0.36	<b>0.27</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
3-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.03	0.00	0.00	0.00	<b>0.01</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>
4-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.03	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>



Tabla 30. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
Total COVs					88	58	49	43	66	63	68	62	44	42	52	24	15	15	16	17
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.10	0.31	0.09	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0.02	0.03	0.02	0.02	0.00	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Isobutanol	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0.11	0.19	0.14	0.09	0.33	0.17	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0.04	0.04	0.03	0.02	0.10	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0.12	0.18	0.13	0.10	0.43	0.17	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Metilglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
2,4-Hexadiendial	NA	C6H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.45	0.46	0.48	0.39	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Fenilacetaldehído	NA	C8H8O	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	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.11	0.09	0.09	0.10
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.44	0.68	0.42	0.63	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
2-Butenedial	NA	C4H4O2	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	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	0.32	0.31	0.55	0.56	0.43	0.38	0.24	0.30	0.49	0.41	0.36	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.88	0.67	0.67	0.57	0.67	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.35	0.35	0.28	0.29	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B	0.14	0.10	0.11	0.14	0.13	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ácido Ftálico	NA	C8H6O4	ACA	A	0.07	0.08	0.08	0.10	0.14	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexametildiclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A	1.19	1.12	0.94	0.78	1.03	1.07	0.83	0.66	0.33	0.30	0.49	0.89	0.47	0.59	0.58	0.60
Octametildiclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	0.07	0.05	0.05	0.03	0.06	0.05	0.11	0.11	0.04	0.05	0.07	0.07	0.03	0.04	0.03	0.05
Benzilalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0.16	0.09	0.06	0.12	0.08	0.10	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	0.04	0.05	0.05	0.04	0.14	0.05	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	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.05	0.08	0.05	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



#### IX.1.2. NIVELES DE COVs POR GRUPOS

La Tabla 31 y la Figura 75 muestran que en GU19, GU21 y MAD21 los hidrocarburos antropogénicos contribuyen a la mayor parte de la concentración de COVs (78, 67 y 67%). Sin embargo, las contribuciones de alcanos, alquenos y aromáticos difieren sustancialmente en GU19 (33, 24 y 21%, respectivamente) con respecto a GU21 y MAD21, en donde el dominio de los aromáticos era muy marcado (16 y 12%, 10 y 8%, y 41 y 47%, para alcanos, alquenos y aromáticos, respectivamente). Los niveles de terpenos biogénicos (en este trabajo suma de camfeno, limoneno, m- y o-cimeno y  $\alpha$ - y  $\beta$ -Pineno), fueron relativamente superiores en MAD21 (10% respecto 4 y 6% en GU19 y GU21), sobre todo debido a los elevados niveles registrados en el fondo regional NE (El Atazar, 19  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 29%). Las contribuciones relativas de aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y siloxanos fueron muy similares, y bastante reducidas, en las tres campañas (8-11, 3-10, 1-3, 1-2 y 2-5%, respectivamente). Cabe recordar que en GU19 los niveles de COVs fueron muy elevados, y que en los sectores HU-SE-CO tanto los niveles elevados, como la contribución elevada de alquenos y alcanos fue constante, con un claro cambio de Monturque a Úbeda (sector JA, en donde los niveles de terpenos se reducen mucho, como se ha dicho anteriormente, probablemente debido a las bajas emisiones de los mismos por los olivos) con niveles de COVs muy bajos, sobre todo por un descenso marcado de los hidrocarburos antrópicos (Figura 76). Sin embargo, en GU21, los niveles de alquenos y alcanos se redujeron a niveles comparables con los de campañas de otras cuencas. Así pues, los niveles tan elevados de alcanos y alquenos de GU19 se atribuyen sobre todo al impacto de emisiones de COVs del complejo petroquímico de HU; lo cual no fue observado en GU21. El dominio de los aromáticos, con contribuciones mucho más reducidas de alquenos, en el caso de MAD21 y GU21, así como los niveles muy inferiores de COVs respecto 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 MAD21, se alcanzó una contribución de hidrocarburos del 80%, de los que 61% eran aromáticos, 13% alcanos y 6% alquenos).

CS-I20, CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 presentaron una contribución de hidrocarburos antropogénicos muy inferior a la descrita para las tres campañas anteriores, con 57% en la primera, y 50-52 % en el resto (respecto a 67-78% en GU19, GU21, MAD21). En todo caso, y al igual que se describió para MAD21 y GU21, presentan una contribución de hidrocarburos dominada por los aromáticos (25-31%), aunque la contribución de alcanos es algo más elevada en CS-I19 y PO-CyL19 (24 y 22%, respecto a 13-14% en BCN-PV19 y CS-I21), cuando los niveles de COVs totales fueron realmente bajos. En CS-I20, CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 hay que destacar también unas contribuciones relativas superiores de aldehídos (15-26%, con el máximo en BCN-PV19, respecto 8-11% en GU19, GU21, MAD21).

Además, es de destacar una contribución relativa superior de ésteres en BCN-PV19 (8%) respecto al resto de campañas (1-3%), 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 76), y el máximo de las contribuciones (13-18%) en Parets del Vallés y la Garriga parecen indicar un origen industrial.

A destacar también las marcadas diferencias observadas dentro de cada campaña entre los niveles de terpenos biogénicos en emplazamientos de fondo regional. Así en El Atazar (NE en MAD21) representaban el 29% de los COVs; mientras que en la misma campaña en S. Pablos de los Montes (SW), solamente el 8%. En Els Ports, N de CS-I (Vilafranca del Cid, VI) representaban el 14% de COVs totales, mientras que en dos emplazamientos equivalentes del sector W (Cirat, CI) el 29-31%, de manera simultánea en julio de 2021; y 7% y 16-24%, respectivamente en 2020. En Peñausende en PO-CyL20 se alcanzaron el 31%, valor muy superior al resto de emplazamientos de fondo regional de esta campaña.

