

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ESPECIAL INTERÉS PARA SU REDUCCIÓN EN BASE A LOS ESTUDIOS DEL PLAN NACIONAL DE OZONO

TRANSFERENCIAS DE MITERD AL CSIC, 2021-2022:
“TRANSFERENCIA A CSIC PARA TRABAJOS
RELACIONADOS CON LA CONTAMINACIÓN
ATMOSFÉRICA Y POR COPS”

INFORME PLAN OZONO

Realizado por:



Barcelona
Supercomputing
Center
Centro Nacional de Supercomputación



Universidad
de Huelva



universidade
de aveiro



Para:



Noviembre de 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)

Kevin de Oliveira, Marc Guevara, Oriol Jorba, Carlos Pérez García-Pando
Barcelona Supercomputing Center (BSC)

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)
Universidade de Aveiro

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Ozono troposférico y sus precursores	1
1.2. Cálculos del potencial máximo formación de O₃ a partir de valores de reactividad máxima	3
2. ESTUDIOS DEL PLAN NACIONAL DE OZONO SOBRE COVs y OBJETIVO DEL INFORME	5
3. METODOLOGÍA	7
3.1. Mediciones de COVs en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021	8
3.1.1. Ventajas del muestreo y análisis de COVs con dosímetros pasivos	9
3.1.2. Limitaciones del muestreo y análisis de COVs con dosímetros pasivos	10
3.2. Inventarios de emisión COVs	10
3.2.1. Ventajas de los inventarios de emisión de COVs	12
3.2.2. Limitaciones de los inventarios de emisión de COVs	12
3.3. Otras limitaciones.....	13
4. LISTAS PRIORIZADAS DE COVs EN BASE A SU MÁXIMO POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO (PMFO).....	14
4.1. Cuenca de Madrid.....	15
4.2. Cataluña / Barcelona-Vic.....	15
4.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior	20
4.4. Andalucía / Guadalquivir.....	20
4.5. Castilla y León	20
4.6. COVs comúnmente con altos PMFO en las cinco zonas	28
5. REFERENCIAS.....	31

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Ozono troposférico y sus precursores

El ozono (O₃) 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_x) 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 O₃ comienza con la oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno (NO₂) por radicales peróxido-orgánicos (RO₂) o hidro-peróxido (HO₂), (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 NO₂, durante el día su fotólisis produce óxido nítrico (NO) y un átomo de O en estado excitado (O*), que luego reacciona con O₂ para formar O₃. Téngase también en cuenta que los NO_x (= NO + NO₂) no se consumen en este proceso (es decir, es catalítico) y por tanto están constantemente disponibles para generar O₃.

Hay un gran número de compuestos de N oxidado en la atmósfera, tales como NO, NO₂, NO₃, HNO₂, HNO₃, N₂O₅, HNO₄, PAN en fase gas, así como otros nitratos orgánicos e inorgánicos en fase particulada. Colectivamente estas especies se conocen como NO_y y su formación se desencadena por la emisión de NO principalmente. El lavado de los NO_x atmosféricos se produce mayoritariamente a través de su conversión a ácido nítrico (HNO₃) 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 O₃) con vapor de agua. En áreas contaminadas, la fotólisis de aldehídos (por ejemplo, HCHO), ácido nitroso (HONO) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) también pueden ser fuentes significativas de OH, o de radicales HO₂ que rápidamente pueden convertirse en OH (Eisele et al., 1997). El O₃ también puede oxidar alquenos, especialmente por la noche, cuando son más abundantes los radicales NO₃. 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 NO₂ sin consumir O₃ se produce en zonas remotas y rurales a partir de la oxidación de CH₄, 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.

- Alcanos
- Alquenos
- Carbonilos (aldehídos y cetonas)
- HAP
- Alcoholes
- Peróxidos orgánicos
- COVs halogenados

Vida media en atmósfera

- Isopreno 1h
- Metano 10 años

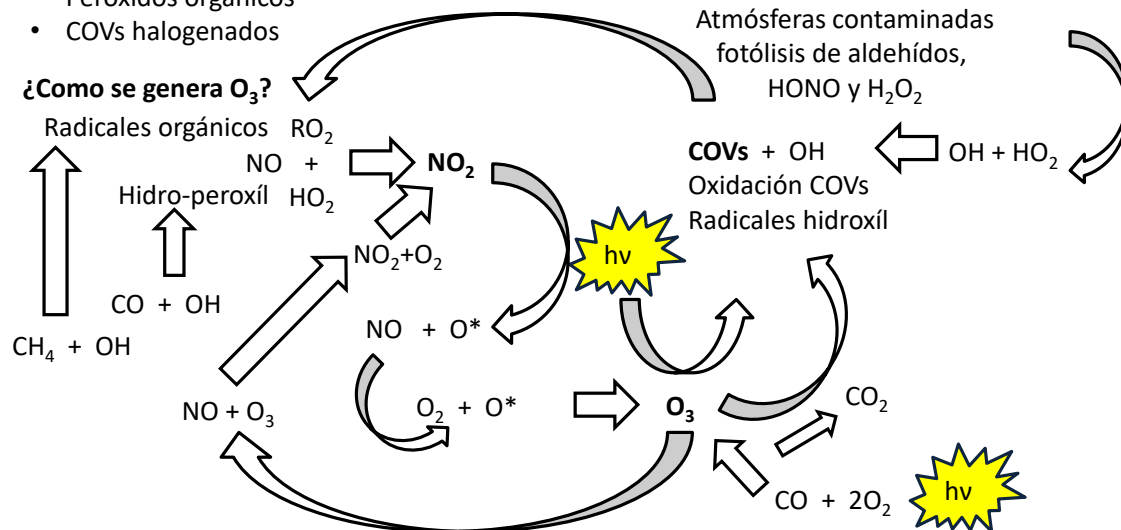


Figura 1. Esquema mostrando el ciclo del O_3 y los sub-productos generados.

