

# Actividades de estimación de emisiones especiadas de COVNM enfocadas al diseño de recomendaciones preliminares para la mitigación del ozono en España

TRANSFERENCIA DE MITERD AL CSIC-BSC, 20213TE002 “TRANSFERENCIA A  
CSIC-BSC PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON LA CONTAMINACIÓN  
ATMOSFÉRICA DEL OZONO”

Realizado por:



Para:

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



Diciembre de 2022

**Autores:**

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

**Earth Sciences Department**

**Barcelona Supercomputing Center - Centro Nacional de Supercomputación (BSC-CNS)**

Xavier Querol

**Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA - CSIC)**

## Tabla de contenido

<b>1</b>	<b>Resumen ejecutivo</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Introducción</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Objetivos y alcance</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Metodología</b>	<b>13</b>
4.1	Emisiones especiadas de COVNM . . . . .	13
4.2	Potencial de formación de ozono . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>15</b>
5.1	Contribución por especies de COVNM al PMFO . . . . .	15
5.2	Contribución sectorial al PMFO . . . . .	17
5.3	Variabilidad espacial . . . . .	18
5.4	Impacto de las proyecciones de emisiones para 2030 al PMFO . . . . .	22
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>24</b>
6.1	Recomendaciones . . . . .	25
6.2	Limitaciones e incertidumbres . . . . .	27

## Lista de figuras

1	Flujo de trabajo para el cálculo del potencial máximo de formación de ozono (PMFO) por especie de COVNM y actividad. . . . .	13
2	Variación mensual de la contribución por sector a las emisiones totales de COVNM (kt) en 2019 para España. Fuente: (Oliveira et al., 2022) . . . . .	15
3	Comparación de emisiones y el PMFO (kt) de las diez principales especies de COVNM basados en el PMFO, entre junio y agosto de 2019. “Xilenos” incluye todos los isómeros de xileno (m/o/p-xileno). Fuente: (Oliveira et al., 2022) . . . . .	16
4	Contribución de los distintos grupos químicos al total de COVNM (kt) y del PMFO (kt) para el año de 2019 (junio a agosto). Fuente: (Oliveira et al., 2022)	17
5	a) Contribución de cada sector SNAP (kt) y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019. Fuente: (Oliveira et al., 2022) . . . . .	18
6	Contribución sectorial para comunidades autónomas (NUTS 2) entre junio y agosto para 2019, donde: a) Madrid, b) Cataluña, c) Valencia, d) Andalucía, y e) Extremadura. Fuente: (Oliveira et al., 2022) . . . . .	21
7	Variación del PMFO (%) en 2030 respecto a 2019 para sectores seleccionados. Fuente: (Oliveira et al., 2022) . . . . .	24

## Lista de tablas

1	Contribución al total de PMFO de las 5 principales especies de COVNM por CCAA entre junio y agosto de 2019. La primera columna de la tabla da la referencia Chemical Abstract Service (CAS) de cada especie. . . . .	19
2	Contribución al total de PMFO de los 5 principales sectores de COVNM por CCAA entre junio y agosto de 2019. . . . .	22

# 1 Resumen ejecutivo

La contaminación por ozono ( $O_3$ ) es un problema persistente en muchas regiones de España, por lo que comprender las emisiones y tendencias de los precursores de  $O_3$  es fundamental para diseñar estrategias de control eficaces. En este trabajo estimamos el impacto de las especies de compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) sobre el potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) utilizando el método del incremento máximo de reactividad (MIR). Para ello, desarrollamos un inventario de emisiones de COVNM especiados para España para el año 2019, combinando el inventario de emisiones nacional elaborado por el MITERD con perfiles de especiación químicos. Posteriormente, asignamos a cada especie de COVNM individual su correspondiente MIR, lo que nos permite estimar su valor de PMFO. Como resultado de estos dos pasos se obtiene la contribución de cada especie de COVNM individual (más de 900) y fuente de emisión (153 actividades) al total de PMFO en España y por comunidad autónoma (CCAA). El presente estudio analiza también las proyecciones de emisiones para 2030 para cuantificar el impacto esperado de las medidas incluidas en el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) y el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) sobre los futuros niveles del PMFO.

Los resultados del trabajo permiten concluir que:

- Las 10 principales especies de COVNM que contribuyen al PMFO en España según los inventarios de emisión son: etanol, eteno, propeno, formaldehído, tolueno, xilenos, 1,3-butadieno, estireno, n-butano y ciclopentano, que en conjunto son responsables del 54% del PMFO total a partir del inventario.
- Las principales especies identificadas en todas las CCAA son el: eteno, etanol, formaldehído, propeno, xilenos, y tolueno. Excepto en Extremadura donde el n-hexano es la segunda especie más importante para el PMFO con 9.7% del total, que se origina principalmente de la extracción de grasas y aceites.
- Las principales actividades que actualmente contribuyen al PMFO en España son el sector de los disolventes, principalmente para múltiples aplicaciones de pinturas (18%), y el uso doméstico de disolventes (6%), la gestión de estiércol (16%), y la quema de residuos agrícolas (4%).
- El impacto de estos sectores cambia de manera significativa cuando se analizan los resultados en las Comunidades autónomas que presentan más problemas de  $O_3$ . Las tres actividades SNAP que más contribuyen al PMFO de cada CCAA son:
  - **Madrid:** Otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (14.8%), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (10.4%), y vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana (SNAP 070103) (7.4%).
  - **Cataluña:** gestión de estiércol (SNAP 100904) (13%), industria química orgánica: Polipropileno (SNAP 040509) (13%), y otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (9.2%).
  - **Valencia:** Otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (11.2%), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (7.9%), y aplicación de pintura: madera (SNAP 060107) (7.3%).

- **Andalucía:** Quema de residuos agrícolas (SNAP 0907) (20.4%), gestión de estiércol (SNAP 100904) (7.7%), y uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (7%).
- **Extremadura:** gestión de estiércol (SNAP 100904) (23.4%), quema de residuos agrícolas (SNAP 0907) (16.3%), y extracción de grasas y aceites (SNAP 060404) (9.4%).
- Las proyecciones de emisiones para el 2030 señalan un aumento significativo (+37%) del PMFO del sector de la generación de electricidad, debido principalmente al aumento previsto en el uso de biomasa para la generación de electricidad.
- De manera similar, el rol de las emisiones procedentes de motocicletas y ciclomotores, para las que se estima un incremento del PMFO del 16%, puede volverse más relevante en el futuro.

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

- El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20% del PMFO total en España. El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. El uso de productos en aerosol o con bajo contenido de disolventes podría reducir las emisiones generales de COVNM en un 40-65% (EEA, 2019). Derwent et al. (2007) mostraron que la sustitución de los xilenos en el uso de disolventes conduciría a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de disolventes. Así la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios (Bockemeier, 2020).
- La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6%). Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular (MPR, 2022), esta actividad queda totalmente prohibida. Se espera que la implementación de estas leyes reduzca significativamente las emisiones de esta actividad. Por lo tanto, la única recomendación es monitorear la actividad ilegal, ya que tiene un impacto significativo, particularmente cuando se queman plásticos y otros desechos.
- El uso doméstico de disolventes es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (es decir, productos cosméticos, domésticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden ser productos en aerosol o no. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en aerosol, ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. Reemplazar el propulsor de GLP con propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVNM entre -30 y -52% (Nourian et al., 2021).

- Las operaciones de gestión de estiércol tienen una contribución significativa al PMFO total. Como se identifica en (Pedersen et al., 2021), se necesita más investigación para estimar con precisión los factores de emisión de COVNM de este sector y así identificar medidas de mitigación efectivas. Sin embargo, algunas medidas, que ya están definidas en (EMEP, 2019), pueden ser el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, y el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVNM.
- Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña la producción de polipropileno (13% de contribución al total de PMFO) o la extracción de grasas y aceites (9%) en Extremadura, que es una fuente importante de hexanos. Las reducciones en estos sectores pasan por la aplicación de tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y métodos modernos de reducción disponibles. Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de disolventes, Kumar et al. (2017) señala que combinar disolventes verdes con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.
- El análisis de contribución por especies y fuentes de emisión se realiza a nivel nacional y por comunidades autónomas. Un análisis a un nivel espacial más detallado (e.g. valle del Guadalquivir, ciudades grandes españolas) podría permitir identificar otras fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios, como por ejemplo la industria petroquímica de Huelva (Massagué et al., 2021) o las emisiones fugitivas que ocurren durante el repostaje de vehículos en gasolineras (Huy and Kim Oanh, 2020). Respecto a las gasolineras, y aunque según la legislación española es obligatoria la aplicación de absorbentes de volátiles en los surtidores de combustible, su aplicación real es del todo insignificante. Por ello, se recomienda que se haga cumplir la ley al respecto para reducir las emisiones de COVNM asociadas a este sector.
- Con respecto a las proyecciones para 2030, el aumento esperado en las emisiones de COVNM de la combustión de biomasa en las centrales eléctricas se espera que tenga un elevado impacto en el PMFO, por lo que se recomienda aplicar la obligatoriedad de controles de emisiones de COVNM en las futuras plantas. Por otra parte, el sector del transporte muestra una tendencia creciente de las emisiones de COVNM procedentes de ciclomotores y motocicletas a gasolina, que principalmente ocurren en entornos urbanos. La promoción y consolidación de modelos de movilidad eléctrica que ya han empezado a establecerse en algunas ciudades como Barcelona (e.g. Motosharing) puede ayudar a reducir las emisiones de este sector.

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

- Los perfiles de especiación utilizados contienen en algunos casos un número limitado de especies de COVNM, y no en todos los casos contienen las que pueden presentar mayores PMFO.