Tabla 31. Niveles medios de grupos de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. 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 SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (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 PO- 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	77	72	57	6	52	18	6	6	5	9	6	6	4	3	5	7	7	5	8	7
Alquenos	47	49	53	7	39	6	5	5	7	6	1	1	1	1	1	3	3	3	3	3
Aromáticos	36	52	39	3	33	30	17	18	29	24	12	5	3	2	6	21	17	11	5	15
Terpenos	11	10	8	1	7	2	8	3	4	4	1	3	4	1	2	7	6	12	3	7
Cetonas	5	4	5	3	4	6	7	5	6	6	2	2	2	2	2	4	5	5	5	5
Ésteres	1	9	5	1	4	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aldehídos	15	12	12	11	13	6	5	6	7	6	3	3	3	3	3	6	12	9	5	9
Ác.Carbox.	4	5	4	1	4	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Siloxanos	3	4	3	0	3	1	4	2	5	3	1	1	1	1	1	2	1	1	0	1
Alcoholes	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
COVs total	199	218	187	34	157	71	53	45	66	59	27	22	19	12	21	51	53	46	31	48

	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	52	9	8	5	6	7	4	4	3	4	4
Alquenos	6	5	5	4	5	39	7	8	5	6	6	1	0	0	0	0
Aromáticos	48	27	20	17	18	33	23	13	9	10	13	9	3	3	5	4
Terpenos	7	4	5	3	19	7	2	5	5	2	3	2	1	1	1	1
Cetonas	6	5	4	5	5	4	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3
Ésteres	2	1	0	0	0	4	7	8	2	2	4	0	0	0	0	0
Aldehídos	6	7	7	5	12	13	15	16	12	13	14	4	3	4	3	3
Ác.Carbox.	1	0	1	1	1	4	1	1	2	1	1	0	0	0	0	0
Siloxanos	1	1	1	1	1	3	1	1	0	0	1	1	0	1	1	1
Alcoholes	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
COVs total	88	58	48	43	66	63	68	62	44	42	52	24	15	15	16	17

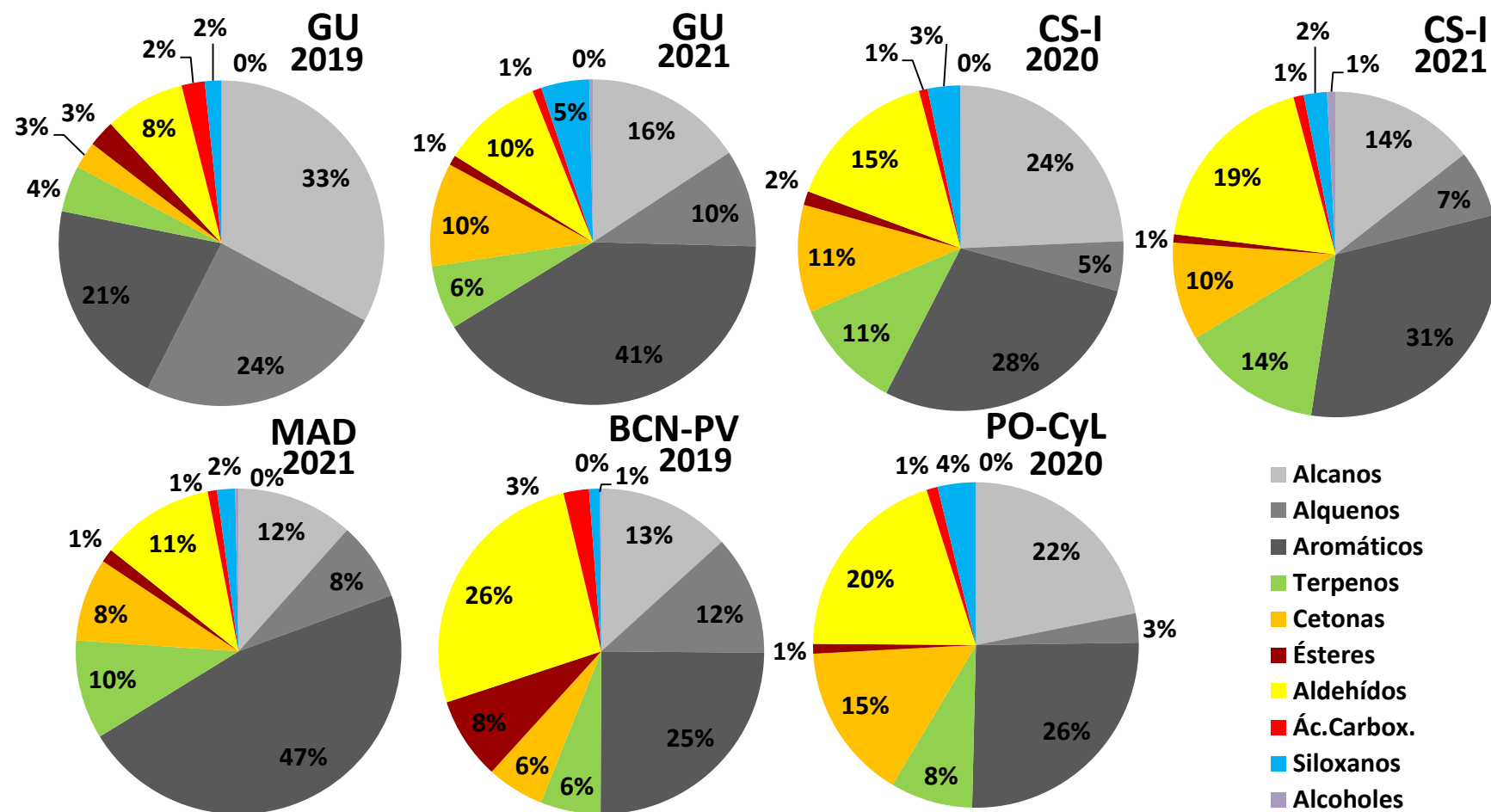


Figura 75. Valores medios de contribución de los diferentes grupos de COVs a los niveles medios de COVs totales en las siete campañas.