Además de los radicales OH, HO₂, RO₂ y RO, en el ciclo del O₃ intervienen otros contaminantes fotoquímicos con efectos negativos sobre la salud y los ecosistemas, tales como (US-EPA, 2006):

- Oxidantes en fase gas, como PAN ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), H_2O_2 e hidroperóxido de metilo (CH_3OOH) y otros hidroperóxidos orgánicos, ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y otros compuestos orgánicos oxigenados, como formaldehído (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 O_3 , como de aquellas en las que reacciona el O_3 con COVs, como es el caso de la reacción de O_3 con isopreno y terpenos.
- El O_3 infiltrado en interiores desde el ambiente exterior (la principal fuente de O_3 en ambientes interiores en ausencia de máquinas fotocopiadoras o procesos de soldadura), que interacciona con las altas concentraciones de COVs (como aldehídos, cetonas e isoprenoides), emitidos en interiores por productos de limpieza, materiales y superficies tratadas, así como con compuestos de la piel humana (escualeno adsorbido en la superficie). De esta manera se generan importantes cantidades de COVs oxidados, aldehídos entre ellos, y episodios de partículas ultra-finas con concentraciones extremadamente elevadas (1 a 2 órdenes de magnitud sobre las concentraciones típicas en aire ambiente), con un alto potencial de impacto en la salud, dado su elevado poder de estrés oxidativo. Estudios como Weschler y Shields (1999), Weschler (2011), Rossignol et al. (2013) y Wang et al. (2014), demuestran la formación de COVs oxidados en este tipo de procesos y su efecto en la salud para ambientes interiores de diversas regiones del mundo, mientras que Fischer et al. (2015)

han demostrado que la infiltración de O₃ 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 O₃, puede variar enormemente según las diferentes especies y ambientes. Para caracterizar estas capacidades o potenciales de formación de O₃ 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 O₃, en g de O₃ 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 O₃ (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 O₃ g⁻¹COV, mientras que en el rango más bajo hay COVs con valores próximos a 0, o incluso negativos. Para calcular la capacidad de formación de O₃ hay que tener en cuenta pues, tanto el MIR como la concentración de cada COV.

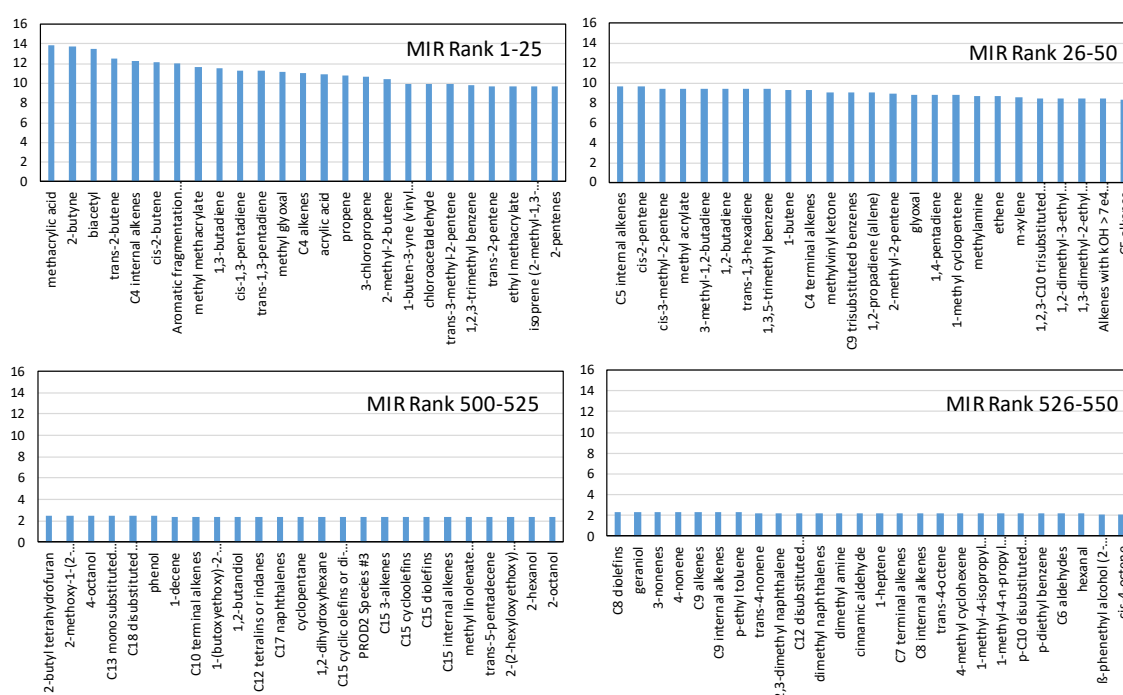


Figura 2. Ejemplos de valores altos (rango 1 a 50) y medios (500-550) de MIR (g O₃ g⁻¹ COV). Datos obtenidos de Venecek et al. (2018).

Es importante resaltar que la concentración de O₃ 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 O₃ 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 O₃ sea una tarea extremadamente complicada y que solamente se pueda obtener mediante modelos complejos de calidad del aire.