- Algunos de estos perfiles fueron obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EEUU, y probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.
- Las emisiones de especies de COVs oxigenados (OCOVs) incluidas en el estudio solamente contienen las emisiones de OCOVs primarios, mientras que en aire ambiente existe una gran proporción de OCOVs secundarios generados a partir de los COVs halogenados (HCOVs) primarios. Es el caso, por ejemplo, del formaldehído, cuya producción secundaria representa más del 90% (Su et al., 2019). Por tanto, las contribuciones de OCOVs al PMFO estarán en muchos casos infravaloradas respecto a las correspondientes al PMFO de los OCOVs medidos en aire ambiente.
- El estudio se focaliza sobre las especies y fuentes de emisión de COVNM antropogénicos, ya que son sobre los que principalmente se puede actuar. No se incluyen ni las emisiones biogénicas procedentes de ecosistemas (bosques, cultivos) ni de zonas o infraestructuras verdes urbanas, sobre las que sí hay un margen de actuación a través de la gestión de las denominadas Soluciones Basadas en la Naturaleza (nature based solution).
- Según el Informe de Inventario Informativo Español (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 disolventes ( $\pm 67\%$ ).
- Las emisiones en cuanto a volumen y especies se calculan en base al 'normal funcionamiento' de una planta industrial, vehículo, central térmica, caldera,... Es evidente que en episodios determinados las citadas fuentes pueden tener escapes, mal funcionamiento, u otras causas que hagan que tanto el perfil de emisión como el volumen de la misma disten de las condiciones normales.
- En general, la formación de O<sub>3</sub> es más sensible a las emisiones de COVNM para regímenes limitados por este contaminante, que son comúnmente áreas urbanas. Por lo tanto, abordar las fuentes de COVNM con estrategias reactivas puede ser más eficiente, pero según el régimen de formación puede tener un impacto limitado. De aquí que las recomendaciones proporcionadas en este estudio deben combinarse con otras medidas que aborden otros precursores de emisiones de O<sub>3</sub>, principalmente NOx, que tienen un rol clave en los niveles de O<sub>3</sub> rurales, donde el régimen de formación está limitado por este contaminante.
- Los valores MIR utilizados para calcular el PMFO de cada especie de COVNM se cuantifican en condiciones específicas que pueden no ser representativas de las condiciones ambientales. Realizar una modelización de calidad del aire permitiría cuantificar el impacto que los diferentes sectores pueden tener en condiciones ambientales.

Los resultados de emisión derivados del presente trabajo se han combinado con los trabajos de campañas de medición de COVNM realizados durante julio 2019-2021 por el CSIC, con el objetivo de elaborar unas listas priorizadas de especies de COVs a tener en cuenta en los planes de reducción emisiones dentro del Plan Nacional de O<sub>3</sub>. Los resultados de este estudio

se recogen en el informe "Compuestos Orgánicos Volátiles de especial interés para su reducción en base a los estudios del Plan Nacional de Ozono".

## 2 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) desempeñan un papel importante en la formación de  $O_3$  (Monks et al., 2015) y pueden ser de origen antropogénico (ACOVs) o biogénico (BCOVs) (Guenther et al., 1995). Los COVNM pueden ser oxidados por radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) en presencia de la luz solar, produciendo COVs oxigenados (OCOVs), radicales orgánicos ( $\cdot RO_2$ ) y radicales hidroperoxilo ( $\cdot HO_2$ ). Estos dos radicales oxidan el óxido de nitrógeno (NO) en dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). El último se fotodisocia en NO y  $O^*$  (oxígeno activado), que reacciona con el oxígeno ( $O_2$ ) para generar  $O_3$  (EPA, 2006).

El potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) es un parámetro que se ha utilizado ampliamente para clasificar y describir el papel individual de los COVNM en la formación de  $O_3$  y posteriormente poder diseñar estrategias de control más eficientes (Hakami et al., 2004; Capps et al., 2010). El PMFO de cada COVNM se cuantifica por su reactividad incremental máxima (MIR, de las siglas en inglés *maximum incremental reactivity*), que se define como el número de gramos adicionales en un sistema atmosférico de  $O_3$  formados por gramo de compuesto de COVNM (Carter, 2010).

Este trabajo identifica las principales especies de COVNM y fuentes de emisión que contribuyen al PMFO en España. Para ello, desarrollamos un inventario de emisiones de COVNM especiados para España para el año 2019, combinando el inventario de emisiones nacional elaborado por el MITERD con perfiles de especiación químicos. Posteriormente, asignamos a cada especie de COVNM individual su correspondiente MIR, lo que nos permite estimar su valor de PMFO. Como resultado de estos dos pasos se obtiene la contribución de cada especie de COVNM individual (más de 900) y fuente de emisión (153 actividades) al total de PMFO en España y por comunidad autónoma (CCAA). El presente estudio analiza también las proyecciones de emisiones para 2030 para cuantificar el impacto esperado de las medidas incluidas en el *Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica* (PNCCA) y el *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima* (PNIEC) sobre los futuros niveles del PMFO. En base a los resultados obtenidos, proponemos un conjunto de recomendaciones para reducir las emisiones de las principales especies de COVNM que contribuyen a los niveles de  $O_3$  en España.

### **3 Objetivos y alcance**

El objetivo principal de este trabajo es identificar las especies individuales de COVNM y fuentes de emisión que presentan una mayor contribución al potencial máximo de formación de ozono (PMFO) en España. Para ello se ha llevado a cabo una recopilación y análisis de perfiles de especiación químicos disponibles en la literatura, que se han utilizado para desagregar las emisiones de COVNM totales reportadas por el MITERD a especies químicas individuales y posteriormente asignarles un valor de MIR.

El trabajo se focaliza en las emisiones primarias de origen antropogénico, ya que son las fuentes sobre las que se puede actuar. El análisis de la contribución por sectores y especies al total del PMFO se lleva a cabo a nivel nacional (España peninsular) y para las comunidades autónomas que presentan mayores problemas de O<sub>3</sub>, incluyendo: Madrid, Cataluña, Comunidad Valenciana, Andalucía y Extremadura. Así mismo, el estudio tiene en cuenta las emisiones que ocurren entre los meses de Junio y Agosto, cuando los niveles de O<sub>3</sub> son más altos.

## 4 Metodología

El cálculo del PMFO asociado a cada especie individual de COVNM se realiza mediante dos pasos (Fig.1):

- Desagregación de las emisiones de COVNM 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.

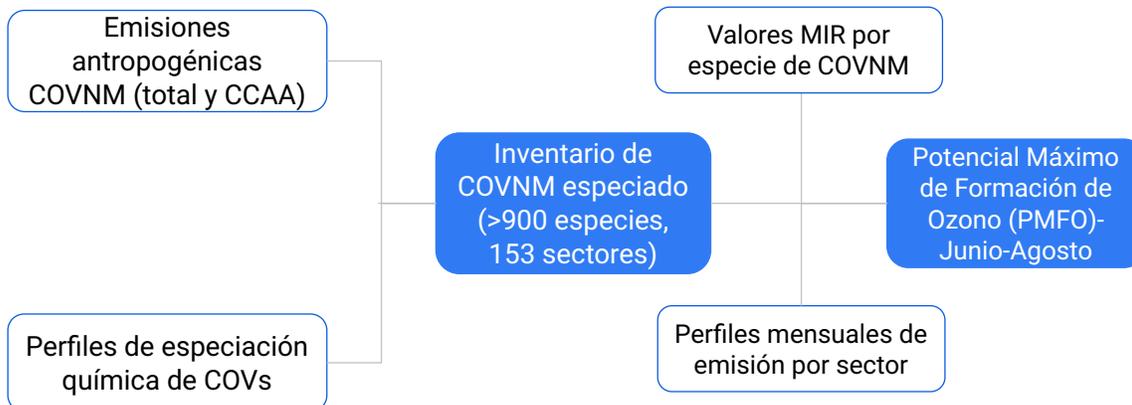


Fig. 1: Flujo de trabajo para el cálculo del potencial máximo de formación de ozono (PMFO) por especie de COVNM y actividad.

Los siguientes subapartados describen en detalle los pasos seguidos e información utilizada para el cálculo de PMFO por especie y fuente de emisión.

### 4.1 Emisiones especiadas de COVNM

Los COVNM tienen en cuenta la emisión de cientos de diferentes especies químicas, cuya proporción depende de la fuente de emisión, tecnología, proceso y combustible usado. Para desagregar las emisiones de COVNM totales a especies químicas individuales, una práctica común es la utilización de perfiles de especiación química.

Las emisiones de COVNM especiadas que se estiman en este trabajo utilizan como base la edición 2021 del inventario nacional de emisiones antropogénicas de COVNM para el año 2019 reportado en el marco del *Convenio sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia* (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, 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 COVNM 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). Las emisiones biogénicas (procedentes de ecosistemas naturales, cultivos y zonas verdes urbanas), a pesar de su importancia significativa en la formación de O<sub>3</sub> (Weng et al., 2020; Sindelarova et al., 2022), se excluyeron principalmente porque este estudio se centra en las fuentes principales que pueden ser reguladas por las autoridades públicas. La gestión de las denominadas Soluciones Basadas en la Naturaleza (Nature Based Solutions) en entornos urbanos permiten un grado de actuación que se podría abordar en trabajos futuros.