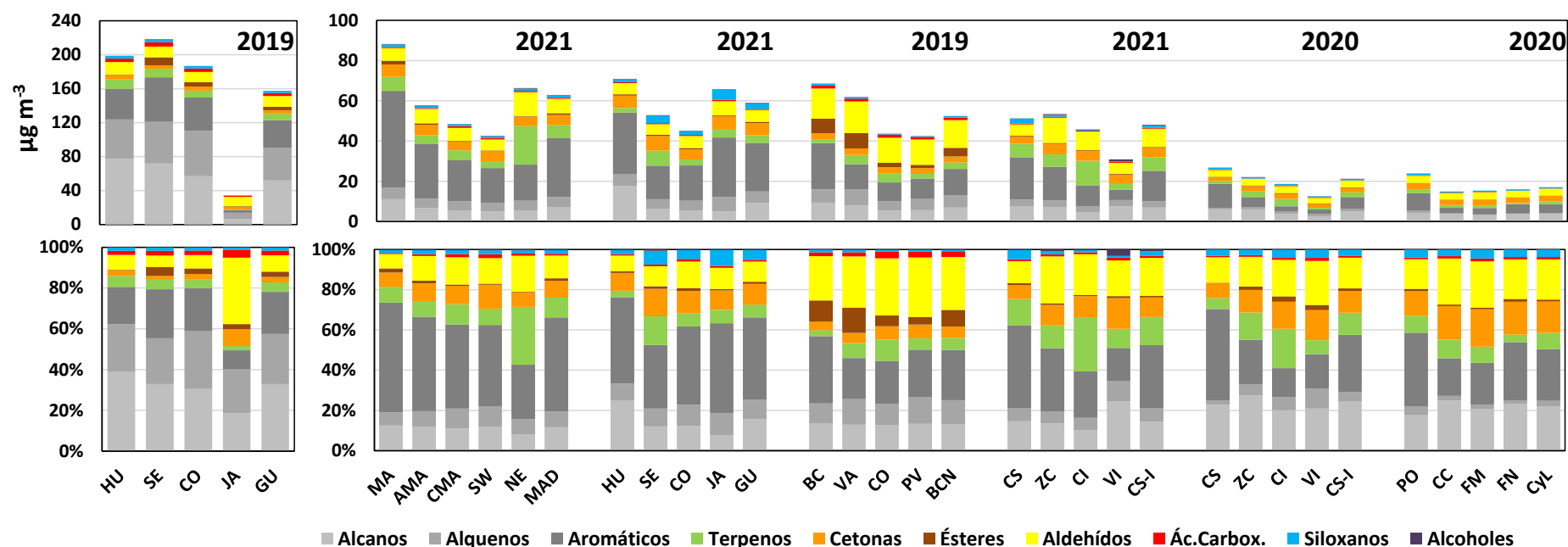


Figura 76. Superior: Niveles medios de grupos de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JE, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; 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; AMA, área metropolitana Madrid; CMA, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, zona del Vallés al N de Barcelona; 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 COVs totales.

## IX.2. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O<sub>3</sub> DE LOS COVs ANALIZADOS

### IX.2.1. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O<sub>3</sub> TOTAL

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.

Las Tabla 32 y 33 y Figuras 76 a 78 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 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 JA, con el PMFO próximo a  $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (Figuras 78 y 79).

En las campañas de MAD21, GU21, CS-I21 y BCN-PV19 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 MAD y BCN 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 SE (GU21) y CS (CS-I21).

Finalmente, en las campañas CS-I20 y PO-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).

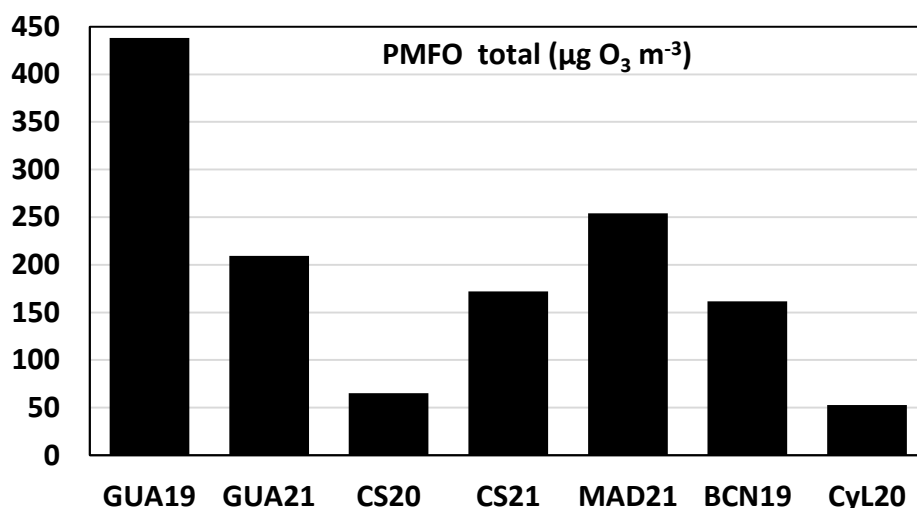


Figura 77. Comparación de los Valores de Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO) medios obtenidos para cada una de las siete campañas de medidas de COVs.

Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> 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 BCN-PV19, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub> en el Guadalquivir, mientras que en el eje BCN-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, 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 O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales, que es muy inferior a la real.



Tabla 32. Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COVs y campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. 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-IN, 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 O<sub>3</sub> para cada COV (Venecsek 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 32. (Continuación ½).

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 32. (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>
Isobutanol	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																				
Fenilacetaldéhid	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																				
Hexametildiclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A																				
Octametildiclotetrasiloxano	-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 33. Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COVs 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 SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (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. 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 O<sub>3</sub> 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	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
Total PMFO					355	233	198	168	278	254	222	183	137	131	162	79	44	44	51	53
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 33. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	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-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																
4-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																

Tabla 33. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019					2020				
					MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	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
Isobutanol	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-Hexadienal	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	0,00	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																
Hexametildiclotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A																
Octametildiclotetrasiloxano	-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



#### IX.2.2. POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O<sub>3</sub> POR GRUPOS DE COVs

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figuras 78, 79 y Tabla 34) muestra que en GU19, GU21 y MAD21 los hidrocarburos antropogénicos fueron los que contribuyeron a la mayor parte del PMFO (76, 73 y 71%). Sin embargo, las contribuciones de alcanos, alquenos y aromáticos difirieron sustancialmente en GU19 (11, 33 y 32%, respectivamente) respecto a GU21 y MAD21, 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 MAD21, sobre todo debido al elevado PMFO obtenido para los terpenos en el fondo regional NE (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 79). 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 HU; 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 MAD21 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 MAD21, se alcanzó una contribución de hidrocarburos al PMFO del 84%, de los que 77% se debía a aromáticos, 3% alcanos y 44% alquenos.

CS-I20, CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 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, MAD21). En todo caso, y al igual que se describió para MAD21 y GU21, presentan una contribución al PMFO total de hidrocarburos dominada por los aromáticos (36% en BCN-PV19, y 41-45% en el resto). En CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 hay que destacar también unas contribuciones relativas al PMFO total superiores de aldehídos (25, 29 y 36%, respectivamente), respecto a GU19, GU21, MAD21, y CS-I20 (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 CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 pueden indicar mayores transportes externos, o recirculación vertical (en el sentido de Gangoiti 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 BCN-PV19 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 CS-I20 y PO-CyL20 (9% frente a 2% en las otras cinco campañas, Figura 78), probablemente debido a los PMFOs totales reducidos de estas dos campañas. Así mismo, los ésteres contribuyeron con un 3% del PMFO en BCN-PV19, 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 79), 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 (NE en MAD21) se alcanzaron 85  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30% del PMFO; mientras que, en la misma campaña, en S. Pablo de los Montes (SW) se alcanzaron solamente 14  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 8% del PMFO. En Els Ports, N de CS-I (Vilafranca del Cid, VI) se alcanzaron 14  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 17% del PMFO, mientras que en dos emplazamientos equivalentes del sector W (Cirat, CI) se alcanzaron 56-61  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 34-37%, de manera simultánea en 2021; y 4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 10% y 12-19  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 22-33%, respectivamente en 2020. En Peñausende en PO-CyL20 se alcanzaron 15  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30%, valores muy superiores al resto de emplazamientos de fondo regional de esta campaña.