1.2. Cálculos del potencial máximo formación de O₃ a partir de valores de reactividad máxima

Como se ha citado anteriormente Carter (2009, 2010) y Venecek et al. (2018) suministran valores MIR, de reactividad máxima de COVs en gramos de O₃ formados por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs:

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

Se puede calcular para cada COV su Potencial Máximo de Formación de O₃ (PMFO, en µgO₃ 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 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 en muchos trabajos, como isopreno y algunos alcanos de bajo peso molecular en el caso de los dosímetros pasivos, que tienen alto potencial de formación y no los tenemos en cuenta (Tabla 1). No obstante, nos da una idea de cuál es el potencial de formación de O₃ 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 O₃ no analizados en el presente estudio

	MIR gO ₃ g ⁻¹ COV _i		MIR gO ₃ g ⁻¹ COV _i
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		

2. ESTUDIOS DEL PLAN NACIONAL DE OZONO SOBRE COVs y OBJETIVO DEL INFORME

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

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

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

Por parte del BSC-ITC:

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

En base a lo expuesto en el apartado anterior, en las tareas marcada en negrita unos párrafos más arriba, se realizaron informes entregados ya a MITERD sobre niveles de COVs en diferentes cuencas españolas con problemas de calidad del aire en lo referente a O₃ troposférico.

Para complementar el estudio de la fenomenología de los episodios de contaminación por O₃ en España se realizaron campañas de mediciones en superficie de O₃, NO₂ y COVs con dosímetros pasivos durante los meses de julio de 2019, 2020 y 2021 con los objetivos de:

- Determinar la distribución espacial y cuantificar los niveles promedio de O₃ y algunos de sus precursores (NO₂ 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.

Con este fin se realizaron campañas de medida de COVs en el Valle del Guadalquivir (2019 y 2021), Barcelona y Plana de Vic (2019), Castellón costa a interior (2020 y 2021), Portugal-Castilla y León (2020) y Madrid (2021). Los resultados de las campañas de mediciones de COVs fueron entregados por el CSIC al MITERD (informe A.3.1). En dicho informe se calcula los PMFO para cada COV analizado en las diferentes campañas.

Además, la actuación, también marcada en negrita, sobre modelización, a realizar por el BSC incluye entre las diversas tareas, **mejorar el inventario de emisiones de precursores de O₃ (NO_x y COVs) en España, y realizar el cálculo del PMFO para cada COV del inventario. Ello se ha realizado a nivel Nacional y para cada comunidad autónoma. Los resultados se presentan en un informe entregado por el BSC al MITERD (A3.5).**

Así pues, dos actuaciones del Plan Nacional de Ozono han obtenido datos sobre COVs. En ambos estudios se ha calculado para los dos ámbitos el PMFO, resultante de multiplicar su concentración o sus emisiones por el MIR. En ambos estudios pues se han identificado una serie de COVs que debido a su alta concentración registrada en las campañas de mediciones y su alta capacidad de formación de O₃, son los COVs a reducir para tener mayor efectividad en la reducción de O₃. Ambas aproximaciones (medidas en campañas e inventario de emisiones tienen ventajas, inconvenientes y limitaciones, que hace que hayan COVs que estén presentes por su alto PMFO en las listas de COVs de las campañas y no en la de los inventarios, y viceversa. **El presente informe compila los datos de PMFO para los COVs de ambos tipos de estudios, las compara, discute las razones de la inclusión o exclusión en ambos estudios y genera una lista consensuada de priorización de COVs a reducir emisiones, apoyada en bases científica de ambas aproximaciones, y con indicación de los sectores clave para cada COV a reducir, para ser utilizada en las medidas y actuaciones para reducir O₃ en el Plan Nacional.**

3. METODOLOGÍA

En el presente estudio se integran los informes de las campañas de mediciones de COVs con dosímetros pasivos en los meses de julio 2019, 2020 y 2021 realizadas en cinco zonas de interés por registrar episodios de O₃ elevados; a saber, Comunidad de Madrid 2021, Barcelona-Vic 2019, valle del Guadalquivir 2019 y 2021, Castellón-Interior 2020 y 2021 y Castilla y León 2020. A partir de los datos medios de concentración de cada COV en cada campaña se ha obtenido su PMFO, multiplicando ésta por su valor MIR específico, tal como se indica en apartados anteriores.

Por otro lado, se ha obtenido el cálculo del PMFO en base a los inventarios de emisiones de cada COV por comunidad autónoma. Se ha calculado el PMFO, multiplicando los valores de emisión por el MIR.

Una vez obtenida una lista priorizada del porcentaje de contribución al PMFO total, para cada zona y tipo de cálculo de PMFO, se ha obtenido una lista priorizada de COVs de especial interés en vías a la reducción de emisiones de precursores de O₃, para cada una de las cinco zonas estudiadas.

Finalmente se obtiene una lista de COVs priorizada por altas contribuciones al PMFO tomando en cuenta las cinco listas combinadas para su uso a nivel nacional. Como se ha indicado anteriormente y en los informes sobre COVs del CSIC y BSC al MITERD, los COVs pueden tener origen tanto natural (biogénico) como antrópico, y es evidente que el Plan Nacional de O₃ solamente puede actuar sobre las emisiones antrópicas. Sin embargo, es necesario también conocer las concentraciones de COVs biogénicos con alto PMFO en una región para poder modelizar la generación de O₃.

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

Así pues, la mayoría de los COVs oxigenados (OCOVs, sobre todo aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, los dos primeros grupos con especies con muy elevados valores MIR) pueden presentar un origen secundario mayoritario. A modo de ejemplo la oxidación del tolueno (HCOV primario) mediante el radical hidroxilo (OH) genera radicales orgánicos (que son precursores de O₃) y los aldehídos metilglioxal/glioxal y butendial (Wu et al., 2018). La del biogénico α -pineno (HCOV biogénico) da lugar a pinonaldehído, acetona, formaldehído, ácido fórmico y nitratos (Peeters et al., 2001). Hay que considerar que tanto el tolueno y el α -pineno pueden oxidarse también por O₃. Esas reacciones de ozonólisis generan rápidamente radicales OH, que a su vez reaccionan rápidamente con ambos COVs y generan los mismos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos citados en cada caso. Tolueno y α -pineno tienen ambos un MIR de 4.02 g O₃ g⁻¹ COV. Su oxidación con OH da lugar a radicales orgánicos que generan O₃ al interactuar con NO, pero además generan aldehídos y cetonas, muchos de ellos con un MIR muy superior o similar al de los HCOVs originales, como 11.2, 8.8, 7.6 y 4.0 g O₃ g⁻¹ COV para metilglioxal, glioxal, formaldehído y pinonaldehído, respectivamente.

