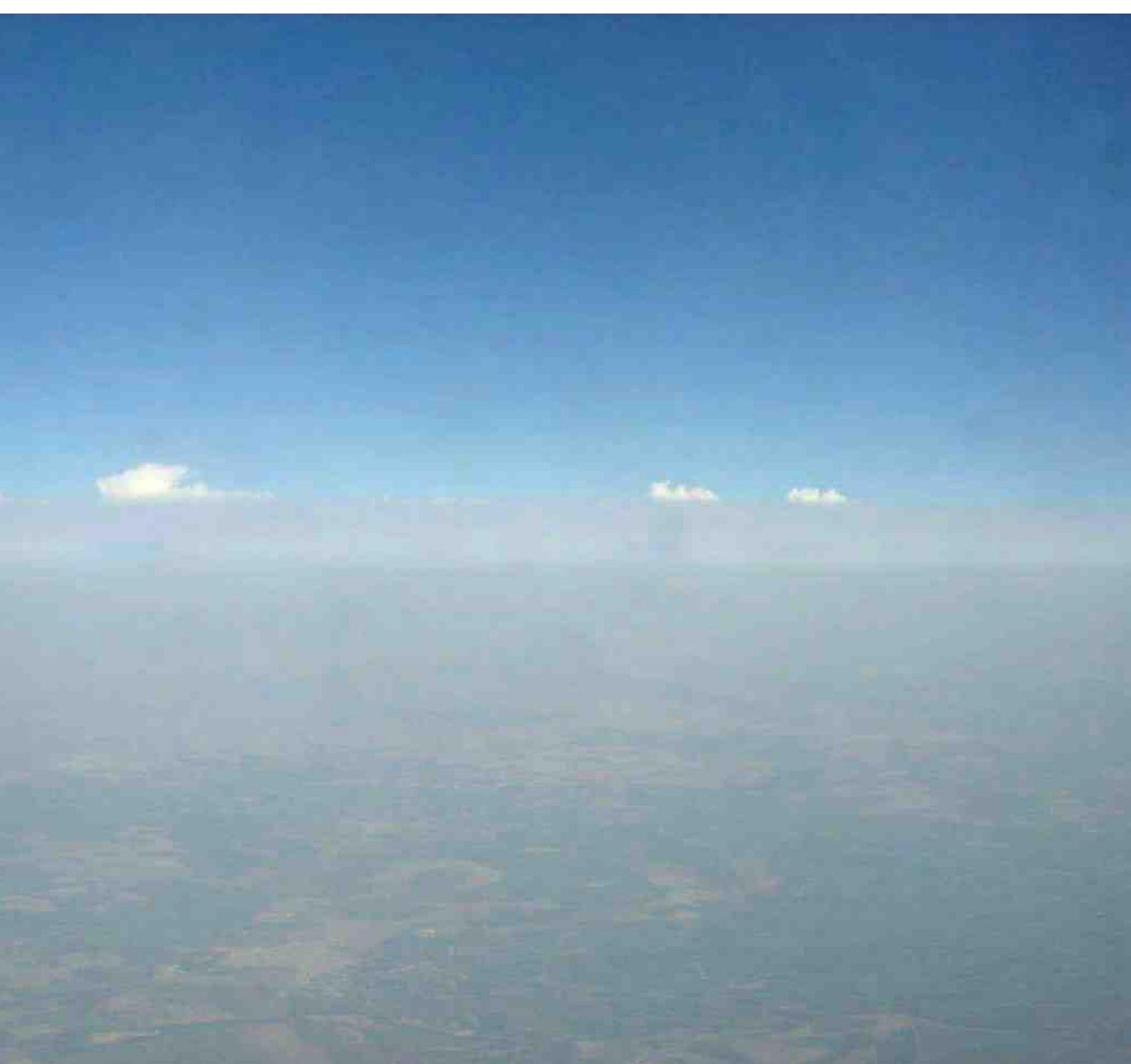


# Bases científicas para un Plan Nacional de Ozono

Resumen de los resultados de las investigaciones  
realizadas entre 2019 y 2024





# **Bases científicas para un Plan Nacional de Ozono**

**Resumen de los resultados de las investigaciones  
realizadas entre 2019 y 2024**

**2025**

**Título:**

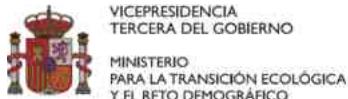
*Bases científicas para un Plan Nacional de Ozono. Resumen de los resultados de las investigaciones realizadas entre 2019 y 2024*  
Edición 2025

**Autores/Coordinación:**

D. Xavier Querol; D. Jordi Massagué; D.ª Anna Canals; D. Andrés Alastuey; D. Marten in 't Veld; D. Hervé Petetin; D. Marc Guevara; D. Roger Garatachea; D. Oscar Collado; D. Kevin Oliveira; D.ª Angie Albaracín; D. Oriol Jorba; D. Carlos Pérez García-Pando; D. Enrique Mantilla; D.ª Amalia Muñoz; D.ª Esther Borrás; D.ª Teresa Vera; D. Millán Millán (†); D.ª Daeun Jung; D.ª Christina Quaassdorff; D. Gotzon Gangoiti; D. Eduardo de la Torre; D. Eliseo Monfort; D.ª Irina Celades; D. Salvador Gomar; D.ª Ana López Lilao; D. Francesc Ochando; D. Gerard Balaguer; D. Miguel Escudero; D. Jesús de la Rosa; D.ª Ana Sánchez de la Campa; D.ª Célia A. Alves; D.ª Marta Gómez, D.ª Mar Viana, D.ª Irene Olivares, D.ª Silvia Monge, D. David Antonio Cáceres, D.ª Gádor Indra Hidalgo, D.ª Irene Mirón, D.ª Marta Muñoz, D.ª María José Alonso, D.ª Rebeca Javato, D.ª María Hervás, D.ª María José Cornide

**Fotografía de cubierta:**

D. Xavier Querol



MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA  
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Edita:  
© SUBSECRETARÍA  
Gabinete Técnico

© De los textos e imágenes: sus autores

NIPO (línea): 665-25-008-7  
ISBN (línea): 978-84-18778-60-5  
Maquetación: Doce Calles, S.L.