Tabla 34. 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 SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (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
COVs total	526	604	532	108	438	241	164	171	249	209	90	64	56	36	65	184	197	158	102	172

	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
COVs total	355	233	198	168	278	254	222	183	137	131	162	79	44	46	51	53

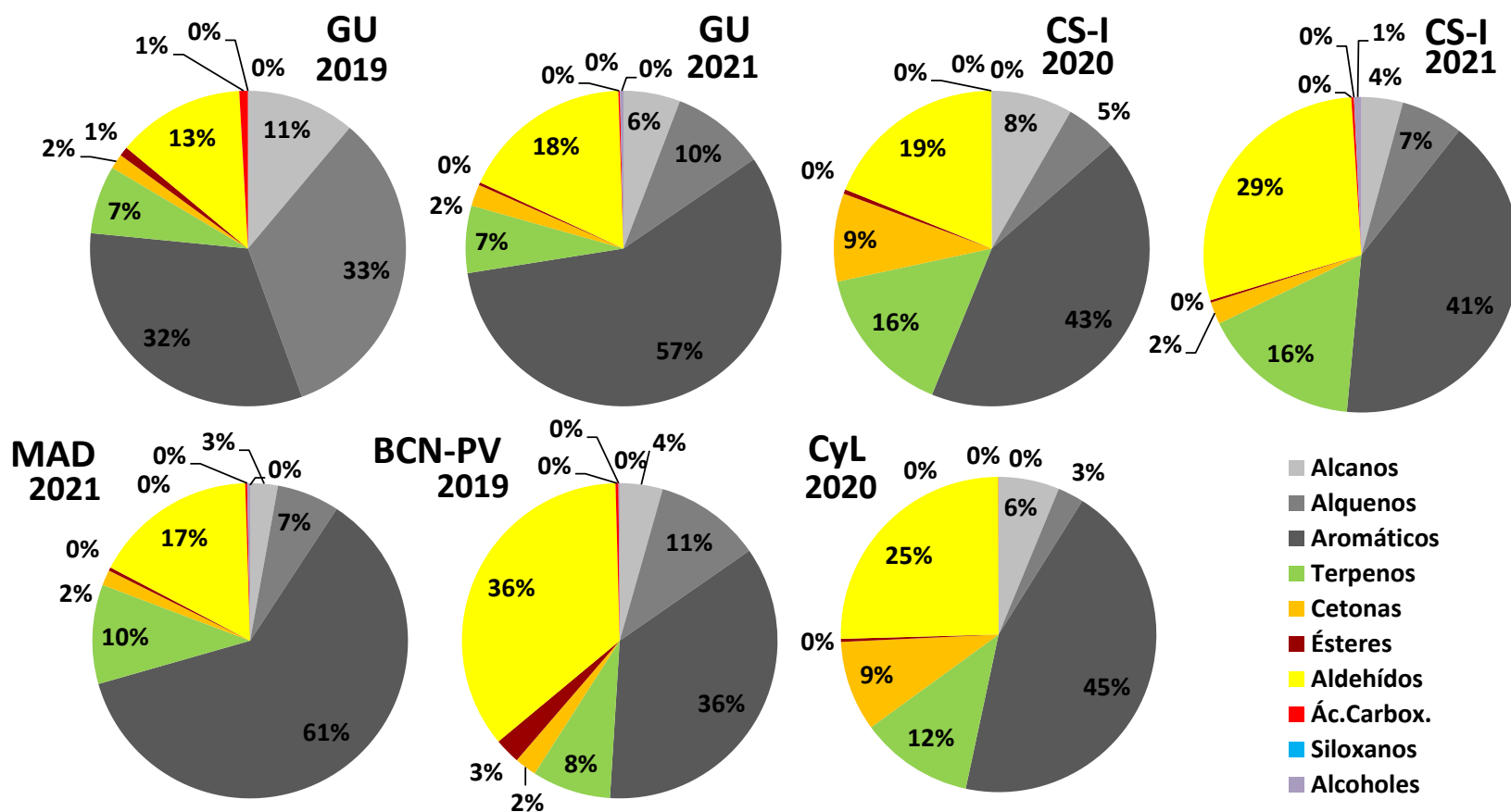


Figura 78. Contribuciones de los diferentes grupos de COVs al valor medio de Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO en  $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O<sub>3</sub> potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O<sub>3</sub> sensitivas a los COVs) según Veneczek et al (2018) y las concentraciones medias de cada CO; para cada una de las siete campañas de medida.