Por todo lo expuesto las mediciones de OCOVs en aire ambiente en las campañas contienen, tanto contribuciones de COVs primarios como secundarios, mientras que los inventarios de emisión solo primarios. Además, las mediciones en aire ambiente se realizaron en el mes de julio, reflejando las concentraciones de HCOVs y OCOVs del periodo de máxima formación de O₃.

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

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

3.1. Mediciones de COVs en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021

La Figura 3 muestra de forma gráfica la cobertura geográfica de las campañas de mediciones, así como la localización de los puntos de medida. Las localizaciones exactas, las concentraciones de COVs obtenidas y los PMFOs de cada COV por campaña, se pueden consultar en los informes entregados al respecto a MITERD.

Los niveles medios (11 a 16 días según campaña) de O₃ y NO₂ se analizaron utilizando tubos difusivos (*Gradko International Limited*). Las concentraciones de HCOVs y OCOVs fueron medidas utilizando cartuchos adsorbentes instalados en cuerpos difusivos (*Radiello* RAD165 + RAD1201 y RAD145 + RAD1202, respectivamente). Los muestreos se realizaron cubriendo los siguientes periodos con los emplazamientos señalados (Figura 3):

- 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 2020: 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.

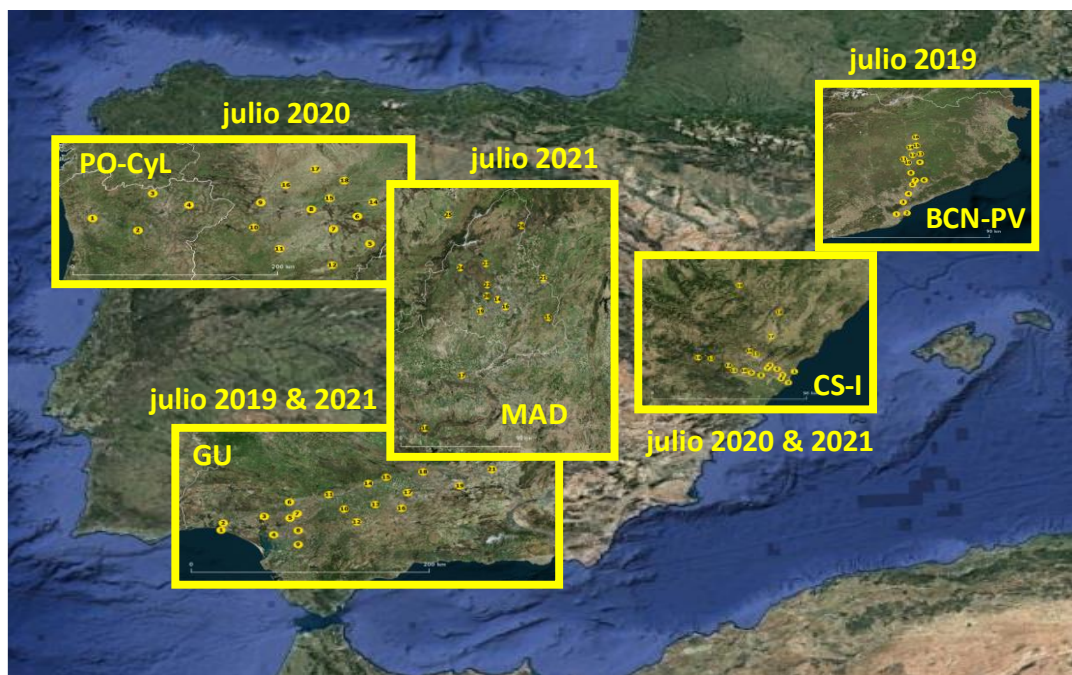


Figura 3. Zonas donde se realizaron las campañas de muestreo y análisis de O₃, NO₂ y COVs en julio de 2019, 2020 y 2021.

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

Mediante el uso de dosímetros de COVs y análisis por GC-MS, se midieron las concentraciones de 116 COVs. Con el objetivo de que todas las campañas fueran comparables entre ellas, se consideraron los COVs que presentan concentraciones superiores al límite de detección en al menos uno de todos los emplazamientos muestreados. Se seleccionaron 108 compuestos, de los cuales 49 son HCOVs y 59 OCOVs. Los COVs m,p-xileno y estireno se descartaron en la campaña de Guadalquivir 2021, Madrid 2021 y Castilla y León 2020 por problemas de contaminación de muestras.

3.1.1. Ventajas del muestreo y análisis de COVs con dosímetros pasivos

- El muestreo y análisis con dosímetros pasivos y GC-MS es de coste relativamente bajo si se compara con el de las mediciones de un equipo GC-MS o PTR-MS transportado a la zona de estudio, o bien el uso de sistemas activos (bombas y trampas) para muestreo.
- Por su relativamente bajo coste y la captura pasiva de COVs (sin necesidad de fuente de alimentación eléctrica) el muestreo se puede realizar en numerosos emplazamientos y en sitios estratégicos para el estudio de formación de O₃.
- Combinando dosímetros HCOVs y OCOVs con desorción y análisis GC-MS pueden analizarse las concentraciones en aire ambiente de alrededor 70 COVs, entre ellos muchas especies clave en la generación de O₃.
- Los dosímetros capturan tanto OCOVs primarios como secundarios.
- Los dosímetros capturan tanto COVs biogénicos como antropogénicos.
- Las campañas se realizaron en julio de 2019-2021 y por tanto reflejan concentraciones de COVs en el mes con episodios más agudos de concentración de O₃.