Los perfiles de especiación se obtienen de distintas fuentes de información, incluyendo principalmente la base de especiación norteamericana SPECIATEv5.1 de la *Environmental Protection Agency* (Simon et al., 2010; Bray et al., 2019), ) y las bases de especiación europeas de Theloke and Friedrich (2007) y Passant (2002). Para las actividades de emisión que contribuyen más al total de COVNM se ha intentado trabajar en la medida de lo posible con perfiles de especiación europeos y basados en literatura actual y que cumplen con el estado del arte. Entre estas actividades se incluyen el uso doméstico de disolventes (Heeley-Hill et al., 2021) así como las emisiones de ciclomotores y motocicletas (Adam et al., 2010) y vehículos de pasajeros (Marques et al., 2022). También hemos considerado perfiles de especiación derivados de las encuestas de COVNM recopilados por el MITERD en el marco del Real Decreto 117/2003 (MPR, 2003), transpuesto de la Directiva 1999/13/CE (EC, 1999), y que incluyen información sobre especies de COVNM individuales emitidas por instalaciones industriales y comerciales entre 2017 y 2019 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 Ecuación 1.

$$E_i = \sum_j E_j \times R_{ij} \quad (1)$$

donde  $E_i$  es la emisión de la especie individual de COVNM  $i$ ,  $E_j$  es la emisión total de COVNM asociada a la actividad SNAP  $j$ , y  $R_{ij}$  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 COVNM especiado resultante representa un total de más de 900 especies individuales.

## 4.2 Potencial de formación de ozono

Para cuantificar los efectos de las especies individuales de COVNM al PMFO, aplicamos el método MIR (Carter, 1994). Los valores MIR asignados a cada especie química se adoptaron de Carter (1999, 2009, 2010) con las actualizaciones recientes de Venecek et al. (2018).

El PMFO asociado a cada especie individual de COVNM se calcula siguiendo la ecuación 2.

$$PMFO_i = \sum_j E_{ij} \times MIR_i \quad (2)$$

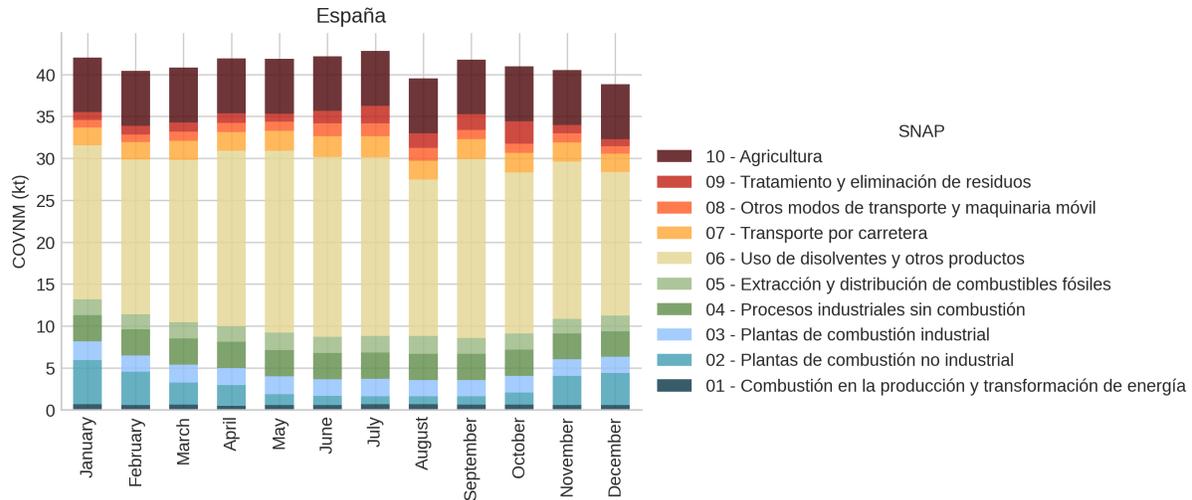


Fig. 2: Variación mensual de la contribución por sector a las emisiones totales de COVNM (kt) en 2019 para España. Fuente: (Oliveira et al., 2022)

donde  $PMFO_i$  es el potencial de formación de  $O_3$  asociado a la especie de COVNM  $i$ ,  $E_{ij}$  es la emisión de la especie individual de COVNM  $i$  asociada a la actividad SNAP  $j$  y  $MIR_i$  es el incremento máximo de reactividad asociado a la especie de COVNM  $i$ .

Debido a la falta de información de valores MIR para ciertas especies de COVNM o especies clasificadas como compuestos desconocidos, el 0.8% del total de las emisiones especiadas no se consideró en el análisis de cuantificación de PMFO.

Los valores de PMFO asociados a cada especie de COVNM se estimaron para el periodo comprendido entre los meses de Junio y Agosto, cuando los niveles de  $O_3$  son máximos en España (Querol et al., 2016). Para ello, las emisiones totales anuales de COVNM 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. Para el caso específico de las actividades de quema de residuos agrícolas, la variación mensual se estimó considerando los datos de emisiones para España reportados por el modelo *Global Fire Emissions Database* (GFED; van der Werf et al., 2017).

La Figura 2 muestra la variación mensual de las emisiones totales de COVNM en España por sector SNAP. Se puede observar como algunas contribuciones sectoriales cambian significativamente entre meses, como es el caso del sector de la combustión residencial y comercial (SNAP02), cuya contribución en verano es significativamente menor que en invierno, ya que se relaciona mayormente con el uso de combustibles para calentar edificios y viviendas.

## 5 Resultados

### 5.1 Contribución por especies de COVNM al PMFO

La Figura 3 muestra las emisiones (kt) y el PMFO (kt) de las diez principales especies de COVNM que contribuyen al total de PMFO en 2019 (contribución total del 54% al total de

PMFO). Según los resultados, el etanol, los isómeros de xileno (o-xileno, m-xileno y p-xileno), eteno, propeno, tolueno, formaldehído, 1,3-butadieno, estireno, n-butano y ciclopentano son las 10 principales especies contribuyendo al PMFO. El etanol es la principal especie emitida (19 kt en 2019) y contribuyente al PMFO total (es decir, 35 kt, 11% del PMFO total), seguida por isómeros de xileno (24 kt, 7% del PMFO total) y eteno (22 kt, 7% del PMFO total). A pesar de presentar mayores emisiones que otras especies, el estireno y el n-butano presentan una menor contribución al PMFO total (3.2% y 2.7%, respectivamente). Los diferentes patrones entre emisiones y PMFO están relacionados con la diferencia en la reactividad entre especies, por ejemplo el eteno presenta un valor MIR de 8.6, que es casi 7 veces mayor que el del n-butano (1.3).

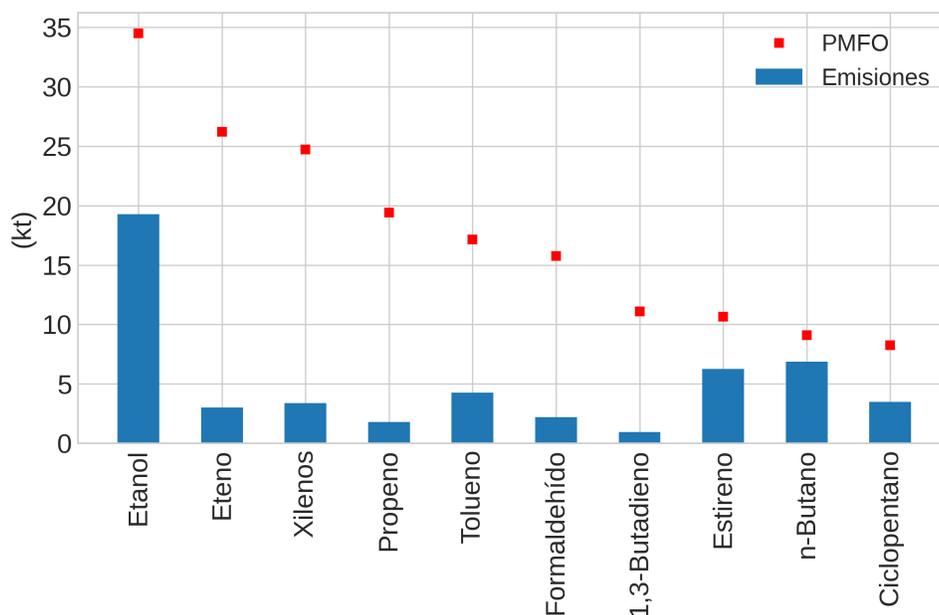


Fig. 3: Comparación de emisiones y el PMFO (kt) de las diez principales especies de COVNM basados en el PMFO, entre junio y agosto de 2019. “Xilenos” incluye todos los isómeros de xileno (m/o/p-xileno). Fuente: (Oliveira et al., 2022)

Las emisiones de COVNM especiadas se clasificaron de acuerdo con seis grupos químicos principales: alcanos, alquenos/alquinos, hidrocarburos aromáticos, halocarbonos y OCOVs. Durante este proceso de agrupación, un  $\sim 6\%$  del total de emisiones de COVNM especiadas no se pudo incluir en ninguna de las seis categorías, ya que se reportaron como especies desconocidas. La Figura 4 muestra la contribución de cada grupo químico al total de emisiones y PMFO para el año 2019.

De acuerdo a los resultados, los OVOC representan la mayor contribución a las emisiones totales (42%), seguidos de los alcanos (27%) y los hidrocarburos aromáticos (18%). Las contribuciones al PMFO difieren sustancialmente, ya que, los grupos químicos con los valores de reactividad más altos son los alquenos/alquinos, los hidrocarburos aromáticos y los OVOC. Por ejemplo, los alquenos/alquinos aumentan significativamente su aportación, del 8% en emisiones al 24% en PMFO, y la baja reactividad de los alcanos reduce en más de la mitad su aportación al PMFO en relación con las emisiones (27% frente al 13%). Los principales con-

tribuyentes al PMFO en España son los OVOC (35%), los hidrocarburos aromáticos (26%) y los alquenos/alquinos (24%).