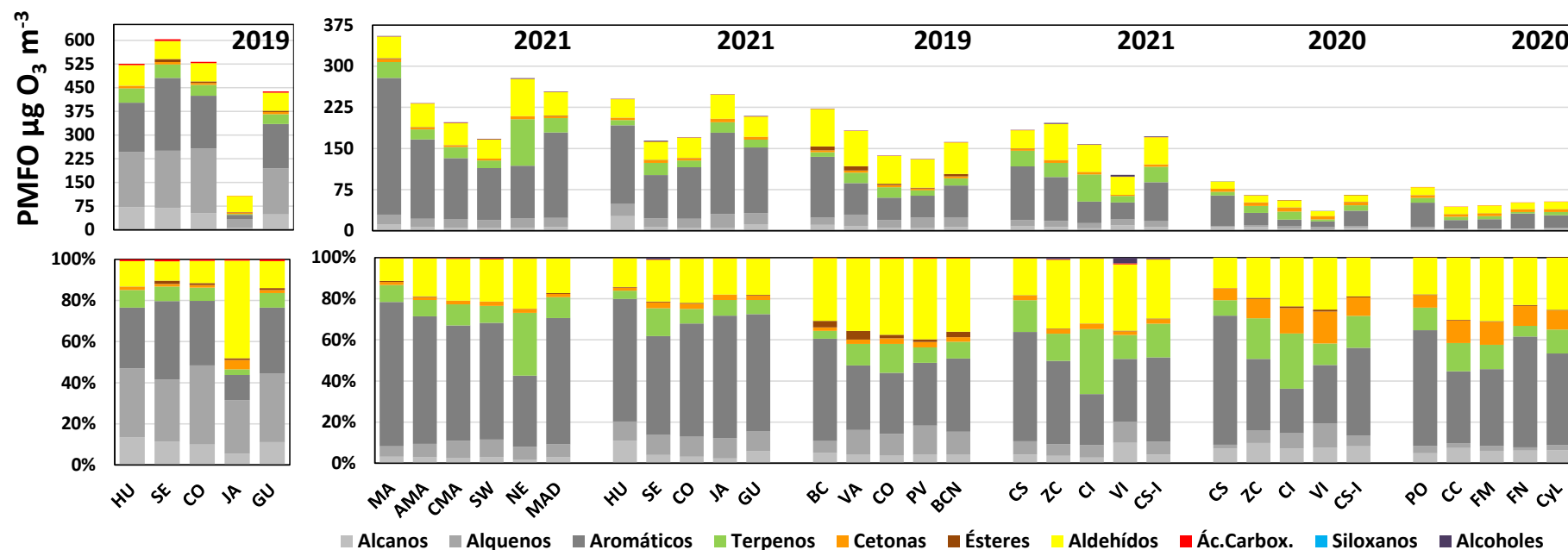


Figura 79. Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada 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; AMA, área metropolitana Madrid; CMA, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, zona del Vallés, al N de Barcelona; 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.

## X. CONCLUSIONES: COVs CON ALTA CONTRIBUCIÓN AL POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE O<sub>3</sub>

A modo de conclusiones, se listan en este apartado COVs identificados como con mayor potencial impacto en la formación de O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub>, como isopreno, eteno, propeno, buteno o etanol.
- Además, los elevados niveles de hepteno y octeno estas campañas parecen indicar que el sistema de muestreo y análisis utilizado no es adecuado para ellos. Estos compuestos son extremadamente reactivos y se encuentran generalmente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Así pues, es mejor no considerarlos en este estudio. Sin embargo, los alquenos eteno a hexeno, deberían de considerarse por su alto MIR, aunque el sistema de muestreo y análisis utilizado no permite determinarlos.
- 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.

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 emisiones 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.

La Tabla 35 resume los orígenes principales de una elevada proporción de los COVs analizados en las campañas de julio 2019, 2020 y 2021. En la Tabla 36 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 α- y/o β-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-trimetilbenceno** 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.

#### X.1. GUADALQUIVIR JULIO DE 2019 Y 2021

Los COVs con mayores PMFO en GU19 fueron algunos **una relativa amplia variedad de aromáticos (tolueno, 42 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>; 1,3,5-trimetilbenceno, 17; o,m,p-xileno, 29; y 1,3,5-trimetilbenceno, 8), terpenos (camfeno y α-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 36 para PMFOs entre 7 y 1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

En GU21 estos fueron **aromáticos (o,m,p-xileno, 52 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>; tolueno, 45; etilbenceno, 32; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; y 4-etiltolueno, 4), aldehídos (formaldehído, 16; acetaldehído, 12; y butanal, 4), terpenos (α-pineno y camfeno, 5 y 4) y metilciclohexano (4 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>)**. Ver segunda columna de la Tabla 36 para PMFOs entre µg 4 y 1 O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>.

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 <C<sub>6</sub>, **eteno a hexeno**, con MIR entre 5.1 y 9.3 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> COV, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C<sub>5</sub>, 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 GU19 apunta al origen petroquímico de los COVs principales precursores de O<sub>3</sub>.

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.

## **X.2. CASTELLÓN-INTERIOR JULIO DE 2020 Y 2021**

Los niveles de PMFO en CS-I20 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 36 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En CS-I21 los valores de PMFO obtenidos fueron muy superiores y comparables a los obtenidos en BCN-PV19, GU21 y MAD21. 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 36 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Así pues, en CS-I21, 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 O<sub>3</sub> en CS-I21 respecto a 2020 que



hayán 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 CS-I21 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 con una alta probabilidad a la 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 canfeno 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 <C<sub>6</sub>, **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 <C<sub>5</sub>, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

### X.3. MADRID JULIO DE 2021

Los valores de PMFO medidos en MAD21 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 36 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 <C<sub>6</sub>, **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 <C<sub>5</sub>, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

Las contribuciones al PMFO de MAD21 (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 CS-I20 (58, 19, 16 y 9%) y PO-CyL20 (54, 25, 12 y 9%), y especialmente a las de BCN-PV19, 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.**

## X.4. BARCELONA-VIC JULIO DE 2019

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  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; etilbenceno, 8; o-, y m,p-xileno, 8 y 8; y 1,3,5 trimetilbenceno, 44), los alquenos (hepteno, 11 y octeno, 6), 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). Ver sexta columna de la Tabla 36 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . 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 O<sub>3</sub> 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.

## X.5. PORTO-CASTILLA Y LEÓN JULIO DE 2020

EL PMFO de esta campaña fue muy inferior al del resto (excepto los valores similares de CS-I20). Destacan por su contribución al PMFO también los **aromáticos, con o,m,p-xileno, tolueno, trimetilbenceno (varios isómeros), etilbenceno y etiltolueno, con 2-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$  cada uno, seguidos de los terpenos camfeno,  $\alpha$ -pineno y m-cimeno, con 6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$  en su conjunto, los aldehídos formaldehído, acetaldehído y butanal, con PMFO, con 6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^3$  entre los tres. Ver séptima columna de la Tabla 36 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .**

Tabla 35. Posibles fuentes de emisión de los COVs analizados en el presente estudio.

Grupo de COVs	COV	Posible origen	Referencia
ALCANOS	C14	Fuel parafinado	Barbella et al., 1989.
	C9	Destilación/refino de petróleo	TCEQ, 2016
	C6	Petróleo	DAWE, 2020
	C12	Fracción parafinada de petróleos	Howard, 1997
	C11	Materiales de construcción, suelos de poliuretano, ambientadores	Finlayson-Pitts et al., 1999
	C8	Aditivo en gasolinas	Stolark, 2016
	C10	Refino de petróleo	NCBI 2020a
	C7	Productos de gasolina y petróleo, fracción parafinada del petróleo y gas natural	NCBI, 2020b
ALQUENOS	C7	Disolventes y productos de suspensión en industria petroquímica remplazando hexano	Rand, 2010
	C8	Fabricación de polietileno, plastificantes y surfactantes, emisiones vehículos	NCBI, 2020c
AROMATICOS	Propiltoluenos	Destilación de carbones y procesos petroquímicos	EWG's, 2019
	Etiltolueno	Materiales de construcción, vapores de gasolina, pinturas, humo de tabaco, vegetación y polímeros	Graedel et al., 2012