3.1.2. Limitaciones del muestreo y análisis de COVs con dosímetros pasivos

- El método de dosimetría pasiva de COVs es un método indicativo y no presenta la precisión y exactitud de los métodos de referencia utilizados en calidad del aire. Así pues, dan concentraciones orientativas con baja precisión.
- Además, existen limitaciones significativas para medida de niveles de COVs relevantes en la formación de O₃, como que: (i) no se puede determinar el isopreno correctamente ya que es un compuesto demasiado volátil par ser adsorbido por los dosímetros; (ii) del mismo modo no se pueden determinar COVs <C5, también con alta capacidad de formación de O₃ (tales como eteno, propeno, buteno, penteno).
- El carácter pasivo de las muestras permite realizar una zonificación de los contaminantes, pero no tiene la resolución temporal necesaria para determinar procesos concretos y puntuales de contaminación ya que el tiempo de exposición es de 5 a 15 días.
- El muestreo pasivo por difusión se puede ver afectado por elevadas velocidades del viento y por elevadas humedades continuadas en el tiempo.
- Se determinan gran cantidad de COVs, pero no todos ellos se calibran con su standard, sino con un isómero o semejante, bien por falta del standard o por falta de existencia en botellas de calibración.
- Los factores de difusión Q (que tienen en cuenta tanto la difusión, como otros parámetros) no están determinados para todas las especies ni para todos los rangos de tiempos de exposición 5 o 15 días). En caso de no estar determinado experimentalmente, se ha utilizado el factor Q del compuesto estructuralmente más similar de los que sí tenían valor de Q experimental. En el caso de las cetonas, para las cuales no hay ningún valor de Q de referencia, se ha optado por realizar un promedio entre los aldehídos semejantes.

3.2. Inventarios de emisión COVs

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

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

Como resultado de estos dos pasos se obtiene la contribución de cada especie de COVs al total de PMFO en España o por comunidad autónoma. La Figura 4 muestra el flujo de trabajo.

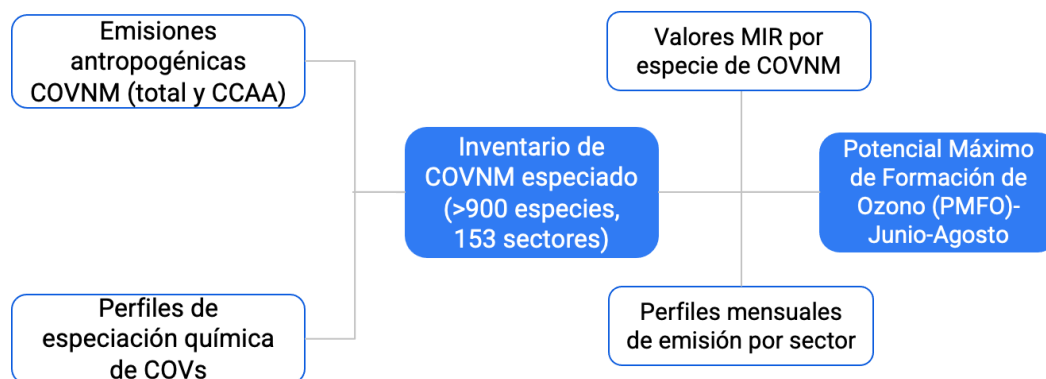


Figura 4. Flujo de trabajo para el cálculo del potencial máximo de formación de ozono (PMFO) por especie de COVs y actividad.

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

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

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

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

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

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

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

Los valores de PMFO asociados a cada especie se calcularon como se ha expuesto anteriormente multiplicando para cada especie de COVs su emisión por su correspondiente valor MIR. Se han tenido en cuenta las emisiones de COVs para el periodo comprendido entre los meses de junio y agosto, cuando los niveles de O₃ son máximos. Para ello, las emisiones totales anuales de COVs se desagregaron a nivel mensual haciendo uso de los perfiles temporales de emisión del modelo HERMESv3 (Guevara et al., 2020), y que se basan en datos de actividad asociados a cada sector contaminante, como son datos estadísticos de producción de energía, conteos de tráfico o índices de producción industrial.

3.2.1. Ventajas de los inventarios de emisión de COVs

- El inventario permite obtener no solamente las emisiones de cada especie de COVs incluida en el inventario, sino la contribución relativa de los diferentes sectores de actividad SNAP, con lo que aporta la contribución de fuentes a la emisión total, parámetro clave a la hora de proponer actuaciones para reducir emisiones.
- Incluye un gran número de especies de COVs (más de 900), muchos sectores (153) y pueden desagregarse las emisiones y contribuciones de fuentes por comunidad autónoma.
- El inventario nacional español comprende una serie temporal que cubre, actualmente, el periodo que va desde el año 1990 hasta 2020, lo que permite poder ver tendencias y evoluciones de especies de COVs y de la contribución de las distintas actividades al total de emisiones.
- Los inventarios de emisión son necesarios para modelizar las concentraciones de O₃ en aire ambiente, y por tanto para modelizar el efecto de las posibles medidas y actuaciones de reducción de precursores sobre los niveles de O₃.
- Los inventarios son necesarios para aplicar techos nacionales de emisión regulados por la legislación vigente y se actualizan de manera anual de acuerdo con las obligaciones de reporte incluidas en el CLRTAP y la Directiva de la Unión Europea 2016/2284.