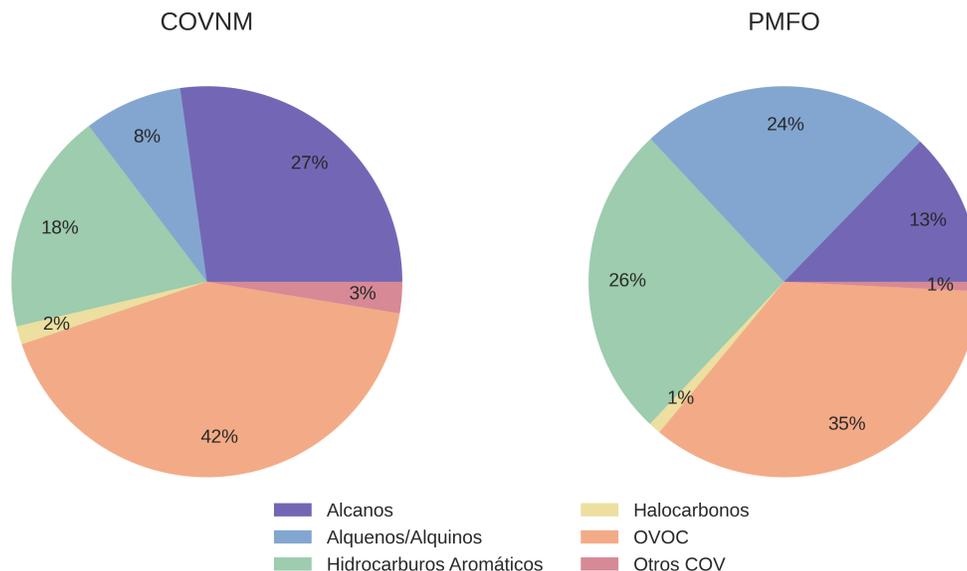


Fig. 4: Contribución de los distintos grupos químicos al total de COVNM (kt) y del PMFO (kt) para el año de 2019 (junio a agosto). Fuente: (Oliveira et al., 2022)

## 5.2 Contribución sectorial al PMFO

La Figura 5a muestra la contribución de cada sector SNAP al PMFO total estimado entre junio y agosto de 2019. Para el territorio de España, se observa que el PMFO es dominado principalmente por el uso de disolventes y otros productos (SNAP 06) que representa 43% del total, donde las principales actividades SNAP son las aplicaciones de pintura en la industria (17.7%) y el uso doméstico de disolventes (5.9%). Seguido por la agricultura (SNAP 10) con 15% del total, dominado por la gestión de estiércol (15%), y también por el transporte por carretera (8%, SNAP 07), con una fuerte contribución por vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana (2.3%), y por los procesos industriales sin combustión (8%, SNAP 04), dominada por la industria química (4.7%).

La Figura 5b muestra la contribución relativa al PMFO total de las diez principales actividades SNAP, y que representan el 54% del PMFO total. Se observa que el 30% proviene de actividades incluidas en el sector SNAP 06. Las principales actividades son SNAP 100904- Gestión de estiércol (15%), seguido del SNAP 060108 - Aplicación de pintura industrial (7%), el SNAP 090700 - quema de residuos agrícolas (6%), y el SNAP 060408 - uso domestico de disolventes (6%).

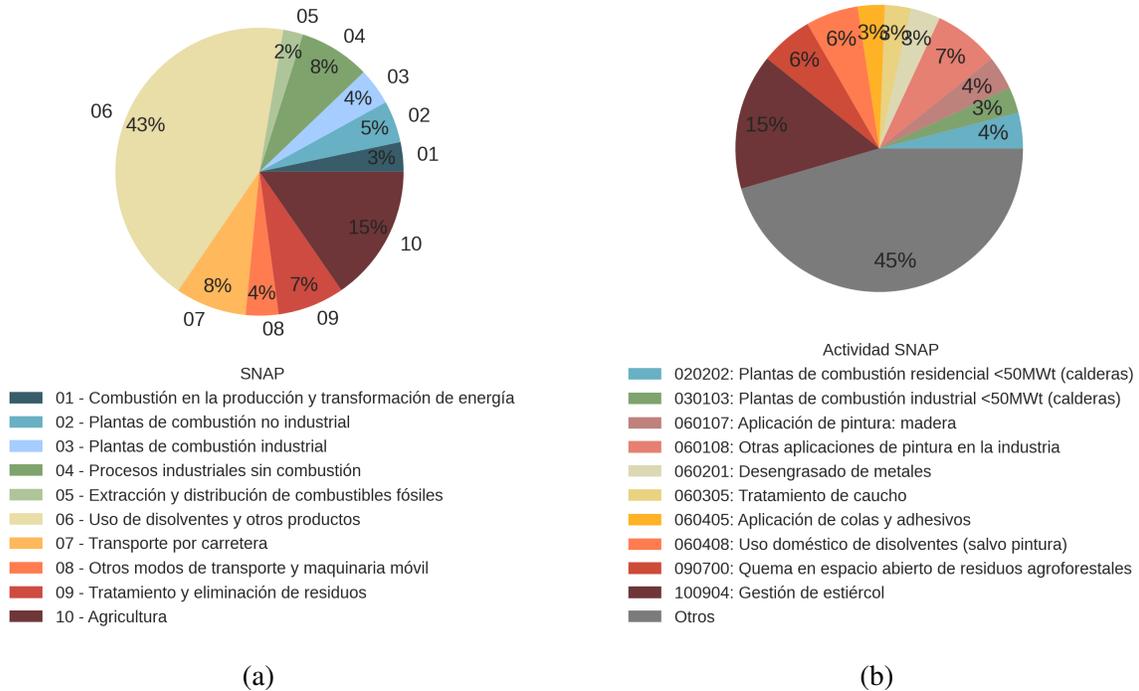


Fig. 5: a) Contribución de cada sector SNAP (kt) y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019. Fuente: (Oliveira et al., 2022)

### 5.3 Variabilidad espacial

El inventario oficial de emisiones de España se reporta a nivel nacional, pero por efectos informativos se dispone de una desagregación por CCAAs (NUTS 2) que MITERD facilitó al BSC para el presente trabajo. La Figura 6 muestra la contribución de cada sector SNAP al PMFO total para cinco comunidades autónomas: Cataluña, Madrid, Valencia, Andalucía y Extremadura. Estas regiones de España han sido identificadas como las que registran los episodios de contaminación por O<sub>3</sub> más frecuentes e intensos (Querol et al., 2016; Massagué et al., 2022).

La Tabla 1 presenta la contribución al total de PMFO de las 5 principales especies por CCAA entre junio y agosto de 2019. Las CCAAs, aun que en porcentajes diferentes, tienen similares especies contribuyendo al PMFO total. Las principales especies son: eteno (4.3% - 9.5%), etanol (6.7% - 12.4%), formaldehído (4.8% - 7%), propeno (4% - 14.8%), xilenos (5.3% - 11.3%), y tolueno (5.9% - 7.4%). Destaca también en Extremadura el n-hexano, que es la segunda especie más importante para el PMFO (9.7%), y se origina principalmente de la extracción de grasas y aceites. Algunas especies, como por ejemplo, el etanol o el n-hexano, se encuentran entre los principales contribuidores al PMFO total a pesar de tener un MIR bajo, ya que se emiten en grandes cantidades.

A nivel de contribución por fuentes de emisión, Madrid y Valencia muestran aportaciones sectoriales similares, siendo la fuente dominante el sector solvente (SNAP 06) con un 64% y un 60%, respectivamente. En Cataluña, el sector de los disolventes también es la fuente dominante (43%) seguido de los procesos industriales (SNAP 04) (22%), donde la industria química

Tabla 1: Contribución al total de PMFO de las 5 principales especies de COVNM por CCAA entre junio y agosto de 2019. La primera columna de la tabla da la referencia Chemical Abstract Service (CAS) de cada especie.

<b>Andalucía</b>				
<b>CAS</b>	<b>Especie</b>	<b>MIR</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
74-85-1	eteno	8.6	3.0	9.3
64-17-5	etanol	1.8	13.2	8.3
50-00-0	formaldehído	7.2	2.8	7.0
115-07-1	propeno	10.8	1.4	5.4
95-47-6	xilenos	7.2	2.1	5.3
<b>Cataluña</b>				
<b>CAS</b>	<b>Especie</b>	<b>MIR</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
115-07-1	propeno	10.8	3.9	14.8
64-17-5	etanol	1.8	13.7	8.5
74-85-1	eteno	8.6	2.6	7.9
95-47-6	xilenos	7.2	1.5	7.0
108-88-3	tolueno	4.0	4.2	5.9
<b>Extremadura</b>				
<b>CAS</b>	<b>Especie</b>	<b>MIR</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
64-17-5	etanol	1.8	19.7	12.4
110-54-3	n-hexano	1.6	17.8	9.7
74-85-1	eteno	8.6	3.1	9.5
50-00-0	formaldehído	7.2	2.0	5.0
115-07-1	propeno	10.8	1.1	4.0
<b>Madrid</b>				
<b>CAS</b>	<b>Especie</b>	<b>MIR</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
95-47-6	xilenos	7.2	3.9	11.3
108-88-3	tolueno	4.0	4.3	6.9
64-17-5	etanol	1.8	9.3	6.8
50-00-0	formaldehído	7.2	1.7	4.8
74-85-1	eteno	8.6	1.2	4.3
<b>Valencia</b>				
<b>CAS</b>	<b>Especie</b>	<b>MIR</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
95-47-6	xilenos	7.2	2.2	10.9
108-88-3	tolueno	4.0	4.8	7.4
64-17-5	etanol	1.8	9.8	6.7
50-00-0	formaldehído	7.2	1.9	5.3
74-85-1	eteno	8.6	1.5	5.0

tiene la mayor contribución siendo la producción de polipropileno (SNAP 040509) el principal impulsor (13%). En Andalucía y Extremadura, que se pueden definir como regiones rurales en comparación a las dos anteriores, el papel del sector de uso de disolventes es menor (30-32%). En estas regiones, la atención se centra en la gestión de residuos (SNAP 09) (17-21%) que está dominada por actividades de quema de residuos agrícolas, y la agricultura (SNAP 10) (24% en Extremadura) que está dominada por actividades de ganadería y gestión de estiércol.