	<b>Trimetilbencenos</b>	Refino de petróleo, emisiones vehículos, humo de tabaco, procesos de combustión (tratamiento de residuos, centrales térmicas de carbón, emisiones industriales)	Sayers, 2014
	<b>Indano</b>	GLP, petroquímica	Griesbaum, 2002
	<b>Propilbenceno</b>	Destilados de petróleo y disolventes comerciales, alquilación del benceno, petróleo y carbón, emisiones de gasolina y diésel, emisiones de vertederos de residuos	Howard, 1997
	<b>BTEX</b>	Emisiones vehículos y solventes	Ueda et al., 2011
	<b>Benzonitrilo</b>	Cauchos, disolventes, baños de níquel, aditivo en combustibles aeronaves, aditivo para secar fibras acrílicas y eliminar tetracloruro de titanio oxitricloruro de vanadio del tetracloruro de silicio	Bishop et al., 2014
	<b>Dimetil-estireno</b>	Emisiones industriales de la fabricación o uso de estireno y derivados, emisiones vehículos, humo de tacaco y otras fuentes de combustión e incineración de polímeros de estireno	OMS, 2000
<b>CICLOALCANOS</b>	<b>Metilciclohexanos</b>	Petróleos craqueados	NCBI, 2020d
<b>SILOXANOS</b>	<b>Metilcoiclotetrasiloxanos</b>	Degradación térmica de siliconas, cosméticos y productos de uso personal en ambientes interiores	Dpt. of Health Australia, 2018
<b>ÁCIDOS CARBOXÍLICOS</b>	<b>Propanoico</b>	Emisiones vehículos, producción petroquímica de ácidos butírico y propanoico	Friedman et al., 2017
	<b>Pirúvico</b>	Oxidación del isopreno	Andreae et al., 1987
<b>CETONAS</b>	<b>Hexanona</b>	Pulpas de madera, gasificación de carbón, fraking, extracción y manipulación de petróleo (fuentes naturales desconocidas)	ATSDR, 1992
	<b>2-butanona</b>	Adhesivo y baños de materiales, emisiones vehículos, quema de polietileno y degradación petroquímica de hidrocarburos	ATSDR, 2019
	<b>Benzoquinona</b>	Combustión de combustibles fósiles y oxidación de HAP precursores	Wnorowski, 2017
	<b>2,3, pentadion</b>	Fragancias naturales y sintética, aditivos-sabores, producto de oxidación	Szabó, 2011
	<b>Nopinona</b>	Producto de oxidación del β-pineno	Alwedian, 2017 Hellén et al., 2018
	<b>Acetona</b>	Vegetación, erupciones volcánicas, incendios forestales, insectos y microbios, también producida de forma endógena y expirados en el aliento humano, fotoquímicamente a partir de materia orgánica disuelta en agua de mar), emisiones vehículos, fabricación de productos químicos, humo de tabaco, quema de madera y pulpa, residuos y combustión de polietileno, producción de petróleo, ciertos vertederos y uso de disolventes.	ATSDR, 1994
	<b>Sabinaketona</b>	Oxidación de sabineno un terpeno biogénico emitido por vegetación	Almatarnah et al., 2018
	<b>Valerolactona</b>	Aditivos del biofuel derivados de biomasa lignocelulósica	Yang et al., 2017
	<b>Methacroleina</b>	Emitida por vegetación, oxidación isopreno	Zhou et al., 2009
<b>ALDEHÍDOS-CETONAS</b>	<b>Endolim</b>	Ozonólisis del limoneno	Calogiroi et al., 1997
<b>ALDEHÍDO</b>	<b>Formaldehído</b>	Principalmente de la oxidación de isopreno en verano y de hidrocarburos antrópicos en invierno, en parte fuentes primarias urbanas e industriales	Leucken et al., 2012
	<b>Acetaldehído</b>	Similar formaldehído, Oxidación de gran variedad de COVs antrópicos y biogénicos	Millet et al., 2010
	<b>Butanal</b>	Fabricación de plastificantes, caucho, disolventes y polímeros, quema de biomasa, emisiones vehículos	NCBI, 2020e

	<b>Pivaldehído- neopentanal- trimetilacetaldeído</b>	Derivado de oxidación de COVs antropogénicos y biogénicos y en menor proporción primario de fuentes antropogénicas y biogénicas	Le Crâne et al., 2004
	<b>Octanal</b>	Combustión, evaporación y oxidación de productos de limpieza, embalajes y suelos de plástico. Incrementa emisión con incremento de O <sub>3</sub>	Koppmann 2008
	<b>Hexanal</b>	Natural, vegetación, frutas, aditivos a maderas, fabricación plastificantes, caucho, tintes, resinas y cosmética	NCBI, 2020f
	<b>Glicolaldehído Gloxal</b>	Oxidación de isopreno	Zhou et al., 2009
<b>TERPENOS</b>	<b>Limoneno</b>	Vegetación, aceites, frutas, solvente, productos limpieza, cosmética	NCBI 2020g Wolkoff et al., 2013
	<b>o-cimeno</b>	Vegetación, aceites, aditivo para sabores en alimentos	NCBI, 2020h
	<b>pineno, camfeno</b>	Vegetación, aceites, productos limpieza, cosmética, aditivos alimentos	NCBI, 2020i

Tabla 36. 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 (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 OVOCs (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	Metilglioxal	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	Metilglioxal	1	4-Etiltolueno	2	Heptanal	1	Propilbenceno	3	Glioxal	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	Glioxal	1	Decano	1	$\beta$ -Pineno	1	Dodecano	2	Tetradecano	1
Nonanal	4	Acetona	1	Crotonaldehído	1	Isobutanol	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	Isobutanol	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	Isobutanol	1										

Tabla 36. (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					
Acroleína	1					
Propanal	1					
Glioxal	1					