3.2.2. Limitaciones de los inventarios de emisión de COVs

- Los perfiles de emisión de COVs de los diferentes sectores incluidos en los inventarios de emisión se limitan a un número limitado de especies de COVs, y no en todos los casos contienen las que pueden presentar mayores PMFO.
- Muchos de estos perfiles fueron obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EEUU, y probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.
- Las emisiones de OCOVs incluidas en los inventarios solamente contienen las emisiones de OCOVs primarios, mientras que en aire ambiente existe una gran proporción de OCOVs secundarios generados a partir de HVOCs primarios. Por tanto, las contribuciones de OCOVs al PMFO utilizando inventarios de emisión estarán en muchos casos infravaloradas respecto a las correspondientes al PMFO de los OCOVs medidos en aire ambiente.
- Los inventarios contienen solamente COVs antropogénicos que son sobre los que se puede actuar.
- Las emisiones en cuanto a volumen y especies se calculan en base al 'normal funcionamiento' de una planta industrial, vehículo, central térmica, caldera, etc. Es evidente que en episodios determinados las citadas fuentes pueden tener escapes, malfuncionamiento, u otras causas que hagan que tanto el perfil de emisión como el volumen de la misma disten de las condiciones normales.
- Según el Informe de Inventario Informativo Español (MITERD, 2021a), se estima que las emisiones de COVNM en España tienen una incertidumbre del orden del $\pm 51.9\%$. Esta incertidumbre es mucho mayor que la estimada para otros contaminantes como NOx ($\pm 16.2\%$) o SOx ($\pm 18.6\%$). Esto se relaciona principalmente con la gran incertidumbre en los factores de emisión de COVNM asociados a ciertos sectores clave como las aplicaciones de recubrimiento ($\pm 58\%$) o el uso doméstico de solventes ($\pm 67\%$).

3.3. Otras limitaciones

Es importante resaltar que en este informe comparamos los resultados del cálculo del PMFO de los COVs del inventario de emisiones de una comunidad autónoma, mientras que los obtenidos a partir de las mediciones de COVs en aire ambiente se centran en mediciones de una determinada zona que no cubre en su totalidad la comunidad autónoma.

Además, como se ha expuesto anteriormente el PMFO no se alcanza, pues supondría que todo el COV es utilizado para la generación de O₃, lo cual no ocurre. Sin embargo, sí que permite identificar aquellos COVs que por su concentración y MIR específico son susceptibles de generar más O₃.

4. LISTAS PRIORIZADAS DE COVs EN BASE A SU MÁXIMO POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO (PMFO)

Una vez obtenidas las concentraciones promedio de cada COV para cada campaña de Julio 2019-2021, se ha procedido a multiplicar su concentración media en aire ambiente ($\mu\text{g m}^{-3}$) por el MIR respectivo (μg máximos de O₃ que puede formarse por cada μg de COV específico) según Vernecek et al. (2018) y se ha obtenido el PMFO en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ máximos atribuibles al COV específico. Como se ha comentado anteriormente, este PMFO no se alcanza pues hay competencia entre los diversos COVs, ni llega a reaccionar en su totalidad cada COV para generar O₃.

Del mismo modo se ha calculado el PMFO para cada COV incluido en los inventarios de emisión a nivel nacional y para cada comunidad autónoma. Multiplicando las emisiones de cada COV por el MIR se ha transformado el inventario de kg o toneladas de COV por su PMFO respectivo.

En ambos casos no coincide el orden de mayores concentraciones o de emisiones de los COVs con el orden del PMFO, dado que COVs con bajas concentraciones o emisiones y un alto MIR pueden adelantar en el ranking de PMFO a otros COVs con elevadas concentraciones o emisiones y bajo MIR.

Los COVs que ocupen los primeros puestos en el ranking de PMFO deberían de ser los objetivos principales de los planes de reducción de precursores COVs en el Plan Nacional de O₃.

Las Tablas 2 a 13 muestran la priorización de COVs objetivo de reducción de emisiones en base a las respectivas contribuciones al PMFO, combinando criterios del estudio del PMFO calculado a partir de los inventarios de emisión y de las campañas de mediciones de COVs en aire ambiente en julio 2019-2021.

Como se ha descrito anteriormente hay especies de COVs que no se incluyen en uno u otro tipo de aproximaciones al cálculo de PMFO por causas metodológicas. Entre los más relevantes se identifican las siguientes especies:

- **No identificadas por las mediciones de COVs** en aire ambiente por no ser detectables con la metodología de dosimetría pasiva utilizada:
 - Con altas contribuciones a PMFO: Eteno, propeno, buteno, etanol, butano, isopreno.
 - Con menores contribuciones a PMFO: Ciclopentano, 1,3, butadieno, isobutano, metil-isobutil-cetona, biacetil.
 - No analizadas en algunas de las campañas de mediciones: Estireno, 1,2,3, trimetil-benceno.
- **No incluidas en los inventarios de emisión o con muy bajo PMFO en el inventario de emisiones** por:
 - No estar incluidos en los perfiles de las emisiones o presentar muy bajos valores en dichos inventarios de emisión: Etilbenceno, hepteno, octeno, 4-etiltolueno, propil-benceno, dodecano, decano, heptano, trimetil-benceno isómeros 1 y 2, 1,3,5 trimetil-benceno, tetra-clor-etileno, 2,2 dimetil-butano, metil-ciclo-hexano.
 - Ser de origen mayoritariamente secundario y aparecer en altas concentraciones en el aire ambiente, pero con bajas emisiones en el inventario de emisiones (que incluye solamente la fracción primaria): Butanal, hexanal, heptanal.

- Ser de origen biogénico, ya que el presente estudio solo considera el inventario de emisiones antropogénico: α -pineno, β -Pineno, Camfeno, Limoneno, m-Cimeno, Sabinaketona

4.1. Cuenca de Madrid

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

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas. Son compuestos que raramente se pueden medir en la atmósfera por su alta reactividad.