Las distintas CCAAs muestran fuentes dominantes comunes, tal como se ha identificado anteriormente: (i) el uso doméstico de disolventes (060408), que aparece dentro de los 5 primeros contribuyentes en todas las CCAAs (2), con aportaciones que oscilan entre el 4.6% y el 10.4% del PMFO total; (ii) otras aplicaciones de pinturas industriales (060108), que tiene una contribución significativa en Madrid (14.8%), Valencia (11.2%) y Cataluña (9.2%); (iii) quema de residuos agrícolas (090700), que contribuye en gran medida en las regiones menos urbanizadas, como Andalucía (20,4%) y Extremadura (16,3%), y en menor medida en Valencia (5%); y (iv) operaciones de gestión de estiércol (100904), que tiene un impacto significativo en Extremadura (23.6%), Cataluña (13%) y Andalucía (7.7%).

Cada CCAA también presenta problemas específicos. Los resultados en Madrid indican una gran contribución del sector del transporte (es decir, vehículos de pasajeros (10%)), y del uso de disolventes en el sector industrial, incluido el desengrasado de metales (6%), y el uso de colas y adhesivos (5%). En Cataluña, los procesos productivos industriales aportan el 22% del PMFO total, siendo la producción de polipropileno que tiene lugar en la zona industrial de Tarragona (SNAP 040509) el principal contribuidor (13%). La fabricación de pinturas (SNAP 060307) también tiene una aportación significativa (3.5%). En Valencia, las aplicaciones de pinturas industriales muestran una importante contribución, principalmente para la madera (7.3%) y la fabricación de automóviles (5.3%). En Andalucía se encuentran varias centrales térmicas (SNAP 010103), que aportan un 6.2% al PMFO total de la región. Andalucía y Extremadura tienen mucha actividad relacionada con la extracción de grasas, aceites comestibles y no comestibles (SNAP 060404). Sin embargo, esta actividad tiene una aportación relativa al PMFO mayor en Extremadura (9.4%) que en Andalucía (2%) debido a la importancia de otros sectores en esta última.

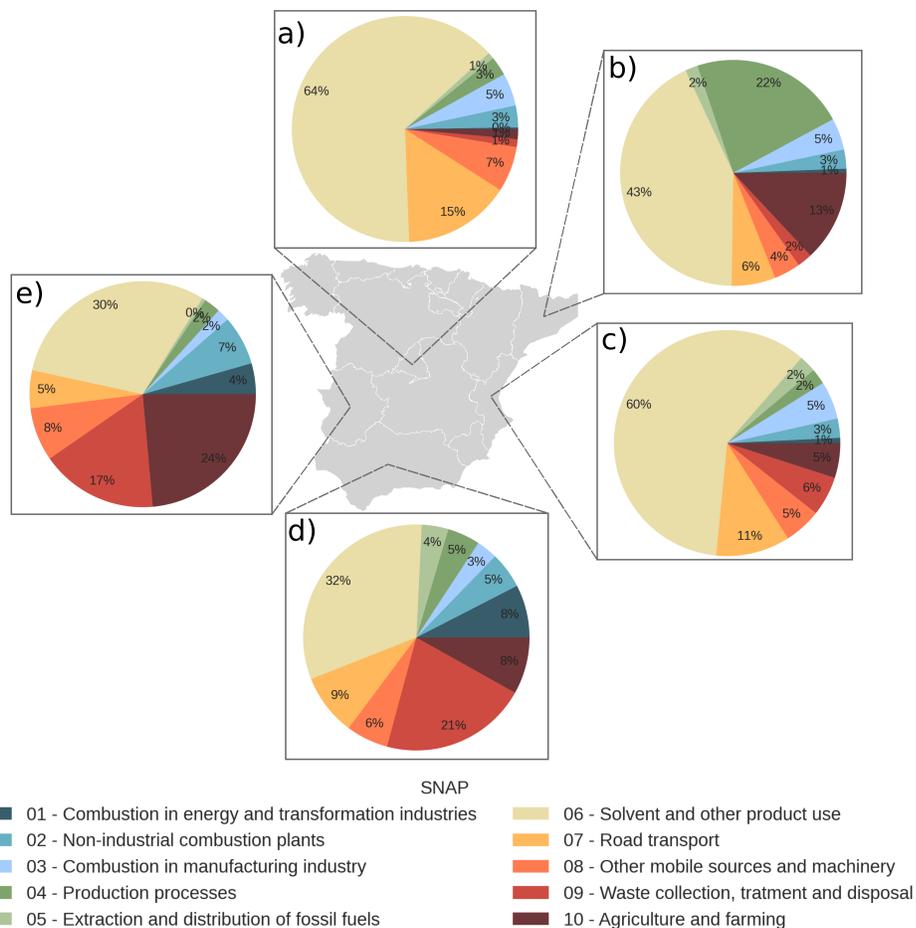


Fig. 6: Contribución sectorial para comunidades autónomas (NUTS 2) entre junio y agosto para 2019, donde: a) Madrid, b) Cataluña, c) Valencia, d) Andalucía, y e) Extremadura. Fuente: (Oliveira et al., 2022)

Tabla 2: Contribución al total de PMFO de los 5 principales sectores de COVNM por CCAA entre junio y agosto de 2019.

<b>Andalucía</b>			
<b>Actividad SNAP</b>	<b>Descripción</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
090700	Quema en espacio abierto de residuos agroforestales	7.1	20.4
100904	Gestión de estiércol de otros sistemas	8.5	7.7
060408	Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	14.2	7.0
010103	Plantas de combustión centrales térmicas <50 MWt (calderas)	3.0	6.2
020202	Plantas de combustión residencial/comercial <50 MWt (calderas)	5.9	4.4
<b>Cataluña</b>			
<b>Actividad SNAP</b>	<b>Descripción</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
100904	Gestión de estiércol de otros sistemas	14.4	13.0
040509	Producción de Polipropileno	3.6	13.0
060108	Otras aplicaciones de pintura en la industria	7.1	9.2
060408	Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	9.7	4.9
060201	Desengrasado de metales	6.2	3.9
<b>Extremadura</b>			
<b>Actividad SNAP</b>	<b>Descripción</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
100904	Gestión de estiércol de otros sistemas	25.3	23.4
090700	Quema en espacio abierto de residuos agroforestales	5.5	16.3
060404	Extracción de grasas y aceites	19.6	9.4
020202	Plantas de combustión residencial/comercial <50 MWt (calderas)	8.4	6.4
060408	Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	8.9	4.6
<b>Madrid</b>			
<b>Actividad SNAP</b>	<b>Descripción</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
060108	Otras aplicaciones de pintura en la industria	10.0	14.8
060408	Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	18.0	10.4
070103	Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	5.0	7.4
060405	Aplicación de colas y adhesivos	3.0	5.4
060201	Desengrasado de metales	7.4	5.3
<b>Valencia</b>			
<b>Actividad SNAP</b>	<b>Descripción</b>	<b>COVNM total (%)</b>	<b>PMFO total (%)</b>
060108	Otras aplicaciones de pintura en la industria	8.0	11.2
060408	Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	14.6	7.9
060107	Aplicación de pintura: madera	4.0	7.3
060101	Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	3.8	5.3
090700	Quema en espacio abierto de residuos agroforestales	1.6	5.0

## 5.4 Impacto de las proyecciones de emisiones para 2030 al PMFO

En este apartado cuantificamos el impacto esperado de las medidas de reducción de emisiones reportadas bajo el *Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica* (PNCCA) (MITECO, 2019) y el *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima* (PNIEC) (MITECO, 2020) sobre los niveles futuros de PMFO en España. Para ello utilizamos la edición 2021 de las proyecciones oficiales de emisiones reportadas por MITERD para 2030 en el marco de la convención CLRTAP, las cuales consideran la implementación de las acciones reportadas en el PNCCA y PNIEC. Con base a esta información, se estimó el PMFO para 2030 y se comparó con los valores de 2019 para una selección de sectores, incluido el sector de generación de electricidad (SNAP 0101), usos de disolventes en aplicaciones de recubrimiento (SNAP 0601), otros usos de disolventes (SNAP 0604), transporte rodado (automóviles de pasajeros, SNAP 0701; vehículos ligeros, SNAP 0702; vehículos pesados y autobuses, SNAP 0703; ciclomotores y

motocicletas  $< 50 \text{ cm}^3$ , SNAP 0704; motocicletas  $> 50 \text{ cm}^3$ , SNAP 0705) y ganadería manejo de estiércol ganadero (SNAP 1009).

La Figura 7 muestra los cambios relativos (%) del PMFO entre 2019 y 2030 para cada actividad SNAP. La gráfica también señala la contribución de cada actividad al PMFO total en 2019 como referencia. De acuerdo a los resultados, se espera que el PMFO total aumente ligeramente en  $\sim 1,6 \text{ kt}$  (+0.4%) en 2030 en comparación con 2019, mientras que se espera que las emisiones de COVNM disminuyan en un -11% en 2030 con respecto a 2019.

Para el sector eléctrico público (SNAP 0101), se espera un incremento del PMFO del +37%. Este aumento se produce a pesar del cierre previsto de todas las centrales térmicas de carbón en 2030, y está impulsado principalmente por el aumento esperado de la producción de electricidad en centrales térmicas de biomasa (+77%), que supondrá un aumento de las emisiones de COVNM para este sector del +26%. Este aumento significativo también incrementará la contribución de este sector al PMFO total del 2030.

Para las actividades relacionadas con el uso de disolventes (SNAP 0601 y SNAP 0604), y a pesar de su gran contribución al PMFO total en 2019 (27 %), se espera un impacto limitado en los niveles del PMFO de 2030, con una reducción de solo -4.5 kt. Estos resultados están en línea con las bajas reducciones de emisiones de COVNM previstas para estas actividades (-5%).