## **XI. BIBLIOGRAFÍA**

- Almatarneh, M. H., Elayan, I. A., Altarawneh, M. and Hollett, J. W.: Hydration and Secondary Ozonide of the Criegee Intermediate of Sabinene, *ACS Omega*, 2417-2427, 2018
- Alwedian, F.: A new look at the  $\beta$ -pinene–ozone reaction using the atmospheric pressure reactor, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Supplement 1, S665-S670, 2017.
- Andreae, M. O., Talbot, R. W. and Li, S.: Atmospheric Measurements of Pyruvic and Formic Acid, *Journal of Geophysical Research*, Volume 92, no. D6, 6635-6641, 1987
- ATSDR: Public health statement 2-hexanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=736&tid=134>, último acceso: 16 de enero de 2020, 1992
- ATSDR: Public health statement acetone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp21-c5.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 1994
- ATSDR: Toxicological profile for 2-butanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp29.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2019
- Baratella, V., Volpe, D., Marucchini, C., Pucci, C.: Early attempts to detect VOCs emission from *Olea europaea* L. in different phenological growth stages Early attempts to detect VOCs emission from *Olea europaea* L. (Laurales: Oleaceae) in different phenological growth stages. *Integrated Protection of Fruit Crops Subgroups "Pome fruit arthropods" and "Stone fruits"* IOBC/wprs Bulletin Vol. 74, 2012 pp. 233-240, 2015
- Barbella, R., Ciajolo, A., D'Anna, A. and Bertoli, C.: Effect of fuel aromaticity on diesel emissions, *Combustion and Flame*, 77, 3–4, 267-277, 1989
- Bishop E.C. (coordinator): Accute Exposure Guideline evels for Selected Air Chemicals, 16, 52 pp. Committee on Acute Exposure Guideline Levels, Committee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, Division on Earth and Life Studies of the National Research Council of the National Academies, National Academy Press, Wahington DC, US. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-10/documents/benzonitrile\\_final\\_volume\\_16\\_2014\\_2.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-10/documents/benzonitrile_final_volume_16_2014_2.pdf), 2014
- Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Gomez-Moreno, F., Nunez, L., Artinano, B., Costabile, F., Gobbi, G.P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., Querol, X.: Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 10, 5929-5945, <http://doi.org/10.5194/acp-15-5929-2015>, 2015
- Calogiroi, A., Duane, M., Kotzias, D., Lahaniati, M. and Larsen, B. R.: Polyphenylenesulfide, NOXON®, an ozone scavenger for the analysis of oxygenated terpenes in air, *Atmos. Environ.*, Volume 31, 17, 2741-2751, 1997
- Carter, W.P.L.: Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Assessment, vol. 1, no. June 2000, p. 329, 1999
- Carter, W.P.L.: Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, *Calif. Air Resour. Board Contract*, no. 2000, pp. 07–339, 2009
- Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 40, pp. 5324–5335, 2010
- Cassee F., Morawska L., Peters A. Eds.: WHITE PAPER. Ambient ultrafine particles: evidence for policy makers. European Federation for Clean Air. 23 pp, [https://efca.net/files/WHITE%20PAPER-UFP%20evidence%20for%20policy%20makers%20\(25%20OCT\).pdf](https://efca.net/files/WHITE%20PAPER-UFP%20evidence%20for%20policy%20makers%20(25%20OCT).pdf), 2019
- Ciuraru, R., Kammer, J., Decuq, C. et al.: New particle formation from agricultural recycling of organic waste products. *npj Clim. Atmos. Sci.* 4, 5. <https://doi.org/10.1038/s41612-021-00160-3>, 2021



- DAWE, National Pollutant Inventory: n-Hexane, Australian Government. 2020. DAWE <http://www.npi.gov.au/resource/n-hexane-sources-emissions>, último acceso: 16 de enero de 2020.
- 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>.
- 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
- 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., 2009
- Dpt. of Health: Cyclic volatile methyl siloxanes - Environment tier II assessment, Australian Government. <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/imap-assessments/imap-assessments/tier-ii-environment-assessments/cvms>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2018
- EEA: Air Quality in Europe 2014. European Environmental Agency, Report 5/2014., 86 pp. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014>, 2014
- EEA: Health impacts of air pollution in Europe, 2021. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021/health-impacts-of-air-pollution>, 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
- Ehn, M. et al: A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature* 506, 476–479., 2014
- 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
- EWG's Tap Water Database, p-isopropyltoluene. <https://www.ewg.org/tapwater/contaminant.php?contamcode=2030>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2019
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, Elsevier, 853 pp, 1999
- Fischer A., Ljungström E., Langer S.: Ozone removal by occupants in a classroom. *Atmos. Environ.*, 81, 11-17, 2013
- Friedman, B., Link, M. F., Fulgham, S. R., Brophy, P. Galang, A., Brune, W. H. Jathar, S. H. and Farmer, D. K.: Primary and Secondary Sources of Gas-Phase Organic Acids from Diesel Exhaust, ACS Publications, 10872-10880, 2017
- Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., and 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., 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), 1–25, 2006a

- 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, 1469–1484, 2006b
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations, *J. Geophys. Res.*, 110, D15309, <https://doi.org/10.1029/2005JD005991>, 2005
- Gonçalves, M., Jiménez-Guerrero, P., López, E., Baldasano, J.: Air quality models sensitivity to on-road traffic speed representation. Effects on air quality of 80 km h<sup>-1</sup> speed limit in the Barcelona Metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 42: 8389–8402 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.022>, 2008
- Gonçalves, M., Jiménez-Guerrero, P., López, E., Baldasano, J.: High resolution modelling of the effects of alternative fuels use on urban air quality: Introduction of natural gas vehicles in Barcelona and Madrid Greater Areas, Spain). *The Science of the Total Environment*, 407: 776–790 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.017>, 2009
- Gonçalves, M., Jiménez, P., Baldasano, J.: The challenge of improving urban air quality: effects of hybrid cars, introduction in Barcelona and Madrid (Spain). "International journal of environment and pollution", 2011, vol. 47, num. 1/2/3/4, p. 70–78, 2011
- Graedel, T. E., Hawkins, D. T. and Claxton, L. D.: *Atmospheric Chemical Compounds - Sources, Occurrence and Bioassay*, 178, 2012
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. and Höke, H.: "Hydrocarbons" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- Hamed, A. Korhonen, H., Sihto, S.-L. Joutsensaari, J., Järvinen, H., Petäjä, T., Arnold, F., Nieminen, T., Kulmala, M., Smith J., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A.: The role of relative humidity in continental new particle formation. *Journal of Geophysical Research*, 116, D03202, <https://doi.org/10.1029/2010JD014186>, 2011
- Hellén, H., Praplan, A. P., Tykkä, T., Ylivinkka, I., Vakkari, V., Bäck, J., Petäjä, T., Kulmala, M. and Hakola, H.: Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry of a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 18, 13839–13863, 2018
- Howard, P. H.: *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic chemicals*, Volume 5, solvents 3, Lewis publishers, New York City, 182–188, 1997
- Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B.A., Thiessen, P.A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., Bolton, E.E.: PubChem 2019 update: improved access to chemical data. *Nucleic Acids Res.* 47, D1102–D1109. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1033>, 2019
- Koppmann, R.: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, John Wiley & Sons, 300–301, 2008
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, and P. H. McMurry: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35, 143–176, 2004
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen E., Äijälä M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto J., Hakola, A [...] Worsnop R.D.: Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science* 339, 943–946, 2013
- Le Crâne, J.P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., Nishida, S., Takahashi, K., Matsumi, Y.: Atmospheric Chemistry of Pivaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC(O) and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(O) Radicals, and Self-Reaction Kinetics of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(O)O<sub>2</sub> Radicals. *J. Phys. Chem. A*, Volume 108, 5, 795–805, 2004