La Tabla 3 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

4.2. Cataluña / Barcelona-Vic

La Tabla 4 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Cataluña y de las concentraciones de COVs medias obtenidas en la campaña de julio 2019 en la Cuenca Barcelona-Vic. Los 17 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **Propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3, butadieno, 1,3,5 trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4, trimetilbenceno, propilbenceno, 1,2,3, trimetilbenceno**. Además, **butanal, heptanal, nonanal, hexanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que debido a los altos niveles de O₃ en la cuenca Barcelona-Vic, los HVOCs se oxidan rápidamente y el PMFO se caracteriza por **altas contribuciones de OCOVs al PMFO comparado con otras zonas estudiadas. Alto O₃ genera más OCOVs, que a su vez tienen generalmente mayor capacidad de formación de O₃**. La mayor contribución de butanal en el PMFO de las campañas respecto al inventario puede deberse a su origen parcialmente secundario.

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas.

La Tabla 5 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

Tabla 2. Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad de Madrid y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en la Cuenca de Madrid, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

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

Tabla 3. Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en la Comunidad de Madrid. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 2).

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

Tabla 4. Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Cataluña y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2019 en la Cuenca de Barcelona-Plana de Vic, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En anaranjado se marcan los COVs de origen mayoritariamente secundario que se originan de la oxidación de otros COVs. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 24, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

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

Tabla 5. Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Cataluña. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 4).

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

4.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior

La Tabla 6 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en las campañas de julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior. Los 17 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **Tolueno, o,m,p xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3-trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4, trimetilbenceno, ciclopentano, metil-isobutil-cetona, propeno, propilbenceno, 1,3 butadieno**. Además, **butanal y heptanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que algunos **COVs biogénicos en la Cuenca de Castellón-Interior aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas**.

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas.

La Tabla 7 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

4.4. Andalucía / Guadalquivir

La Tabla 8 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la comunidad autónoma de Andalucía y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en las campañas de julio 2020 y 2021 en Guadalquivir. Los 21 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **Eteno, etanol, propeno, o,m,p xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4 trimetilbenceno, , etiltolueno, butano, baicetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3 trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno, estireno**.

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas.

La Tabla 9 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

4.5. Castilla y León

La Tabla 10 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Castilla y León y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en la campaña de julio 2020 en la misma comunidad autónoma. En este caso se han excluido las mediciones hechas en territorio portugués.

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

cetona. Además, **butanal, hexanal, heptanal, metilglioxal, nonanal y glioxal** también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído.

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas.

La Tabla 11 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

Tabla 6. Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

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

Tabla 7. Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Castellón-Interior/Comunidad Valenciana. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 6).

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

Tabla 8. Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Andalucía y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en el Valle del Guadalquivir y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

Contribución a PMFO según inventario			Contribución a PMFO según medidas			Orden de la contribución al PMFO excluidos COVs biogénicos			
Especie	%	Orden	Especie	%	Orden	Especie	Inventario	Medidas	Combinado
Eteno	9	1	o, m, p xileno	23	1	Eteno	1	?	1
Etanol	8	2	Tolueno	20	2	Etanol	2	?	2
Formaldehído	7	3	Etilbenceno	14	3	Propeno	3	?	3
Propeno	5	4	Formaldehído	7	4	o, m, p, xileno	5	1	4
o, m, p, xileno	5	5	Octeno	7	5	Tolueno	7	2	5
Acetaldehído	4	6	Acetaldehído	5	6	Etilbenceno	46	3	6
Tolueno	4	7	Hepteno	2	7	Formaldehído	3	4	7
Butano	3	8	α-pineno	2		Acetaldehído	6	6	8
Baicetil	3	9	Butanal	2	8	Buatal	60	8	9
Ciclopentano	3	10	Metilciclohexano	2	9	Metilciclohexano	95	9	11
Buteno	3	11	1,2,4 trimetilbenceno	2	10	1,2,4 trimetilbenceno	17	10	12
Hexano	3	12	4-Etiltolueno	2	11	Etiltolueno	94	11	13
Estireno	2	13	Camfeno	2		Butano	8	?	14
Furfural	1	14	Limoneno	1		Baicetil	9	?	15
Acroleína	1	15	Sabinaketona	1		Ciclopentano	10	?	16
Isobutano	1	16	1,2,3 trimetilbenceno	1	12	Buteno	11	?	17
1,2,4	1	17	Propilbenceno	1	13	1,2,3 trimetilbenceno	?	12	18
Metil-glioxal	1	18	m-Cimeno	1		Propilbenceno	67	13	19
1,3-butadieno	1	19	Hexano	1	14	Hexano	12	14	20
Isopentano	1	20	1,3,5-Trimetilbenceno	1	15	1,3,5-Trimetilbenceno	31	15	21
			Heptano	1	16	Estireno	13	?	22
			Nonano	0	17	Heptano	76	16	23
			Tetradecano	0	18	Nonano	87	17	24
			Heptanal	0	19	Tetradecano	298	18	25
			Dodecano	0	20	Heptanal	32	19	26
			Benceno	0	21	Dodecano	170	20	27
			β-Pineno						
			Butilacetato	0	22				

Tabla 9. Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Guadalquivir/Andalucía. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 8).

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

Tabla 10. Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Castilla y León y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en Portugal-Castilla y León y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En amarillo se resaltan los COVs que aportan >2% al PMFO. En verde se resaltan los COVs de origen biogénico. Los interrogantes indican que no se han tenido en cuenta en los inventarios o en las mediciones por las razones expuestas en el texto. En la columna 'Combinados' se indica del 1 al 15, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar >2% del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo.

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

Tabla 11. Actividades SNAP con mayores emisiones de COVs que aportan >2% del PMFO en Castilla y León. La lista de COVs sigue un orden decreciente de % del PMFO del ranking combinado (inventarios y medidas de la Tabla 10)

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

4.6. COVs comúnmente con altos PMFO en las cinco zonas

La Tabla 12 muestra una comparación de las listas priorizadas por porcentaje de contribución al PMFO de las cinco zonas estudiadas, teniendo en cuenta la combinación de los resultados de los cálculos realizados en base a las mediciones de campo en julio 2019-2021 y en base a los inventarios de emisión. Los COVs con mayores contribuciones están coloreados para poder identificarlos con mayor facilidad en cada lista e identificar fácilmente cuales coinciden como altos contribuidores al PMFO en varias zonas.