Para el sector transporte por carretera (SNAP 07), se espera que las variaciones del PMFO entre 2019 y 2030 sean heterogéneas entre categorías de vehículos. Para los vehículos de pasajeros (SNAP 0701), se espera un aumento del PMFO del +3% (1.4 kt), principalmente por el aumento de los vehículos de gasolina y la disminución de los diésel en la flota vehicular. Tanto para vehículos ligeros (SNAP 0702) como pesados (SNAP 0703) se esperan fuertes descensos (-27% y -16%), lo que supondrá reducciones del PMFO para 2030 de -2.7 kt y -2.2 kt, respectivamente. No obstante, estos cambios no tendrán un impacto significativo sobre el PMFO global, ya que su contribución es poco significativa (1.7%). Se esperan impactos opuestos en ciclomotores (SNAP 0704) y motocicletas (SNAP 0705), con incrementos en el PMFO de 2.8 kt ( $\sim 19\%$ ) y 2.6 kt ( $\sim 19\%$ ), respectivamente. De manera similar a lo que se observa en el sector eléctrico público, el papel de estas dos fuentes en términos de contribución del PMFO puede volverse más relevante en el futuro en comparación con el estado actual.

Para el sector de gestión de estiércol ganadero (SNAP 1009), se espera una pequeña reducción de -7 kt (-3.4%) para 2030 en relación con 2019. A pesar de las reducciones proyectadas, se espera que este sector siga siendo una de las principales actividades que contribuyen al PMFO total.

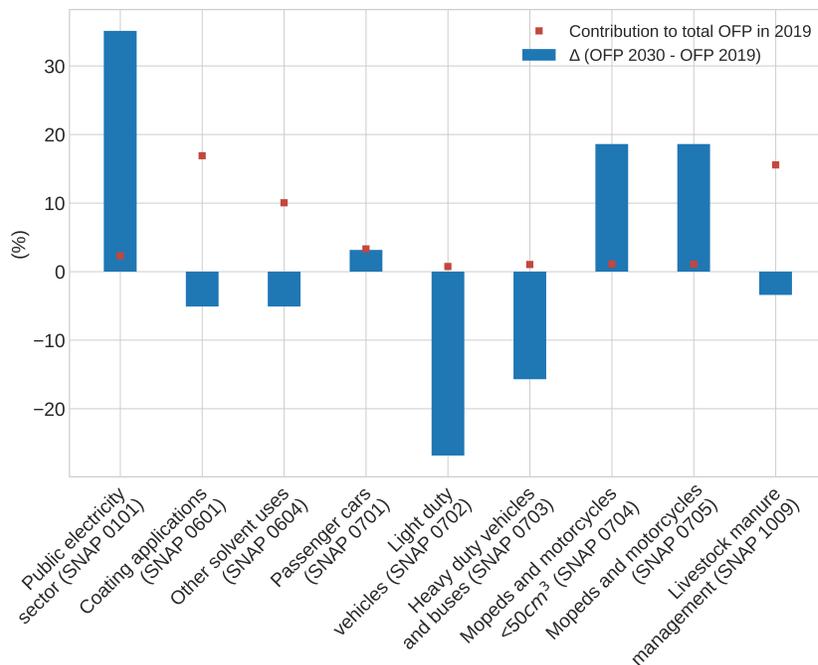


Fig. 7: Variación del PMFO (%) en 2030 respecto a 2019 para sectores seleccionados. Fuente: (Oliveira et al., 2022)

## 6 Conclusiones

En este trabajo, desarrollamos un inventario de emisiones de COVNM especiada para España y el año 2019 para identificar las principales especies de COVNM y actividades que contribuyen al PMFO. Se estimaron las emisiones de más de 900 especies químicas individuales de COVNM en función de las emisiones oficiales de COVNM y un enfoque de asignación de perfiles. Se compilaron y compararon perfiles de especiación de la literatura más reciente y se seleccionaron los más apropiados para un total de 152 fuentes de emisiones antropogénicas. Se estimó el impacto de las especies individuales de COVNM y de las fuentes de emisión en el PMFO utilizando el MIR. El análisis de este enfoque basado en la reactividad se realizó tanto a nivel nacional como para las principales regiones españolas con problemas de O<sub>3</sub>. Además, se consideraron las proyecciones oficiales de emisiones para 2030 para cuantificar cómo las medidas de reducción planificadas podrían afectar los valores y las contribuciones del PMFO para sectores seleccionados en el futuro.

De acuerdo a los resultados, las 10 principales especies de COVNM que más contribuyen al PMFO, y que representan el 54% del PMFO total en España son: etanol (10%), eteno (8%), xilenos (7%), propeno (6%), formaldehído (5%), tolueno (5%), 1,3-butadieno (3%), estireno (3%), n-butano (3%) y ciclopentano (2%). Estas especies, con la excepción de los alcanos, el n-butano y el ciclopentano, se encuentran dentro de los 3 principales grupos químicos que contribuyen al PMFO en 2019, es decir, los OVOC (36%), los hidrocarburos aromáticos (26%) y los alquenos/alquinos (23%). Evaluando las especies por CCAA se verifica que, aunque en porcentajes diferentes, tienen similares especies contribuyendo al PMFO total: eteno, etanol, formaldehído, propeno, xilenos y tolueno. Destaca en Extremadura el n-hexano como segunda

especie más importante (9.7% del total de PMFO), y que se origina principalmente de la extracción de grasas y aceites.

Nuestro estudio, en línea con otros (Ou et al., 2015; Derwent et al., 2007; Fu et al., 2020; Liang et al., 2017), muestra que la selección de especies mediante el control basado en la reactividad debería ser más eficiente que el enfoque basado en las emisiones totales, ya que, se requiere un esfuerzo menor para lograr una reducción del PMFO similar. A modo de ejemplo, para conseguir una reducción del -80% del PMFO, es más efectivo combatir las especies altamente reactivas, ya que requiere una menor reducción de emisiones totales (-65%) y poner el esfuerzo en un menor número de especies (32 especies). Por el contrario, reducir las emisiones atacando las especies de COVNM más emitidas requerirá controlar más especies (44) y una mayor reducción de emisiones (-84.5%).

A nivel de sectores, las principales actividades que contribuyeron al PMFO en España son: (i) el sector de los disolventes, principalmente para múltiples aplicaciones de pintura (18%), y el uso doméstico de disolventes (6%); (ii) manejo de estiércol (16%); y (iii) quema de residuos agrícolas (4%). La contribución de estos sectores cambia de manera significativa según la CCAA que se analice. Por ejemplo, en las zonas más urbanizadas, como Madrid, Valencia o Barcelona, el sector de disolventes tiene un mayor impacto (64%, 60% y 43%, respectivamente), mientras que en zonas menos urbanizadas, como Andalucía o Extremadura, gana importancia la gestión de estiércol (7.7% y 23.6%, respectivamente) y la quema de residuos agrícolas (20.4% y 16.3%, respectivamente).

De acuerdo a las proyecciones de emisiones oficiales, y teniendo en cuenta el impacto de las políticas incluidas en el PNIEC y PNCCA, se espera que para el año 2030 el PMFO total aumente ligeramente en 1.6 kt (+0.4%) con respecto a 2019. Este aumento del PMFO total se debe principalmente al crecimiento esperado del uso de biomasa (+77% relativo a 2019) para la generación de energía eléctrica, pero también al sector del transporte por carretera, para el que se espera un crecimiento de los vehículos de pasajeros (+3%), ciclomotores (+19%) y motocicletas (+19%).

## 6.1 Recomendaciones

Después de identificar las principales especies y actividades que contribuyen a la formación de O<sub>3</sub> proponemos un conjunto de recomendaciones. Es importante señalar que en este trabajo no se tienen en cuenta ni los costes de implementación, es decir, políticos o económicos, ni la viabilidad de la implementación:

- El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20% del PMFO total en España. El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. Con la rápida evolución de las tecnologías de pintura, reducir el impacto de estos sectores requiere la reformulación de productos a base de disolventes con alternativas menos dañinas, como pinturas con bajo contenido de disolventes orgánicos o sin disolventes (Ou et al., 2022; Bråtveit et al., 2004). El uso de recubrimientos en aerosol o con bajo contenido de disolventes podría reducir las emisiones generales de COVNM en un 40-65% (EEA, 2019). Derwent et al. (2007) identificó que la sustitución de los

xilenos en el uso de disolventes conduciría a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de disolventes. Además, la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios (Bockemeier, 2020).

- La quema de residuos agrícolas, como se mencionó anteriormente, contribuye significativamente al PMFO total en España (6%), y gana aún más relevancia cuando se observan regiones predominantemente rurales, por ejemplo en Andalucía (20%) o Extremadura (16%). En España, hasta 2022 estaba prohibida la quema de residuos agrícolas entre julio y septiembre y para el resto del año solo se aceptaba con permiso. A partir del 2022, y con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular (MPR, 2022), esta actividad queda totalmente prohibida, lo que va en línea con los objetivos de la UNECE (UNECE, 2021), siendo legal solo por razones excepcionales cuando no es posible otro tratamiento. Se espera que la implementación de estas leyes reduzca significativamente las emisiones de esta actividad. Por lo tanto, la única recomendación es monitorear la actividad ilegal.
- El uso doméstico de disolventes es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (productos cosméticos, domésticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden ser en aerosol o no. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en aerosol, ya que son la principal fuente de contaminación del aire interior. Al reducir las emisiones de este sector, la estrategia no debe esperar cambios significativos en los consumidores, sino que debe centrarse en la composición del producto. Además, en Europa, no se espera que disminuya el consumo anual de aerosoles por persona, y hay evidencia de un rápido aumento en el consumo en países en desarrollo (Yeoman and Lewis, 2021). Alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. Reemplazar el propulsor de GLP con propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVNM entre -30 y -52% (Nourian et al., 2021).
- Las operaciones de gestión de estiércol tienen una contribución significativa al PMFO total en España (15.7%), especialmente en Extremadura (24%), Cataluña (13%) y Andalucía (8%). Como se identifica en Pedersen et al. (2021), se necesita más investigación para estimar con precisión los factores de emisión de COVNM de este sector y así identificar medidas de mitigación efectivas. Sin embargo, algunas medidas que ya están definidas en EMEP (2019) pueden ser el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, y el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVNM.
- Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña la industria química (21% de contribución al PMFO), principalmente la producción de polipropileno (13%); en Andalucía la producción de electricidad (7%), aunque se espera una reducción por el cierre previsto de las centrales de carbón para 2030; y,

en Extremadura, la extracción de grasas y aceites (9%), que es una fuente importante de hexanos. Las reducciones en estos sectores pasa por la aplicación de tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y los métodos modernos de reducción disponibles. Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano de los procesos de extracción del aceite con disolventes, Kumar et al. (2017) muestra que combinar disolventes verdes con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.