- Lee, S.-H. et al.: New particle formation in the atmosphere: from molecular clusters to global climate. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124, 7098–7146, 2019
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H.: Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, 2002
- Leucken, D.J., Hutzell, W.T., Strum, M.L., Pouliot, G.A.: Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. *Atmospheric Environment*, 47, 2012, 477–490, 2012
- 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, *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487–508, 2000
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research* 102, 8811–8823, 1997
- 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
- Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel E., Riemer, D. D., Palmer, P. I. and Barkley, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 10, 3405–3425, 2010
- MITERD: Evaluación de la calidad del aire en España 2019, 221 pp, [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2019\\_tcm30-510616.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2019_tcm30-510616.pdf), 2020
- MITERD: Evaluación de la calidad del aire en España 2020, 257 pp, [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2020\\_tcm30-529210.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2020_tcm30-529210.pdf), 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889–8973, 2015
- NCBI, Summary of data for chemical selection: Decane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/decane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020a
- NCBI, Summary of data for chemical selection: n-heptane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane#section=TSCA-Test-Submissions>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020b
- NCBI, Summary of data for chemical selection: 1-octene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-octene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020c
- NCBI, Summary of data for chemical selection: Methylcyclohexane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylcyclohexane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020d

- NCBI: Summary of data for chemical selection: Butyraldehyde, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/261>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020e
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Hexanal, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexanal#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020f
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Limonene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22311#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2020g
- NCBI: Summary of data for chemical selection: O-cymene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-cymene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020h
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Camphene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Camphene#section=Artificial-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020i
- OMS: WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition, Chapter 5.12. [https://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0018/123066/AQG2ndEd\\_5\\_12Styrene.pdf](https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0018/123066/AQG2ndEd_5_12Styrene.pdf), 2000
- OMS. World Health Organization. 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. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, 273 pp, 2021
- Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., & Manning, W. J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environmental Pollution*, 192(x), 295–299, 2014. ment, 79, 705-715, 2014
- Pay, M.T: Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., García-Pando, C.: Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5467–5494, 2019
- Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., Vanderplas, J., Passos, A., Cournapeau, D., Brucher, M., Perrot, M., Duchesnay, É.: Scikit-learn: machine learning in Python Oct J. Mach. Learn. Res., 12, pp. 2825-2830, 2011
- 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
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., Pallarés, M., Reina, F.: 2001–2012 trends on air quality in Spain. *Sci. Total Environ.* 490, 957–969, 2014
- Querol, X., Alastuey, A., Orío, A., Pallares, M., Reina, F., Diéguez, J. J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., Millán, M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Science of the Total Environment*, 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 NE Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 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. Artiñano, 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, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2017, 1–38, 2018
- Rand, S. J.: Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM International, 29, 2010

- Rivas, I., Beddows, D.C.S, Amato, F., Green, D.C., Jarvi, L., Hueglin, C., Reche, C., Timonen, H., Fuller, G.W., Niemi, J.V., Perez, N., Aurela, M., Hopke, P.K., Alastuey, A., Kulmala, M., Harrison, R.M., Querol, X., Kelly, F.J.: Source apportionment of particle number size distribution in urban. background and traffic stations in four European cities. *Environment International* 2020, 135, 105345. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105345>, 2020
- Rossignol, S., Rio, C., Ustache A., et al.:2013 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
- Sayers, B. C.: NTP Research Concept: C9 Alkylbenzenes, NIEHS/DNTP/Toxicology Branch, [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about\\_ntp/bsc/2014/june/alkylbenzenes\\_concept\\_508.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/bsc/2014/june/alkylbenzenes_concept_508.pdf), último acceso 21 de enero de 2020, 2014
- Sicard, P., De Marco, A., Troussier, F., Renou, C., Vas, N., Paoletti, E.: Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, *Atmospheric Environment*, 79, 705-715, 2013
- Soret, A., Guevara, M., Baldasano, J.M.: The potential impacts of electric vehicles on air quality in the urban areas of Barcelona and Madrid (Spain). *Atmos. Environ.* 99, 51-63, 2014
- Stolark, J.: A brief history of octane in gasoline: from lead to ethanol, Environmental and energy study institute. <https://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-a-brief-history-of-octane>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2016
- Szabó, E., Djehiche, M. and Riva, M.: Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals, *The journal of chemistry A*, 2011
- TCEQ: Fact sheet Nonane, all isomers. <https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/tox/dsd/facts/nonane.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2016
- TFHTAP: Hemispheric Transport of Air Pollution 2010. Part A: Ozone and particulate matter. UNECE, 304 pp <https://digitallibrary.un.org/record/706400?ln=es>, 2010
- Tobías, A.; Rivas, I., Reche, C., Alastuey, A., Rodriguez, S., Fernandez-Camacho, R., de la Campa, A.M.S., de la Rosa, J., Sunyer, J., Querol, X. Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities. *Environment International* 111, 144-151, <http://doi.org/10.1016/j.envint.2017.11.015>, 2018
- Ueda, A. C. and Tomaz, E.: BTEX concentrations in the atmosphere of the metropolitan area of Campinas (São Paulo, Brazil), *School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Brazil*, Volume 147, 211, 2011
- 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. *Atmospheric Environment*, 45(8), 1591–1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>, 2011
- 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., Hoozeveld, 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, air quality 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. *Atmospheric Environment* 2014, 84 , 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.009>, 2014
- 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
- Weschler, C.J., Shields, H.C.: Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos. Environ.*, 33 2301-2312, 1999
- Wnorowski, A. and Charland, J. P.: Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada), *Chemosphere*, Volume 189, 55-66, 2017
- Wolkoff, P., Larsen, S. T., Hammer, M. and Nielsen, G. D.: Human reference values for acute airway effects of five common ozone-initiated terpene reaction products in indoor air, *Toxicology Letters*, 2013
- 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
- Yang, T., Li, H., He, J., Liu, Y., Zhao, W., Wang, Z., Ji, X. and Yang, S.: Porous Ti/Zr Microspheres for Efficient Transfer Hydrogenation of Biobased Ethyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone, *ACS Omega*, 1047-1054, 2017
- Zhou, X., Hang, G., Civerolo, K. and Schwab, J.: Measurement of atmospheric hydroxyacetone, glycolaldehyde and formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, Volume 43, Issue 8, 2753-2759, 2009