La Tabla 13 muestra finalmente la lista priorizada de los 19 COVs (y sus principales sectores de emisión) que aportan más PMFO teniendo en cuenta las cinco zonas y los resultados de mediciones de COVs en aire ambiente y el inventario de emisiones. Según estos resultados, **los COVs con mayor contribución a la formación de O₃ en España, y sobre los que hay que realizar esfuerzos para reducir sus emisiones son: o,m,p xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3, trimetilben., 1,3,5 trimetilben., 1,2,4 trimetilben., etiltolueno y propilbenceno.**

Se excluyen octeno y hepteno, por problemas analíticos en las campañas.

Tabla 12. Comparación de listas de COVs ordenadas por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021 en Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-Interior, Guadalquivir y Castilla y León.

Ranking MPFO	MAD	BCN	CS	GUA	CyL
o, m, p xileno	1	Propeno	1	Etano	1
Etilbenceno	2	Etanol	2	Etanol	2
Tolueno	3	Etano	3	Propeno	3
Formaldehído	4	Tolueno	4	o, m, p, xileno	4
Acetaldehído	5	o, m, p xileno	5	Tolueno	5
Etano	6	Hepteno	6	Etilbenceno	6
Ciclopentano	7	Heptanal	7	Formaldehído	7
Estireno	8	Etilbenceno	8	Octeno	8
Butano	9	Butanal	9	Acetaldehído	9
Octeno	10	Formaldehído	10	Hepteno	10
Butanal	11	Estireno	11	Butanal	11
Etiltolueno	12	Butil/Etil acetato	12	Metilciclohexano	12
Propilbenceno	13	Acetaldehído	13	1,2,4 trimetilbenc	13
1,2,4, trimetilbenc	14	Nonanal	14	Etiltolueno	14
1,2,3, trimetilbenc	15	Butano	15	Butano	15
Hepteno	16	1,3, butadieno	16	Biacetil	16
Dodecano	17	1,3,5-trimetilbenc.	17	Ciclopentano	17
Decano	18	Ciclopentano	18	Buteno	18
Acetato de etilo	19	Octeno	19	1,2,3 trimetilbenc	19
Propeno	20	Hexanal	20	Propilbenceno	20
1,3,5 trimetilbenc	21	1,2,4-trimetilbenc.	21	Hexano	21
Isobutano	22	Propilbenceno	22	Heptanal	22
Etanol	23	1,2,3-5trimetilbenc	23	Metilglioxal	23
Heptanal	24	Heptano	24	Nonanal	23
				Octeno	24

Tabla 13. Lista de COVs ordenados por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2019-2021 que aparecen entre los principales contribuidores al PMFO en Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-Interior, Guadalquivir y Castilla y León. Así mismo se, añaden los sectores SNAP con mayores contribuciones al inventario.

	Especie	1_sector	2_sector	3_sector
1	o,m,p xileno	060107: Aplicación de pintura: madera	060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
2	Tolueno	060108: Otras aplicaciones de pintura en Industria	060107: Aplicación de pintura: madera	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana
3	Etanol	100904: Gestión de estiércol de otros sistemas	040605: Pan	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
4	Eteno	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aerop. (altura < 1000 m)
5	Propeno	040509: Polipropileno	040501: Etileno	040506: Polietileno baja densidad
6	Etilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
7	Formaldehído	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020105: Motores estacionarios en el sector comercial e institucional
8	Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Vertederos controlados	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos
9	Acetaldehído	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)
10	Octeno	080502: Tráfico internacional en aeropuertos (altura < 1000 m)	080501: Tráfico nacional en aeropuertos (ciclos A-D; altura < 1000 m)	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos
11	Hepteno	080502: Tráfico internacional en aeropuertos (altura < 1000 m)	080501: Tráfico nacional en aeropuertos (ciclos A-D; altura < 1000 m)	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos
12	Butanal	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	080502: Tráfico internacional en aerop. (altura < 1000 m)
13	Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
14	Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	0706: Evaporación de gasolina de los vehículos	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
15	1,2,3, trimetilben.	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
16	1,3,5 trimetilben.	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
17	1,2,4 trimetilben.	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales
18	Etiltolueno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
19	Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)	060201: Desengrasado de metales

5. REFERENCIAS

- Bray, C.D., Strum, M., Simon, H., Riddick, L., Kosusko, M., Menetrez, M., Hays, M.D., Rao, V.: An assessment of important speciate profiles in the EPA emissions modelling platform and current data gaps. *Atmospheric Environment* 207, 93–104, 2019
- 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
- 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
- Fischer A., Ljungström E., Langer S.: Ozone removal by occupants in a classroom. *Atmos. Environ.*, 81, 11-17, 2013
- Guevara, M., Tena, C., Porquet, M., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C.: HERMESv3, a stand-alone multi-scale atmospheric emission modelling framework – Part 2: The bottom-up module, *Geosci. Model Dev.*, 13, 873–903, <https://doi.org/10.5194/gmd-13-873-2020>, 2020
- MITERD: Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico, Informative inventory report. reporting to the European commission under directive (EU) 2016/2284, 2021
- Passant, N.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. AEA Technology. 2002
- Peeters, J., Vereecken, L., Fantechi, G.: The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of α -pinene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5489-5504, 2001
- 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
- Theloke, J., Friedrich, R.; Compilation of a database on the composition of anthropogenic voc emissions for atmospheric modeling in europe. *Atmospheric Environment* 41, 4148–4160, 2007
- US-EPA: Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, 2006

- 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
- 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