- Las actividades identificadas en este estudio como principales contribuyentes al PMFO se derivaron de un análisis realizado a nivel nacional y por CCAA. Realizar un análisis a una resolución espacial más alta (por ejemplo, a nivel de municipio o ciudad) podría revelar algunas otras fuentes de importancia que aquí no se señalan pero que han sido identificadas en otros estudios. Esto incluye, por ejemplo, actividades de la industria petroquímica en Huelva (Andalucía), que han sido identificadas como contribuyentes significativos a episodios de O<sub>3</sub> agudos cerca de la ciudad de Sevilla (Massagué et al., 2021), o el papel de las emisiones fugitivas de COVNM liberadas durante el repostaje de gasolina en las estaciones de servicio, que también se han señalado como contribuyentes clave a los niveles urbanos de O<sub>3</sub> en estudios anteriores (Huy and Kim Oanh, 2020). Respecto a las gasolineras, y aunque según la legislación española es obligatoria la aplicación de absorbentes de volátiles en los surtidores de combustible, su aplicación real es del todo insignificante. Por ello, se recomienda que se haga cumplir la ley al respecto para reducir las emisiones de COVNM asociadas a este sector.

Con respecto a las proyecciones futuras, el aumento esperado en las emisiones de COVNM de la combustión de biomasa en las centrales eléctricas para 2030 no puede pasarse por alto y debe abordarse con cuidado, ya que se espera que tenga un gran impacto en el PMFO. Por lo tanto, se recomienda aplicar la obligatoriedad de controles de emisión de COVNM en las futuras plantas. Por otra parte, el sector del transporte muestra una reducción de vehículos ligeros y pesados, y una tendencia creciente de las emisiones de ciclomotores y motocicletas. Se espera que estos cambios tengan un impacto en este sector, donde los ciclomotores y motocicletas que funcionan con gasolina representarán una mayor proporción de las emisiones totales y, por lo tanto, deben abordarse con cuidado, principalmente en las zonas urbanas. Además, como se identificó en Zhao et al. (2017), las tendencias futuras en los vehículos de carretera de gasolina muestran un aumento de la relación COVNM/NO<sub>x</sub>, lo que afecta el destino de los radicales peroxi. Por lo tanto, no se espera una reducción en la producción de aerosoles orgánicos secundarios (SOA), lo que enfatiza la importancia de las políticas integradas de control de emisiones de NO<sub>x</sub> y COV.

## 6.2 Limitaciones e incertidumbres

El inventario de emisiones especiada y basado en el PMFO desarrollado en este trabajo se basa principalmente en tres elementos, que incluyen: (i) emisiones oficiales de COVNM reportadas, (ii) perfiles de especiación química, y (iii) valores MIR asociados a cada especie individual. Las incertidumbres asociadas a cada uno de estos conjuntos de datos conducen a incertidumbres en los resultados presentados en este trabajo.

Según el *Informe de Inventario Informativo Español* (MITERD, 2021), se estima que el inventario de emisiones de COVNM de España tienen una incertidumbre del orden del  $\pm 51,9\%$ . Esta incertidumbre es mucho mayor que la estimada para otros contaminantes como el NO<sub>x</sub> ( $\pm 16,2\%$ ) o SO<sub>x</sub> ( $\pm 18,6\%$ ). Esto se relaciona principalmente con la elevada incertidumbre en los factores de emisión de COVNM asociados a ciertos sectores clave como la gestión del estiércol ( $\pm 300\%$ ), el uso de disolventes para aplicaciones de recubrimiento ( $\pm 58\%$ ) o el uso doméstico de disolventes ( $\pm 67\%$ ).

Este trabajo se enfoca a las emisiones antropogénicas debido a que son las que se pueden regular. Sin embargo, los COVNM biogénicos (COVB) contribuyen significativamente al total de COVNM en España, hasta aproximadamente un 70% según Pay et al. (2019). A pesar de su importante contribución a las emisiones totales, Pun et al. (2002) mostró que, según el régimen de COVNM/NO<sub>x</sub>, los COVB pueden tener un impacto limitado en la formación del O<sub>3</sub>. La mayoría de los COVB ocurre en zonas rurales, donde los regímenes de formación de O<sub>3</sub> están limitados por emisiones de NO<sub>x</sub>. En zonas urbanas, donde las concentraciones de O<sub>3</sub> dependen mayoritariamente de la cantidad de COVs presentes en la atmósfera, las fuentes antropogénicas tienen una contribución más elevada, y por lo tanto la reducción de estas fuentes será la que tenga más impacto, siendo los COVB un problema de segundo orden. El impacto variable de los COVB depende de las interacciones con especies antropogénicas, lo que genera incertidumbres adicionales cuando se trabaja con COVNM.

La selección del perfil de especiación química para desglosar las emisiones totales de COVNM en especies individuales también puede jugar un papel crucial en la estimación del PMFO. El PMFO estimado para una actividad específica puede ser hasta 4 veces diferente dependiendo del perfil de especiación considerado. Siempre que sea posible, se deben utilizar perfiles especiados locales y actualizados, ya que los perfiles obsoletos o los perfiles que se han desarrollado en otras regiones pueden no ser representativos de las características de emisión reales. En el presente trabajo, se ha intentado trabajar en la medida de lo posible con perfiles actuales y basados en mediciones llevadas a cabo en España o Europa, pero aun así hay una parte importante de los perfiles que proceden de bases de datos norteamericanas y de estudios que datan de los años 1980 y 1990.

Aunque el método PMFO ha sido ampliamente utilizado, existen algunas limitaciones significativas como señala Council et al. (1999): el método no tiene en cuenta los rendimientos potencialmente diferentes de radicales peroxi formados a partir de diferentes especies, las diferentes rutas reactivas que estos radicales peroxi pueden tomar una vez que se producen, o la tendencia variable de los COVNM para aumentar o inhibir los niveles de radicales y, por lo tanto, influir en la contribución de otras especies de COVNM a la formación de O<sub>3</sub>. El MIR se cuantifica en condiciones específicas que pueden no ser representativas de las condiciones ambientales. Además, el valor se calcula sin considerar los efectos de varios días y no está calculado para todos los compuestos. Otra limitación de este método es que solo cuantifica el PMFO de las emisiones primarias, pero excluye el impacto de los compuestos secundarios formados en la atmósfera. Esto es especialmente relevante para especies de OVOC como el formaldehído, que es un producto de la ozonólisis de muchos COVNM halogenados y varios trabajos han identificado su producción secundaria como la fuente predominante ( $92 \pm 4\%$  del total) (Su et al., 2019; Parrish et al., 2011). Como consecuencia, el impacto calculado en el presente estudio de esta y otras especies de OVOC en el PMFO total de España probablemente está subestimado.

En general, la formación de O<sub>3</sub> es más sensible a las emisiones de COVNM para regímenes limitados por este contaminante, que son comúnmente en áreas urbanas. Por lo tanto, abordar las fuentes de COVNM con estrategias reactivas puede ser más eficiente, pero según el régimen puede tener un impacto limitado. De aquí que las recomendaciones proporcionadas en este estudio deben combinarse con otras medidas que aborden otros precursores de emisiones de O<sub>3</sub>, principalmente NO<sub>x</sub>. Como se observó durante el verano de 2020 y 2021, la región mediterránea de España cumplió con los valores objetivo de O<sub>3</sub> de la UE por primera vez en todo el período registrado (Querol et al., 2021; Targa et al., 2022). Es posible que las reducciones en las emisiones del tráfico rodado debido a las restricciones de movilidad de la COVID-19 no justifiquen por completo la marcada disminución, ya que, durante el verano de 2020 y 2021, las disminuciones fueron solo de -20 y -10% en comparación con la situación habitual (Guevara et al., 2022). Sin embargo, durante estos períodos las emisiones de los cruceros y la actividad del tráfico aéreo se redujeron drásticamente. Esto demuestra la necesidad de abordar tanto las emisiones de COVNM como los de NO<sub>x</sub> de manera combinada al diseñar estrategias de control de emisiones para reducir efectivamente el O<sub>3</sub>.

## Referencias

- Adam, T., Farfaletti, A., Montero, L., Martini, G., Manfredi, U., Larsen, B., Santi, G. D., Krasenbrink, A., and Astorga, C. (2010). Chemical characterization of emissions from modern two-stroke mopeds complying with legislative regulation in europe (euro-2). *Environmental science & technology*, 44(1):505–512.
- Bockemeier, H. (2020). Petrochemical solvents for the paint and coatings industry: alternatives to toluene and xylenes. <https://www.haltermann-carless.com/blog/petrochemical-solvents-paint-and-coatings-industry-alternatives-to-toluene-and-xylenes>. [Online; accessed 22-Jul-2022].
- Bråtveit, M., Hollund, B. E., and Moen, B. E. (2004). Reduced exposure to organic solvents by use of water-based paint systems in car repair shops. *International archives of occupational and environmental health*, 77(1):31–38.
- Bray, C. D., Strum, M., Simon, H., Riddick, L., Kosusko, M., Menetrez, M., Hays, M. D., and Rao, V. (2019). An assessment of important specie profiles in the epa emissions modeling platform and current data gaps. *Atmospheric Environment*, 207:93–104.
- Capps, S. L., Hu, Y., and Russell, A. G. (2010). Assessing near-field and downwind impacts of reactivity-based substitutions. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60(3):316–327.
- Carter, W. P. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air & Waste*, 44(7):881–899.
- Carter, W. P. (1999). Documentation of the saprc-99 chemical mechanism for voc reactivity assessment. *Contract*, 92(329):95–308.

- Carter, W. P. (2009). Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. *California Air Resources Board Contract*, 2009:339.
- Carter, W. P. (2010). Development of the saprc-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 44(40):5324–5335.
- Council, N. R. et al. (1999). *Ozone-forming potential of reformulated gasoline*. National Academies Press.
- Derwent, R., Jenkin, M., Passant, N., and Pilling, M. (2007). Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in europe. *Environmental Science & Policy*, 10(5):445–453.
- EC (1999). Council directive 1999/13/ec of 11 march 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations. [accessed: 08.06.2022].
- EEA (2019). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 2.d.3.d coating applications. [accessed: 08.06.2022].
- EMEP (2019). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 3.b manure management. <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019/part-b-sectoral-guidance-chapters/4-agriculture/3-b-manure-management>. [accessed: 15.07.2022].
- EPA, U. (2006). Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants vol i (final report, 2006).
- Fu, S., Guo, M., Luo, J., Han, D., Chen, X., Jia, H., Jin, X., Liao, H., Wang, X., Fan, L., and Cheng, J. (2020). Improving vocs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of south china through measurement and emission inventory. *Science of The Total Environment*, 744:140825.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., et al. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5):8873–8892.
- Guevara, M., Petetin, H., Jorba, O., Denier van der Gon, H., Kuenen, J., Super, I., Jalkanen, J.-P., Majamäki, E., Johansson, L., Peuch, V.-H., and Pérez García-Pando, C. (2022). European primary emissions of criteria pollutants and greenhouse gases in 2020 modulated by the covid-19 pandemic disruptions. *Earth System Science Data*, 14(6):2521–2552.
- Guevara, M., Tena, C., Porquet, M., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C. (2020). Hermesv3, a stand-alone multi-scale atmospheric emission modelling framework—part 2: The bottom-up module. *Geoscientific Model Development (GMD)*, 13(3):873–903.
- Hakami, A., Bergin, M. S., and Russell, A. G. (2004). Ozone formation potential of organic compounds in the eastern united states: A comparison of episodes, inventories, and domains. *Environmental science & technology*, 38(24):6748–6759.

- Heeley-Hill, A. C., Grange, S. K., Ward, M. W., Lewis, A. C., Owen, N., Jordan, C., Hodgson, G., and Adamson, G. (2021). Frequency of use of household products containing vocs and indoor atmospheric concentrations in homes. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 23:699–713.
- Huy, L. N. and Kim Oanh, N. T. (2020). Emission control for volatile organic compounds from gasoline stations and implication on ozone-forming potential. *Atmospheric Pollution Research*, 11(6):87–98.
- Kumar, S., Prasad, S. R., Banerjee, R., Agarwal, D. K., Kulkarni, K. S., and Ramesh, K. (2017). Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal*, 11(1):1–7.
- Liang, X., Chen, X., Zhang, J., Shi, T., Sun, X., Fan, L., Wang, L., and Ye, D. (2017). Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in china. *Atmospheric Environment*, 162:115–126.
- Marques, B., Kostenidou, E., Valiente, A. M., Vansevenant, B., Sarica, T., Fine, L., Temime-Roussel, B., Tassel, P., Perret, P., Liu, Y., et al. (2022). Detailed speciation of non-methane volatile organic compounds in exhaust emissions from diesel and gasoline euro 5 vehicles using online and offline measurements. *Toxics*, 10(4):184.
- Massagué, J., Contreras, J., Campos, A., Alastuey, A., and Querol, X. (2021). 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the guadaluquivir valley, southern spain. *Atmospheric Environment*, 254:118385.
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., García-Pando, C. P., and Querol, X. (2022). Contrasting 2008-2019 trends in tropospheric ozone in spain. *SSRN*.
- MITECO (2019). I programa nacional de control de la contaminación atmosférica. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/primerpncca\\_2019\\_tcm30-502010.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/primerpncca_2019_tcm30-502010.pdf). [Online; accessed 18-Jul-2022].
- MITECO (2020). Plan nacional integrado de energia y clima 2021-2030. [https://www.miteco.gob.es/images/es/pnieccompleto\\_tcm30-508410.pdf](https://www.miteco.gob.es/images/es/pnieccompleto_tcm30-508410.pdf). [Online; accessed 05-Jun-2022].
- MITERD (2021). Informative inventory report. reporting to the european commission under directive (eu) 2016/2284.
- Monks, P. S., Archibald, A., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G., et al. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15):8889–8973.
- MPR (2003). Real decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. [accessed: 08.06.2022].

- MPR (2022). Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular.
- Nourian, A., Abba, M. K., and G. Nasr, G. (2021). Measurements and analysis of non-methane voc (nmvoc) emissions from major domestic aerosol sprays at “source”. *Environment International*, 146:106152.
- Oliveira, K., Guevara, M., Jorba, O., Querol, X., and Pérez García-Pando, C. (2022). A new nmvoc speciated inventory for a reactivity-based approach to support ozone control strategies in Spain. Available at SSRN 4249963.
- Ou, J., Zheng, J., Li, R., Huang, X., Zhong, Z., Zhong, L., and Lin, H. (2015). Speciated ovoc and voc emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the pearl river delta region, China. *Science of The Total Environment*, 530-531:393–402.
- Ou, R., Chang, C., Zeng, Y., Zhang, X., Fu, M., Fan, L., Chen, P., and Ye, D. (2022). Emission characteristics and ozone formation potentials of vocs from ultra-low-emission waterborne automotive painting. *Chemosphere*, 305:135469.
- Parrish, D., Ryerson, T., Mellqvist, J., Johansson, J., Fried, A., Richter, D., Walega, J., Washenfelder, R., de Gouw, J., Peischl, J., et al. (2011). Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 11:32601–32645.
- Passant, N. (2002). *Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds*. AEA Technology.
- Pay, M. T., Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C. (2019). Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe. *Atmospheric chemistry and physics*, 19(8):5467–5494.
- Pedersen, J., Nyord, T., Hansen, M. J., and Feilberg, A. (2021). Emissions of nmvoc and h2s from field-applied manure measured by PTR-TOF-MS and wind tunnels. *Science of The Total Environment*, 767:144175.
- Pun, B. K., Wu, S.-Y., and Seigneur, C. (2002). Contribution of biogenic emissions to the formation of ozone and particulate matter in the eastern United States. *Environmental Science & Technology*, 36(16):3586–3596.
- Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orí, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., and Millán, M. (2016). On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Science of The Total Environment*, 572:379–389.
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., Duéguez, J. J., Escudero, M., Monfort, E., García-Pando, C. P., et al. (2021). Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of The Total Environment*, 779:146380.

- Simon, H., Beck, L., Bhave, P. V., Divita, F., Hsu, Y., Luecken, D., Mobley, J. D., Pouliot, G. A., Reff, A., Sarwar, G., and Strum, M. (2010). The development and uses of epa's speciate database. *Atmospheric Pollution Research*, 1(4):196–206.
- Sindelarova, K., Markova, J., Simpson, D., Huszar, P., Karlicky, J., Darras, S., and Granier, C. (2022). High-resolution biogenic global emission inventory for the time period 2000–2019 for air quality modelling. *Earth System Science Data*, 14(1):251–270.
- Su, W., Liu, C., Hu, Q., Zhao, S., Sun, Y., Wang, W., Zhu, Y., Liu, J., and Kim, J. (2019). Primary and secondary sources of ambient formaldehyde in the yangtze river delta based on ozone mapping and profiler suite (omps) observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(10):6717–6736.
- Targa, T., Ripoll, A., Banyuls, L., González, A., and Soares, J. (2022). Status report of air quality in europe for year 2021, using validated and up-to-date data (eionet report – etc/he 2022/3).
- Theloke, J. and Friedrich, R. (2007). Compilation of a database on the composition of anthropogenic voc emissions for atmospheric modeling in europe. *Atmospheric Environment*, 41(19):4148–4160.
- UNECE (2021). Draft guidance document on reduction of emissions from agricultural residue burning. [https://unece.org/sites/default/files/2021-03/ECE\\_EB.AIR\\_WG.5\\_2021\\_5-2102621E.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2021-03/ECE_EB.AIR_WG.5_2021_5-2102621E.pdf). [accessed: 15.07.2022].
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J., and Kasibhatla, P. S. (2017). Global fire emissions estimates during 1997–2016. *Earth System Science Data*, 9(2):697–720.
- Venecek, M. A., Carter, W. P., and Kleeman, M. J. (2018). Updating the saprc maximum incremental reactivity (mir) scale for the united states from 1988 to 2010. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(12):1301–1316.
- Weng, H., Lin, J., Martin, R., Millet, D. B., Jaeglé, L., Ridley, D., Keller, C., Li, C., Du, M., and Meng, J. (2020). Global high-resolution emissions of soil nox, sea salt aerosols, and biogenic volatile organic compounds. *Scientific Data*, 7(1):1–15.
- Yeoman, A. M. and Lewis, A. C. (2021). Global emissions of VOCs from compressed aerosol products. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 9(1).
- Zhao, Y., Saleh, R., Saliba, G., Presto, A. A., Gordon, T. D., Drozd, G. T., Goldstein, A. H., Donahue, N. M., and Robinson, A. L. (2017). Reducing secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle exhaust. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(27):6984–6989.