## Agradecimientos y autores

Agradecemos al Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) la financiación de los estudios realizados y la redacción del presente informe. Agradecemos, además, a la Junta de Andalucía por financiar el estudio de Andalucía Oriental y el estudio de contribución de fuentes a los niveles de ozono de Sevilla.

Queremos finalmente mostrar nuestro más sincero y cariñoso agradecimiento al Dr. Millán Millán Muñoz (1941-2024), por sus contribuciones científicas clave para entender la fenomenología del O<sub>3</sub> troposférico y otros problemas de contaminación atmosférica y cambio climático, a la aplicación de estas en las políticas ambientales global, europea y españolas y a las 'escuelas científicas' creadas. Agradecemos y admiramos su contribución científica, y sin ella estas bases no hubieran sido posibles.

La presente Guía ha sido realizada para la Subdirección General de Prevención de la Contaminación, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, por:

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

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

**Hervé Petetin, Marc Guevara, Roger Garatachea, Oscar Collado López, Kevin Oliveira, Angie Albaracín, Oriol Jorba, Carlos Pérez García-Pando**

Barcelona Supercomputing Center (BSC)

**Enrique Mantilla, Amalia Muñoz, Esther Borrás, Teresa Vera, Millán Millán (†), Daeun Jung, Christina Quaassdorff**

Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

**Gotzon Gangoiti, Eduardo de la Torre**

Escuela de Ingeniería de Bilbao

Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

**Eliseo Monfort, Irina Celades, Salvador Gomar, Ana López Lilao, Francesc Ochando, Gerard Balaguer**

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 Estudios do Ambiente e do Mar (CESAM)

Universidade de Aveiro

**Marta Gómez, Mar Viana, Irene Olivares, Silvia Monge, David Antonio Cáceres, Gádor Indra Hidalgo, Irene Mirón, Marta Muñoz, María José Alonso, Rebeca Javato, María Hervás, María José Cornide**

Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico (MITERD)

# Glosario

**4MDA8** Cuarto valor más elevado de las MDA8s en un año

**AAI** Autorización Ambiental Integrada

**ACOVs** Compuestos orgánicos volátiles antropogénicos

**AOT40** *Cumulated hourly ozone above 40 ppb de 8:00 a 20:00 CET desde mayo a julio (vegetación), y abril a septiembre (bosques)*

**AOT40for** AOT40 bosques

**AOT40veg** AOT40 vegetación

**BCON** *Boundary CONDITIONS (condiciones de contorno)*

**BCOVs** Compuestos orgánicos volátiles biogénicos

**BSC** Barcelona Supercomputing Center, Centro Nacional de Supercomputación

**BREF** *Best Available Technique Reference Document*

**CALIOPE** Calidad del Aire Operacional para España

**CCAA** Comunidades autónomas

**CEAM** Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo

**CESAM** Centro de Estudios do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro

**CLTRAP** Convenio sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia

**CMAQ** *Community Multiscale Air Quality model*

**COPERT** *Computer Programme to calculate Emissions from Road Transport*

**COT** Carbono Orgánico total

**COVID** Corona Virus Disease

**COVNM**s COVs no-metánicos

**COVs** Compuestos Orgánicos Volátiles

**CSIC** Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**DEI** Directiva sobre Emisiones Industriales

**EB** Escenario base

**EE\_A25\_M20** Escenario específico con medidas planificadas más -25 % de emisiones de aviación y -20 % de emisiones marítimas

**EE\_A25\_M60** Escenario específico con medidas planificadas más -25 % de emisiones de aviación y -60 % de emisiones marítimas

**EE\_I25** Escenario específico con medidas planificadas más -25 % de emisiones industriales

**EE\_T50** Escenario específico con solo 50 % de las reducciones de emisiones del tráfico rodado previstas en el escenario planificado

**EEA** *European Environmental Agency*

**EMEP** *European Monitoring and Evaluation Programme*

**EP** Escenario Planificado

**EU60** Valor de protección a la población (superaciones de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como MDA8)

**EUC** *EUropean Contribution*

**EX** Escenarios eXtremos

**GHOST** *Global Harmonized Observational Surface Treatment*

**GLP** Gas licuado de Petróleo

**HCOVs** COVs hidrogenados

**HERMESv3** *High-Elective Resolution Modelling Emissions System, version 3*

**IDAEA** Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua

**ISAM** *Indexed Sequential Access Method*

**IT90** Superaciones horarias del umbral de información de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

**ITC** Instituto de Tecnología Cerámica

**JJA** Junio, julio y agosto

**LPS** Large Point Sources

**MDA8** Concentración octohoraria máxima diaria de ozono

**MEGAN** *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*

**MIR** Maximum Incremental Reactivity

**MITERD** Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico

**MONARCH** *Multiscale Online Nonhydrostatic AtmosphRe CChemistry*

**MTDs** Mejores Técnicas Disponibles

**NCEP** *National Center for Environmental Prediction*

**NECA** Nitrogen Emission Control Area (marítima)

**NOEU35** Contribuciones no europeas

**OCOVs** COVs oxigenados

**OMI-NASA** *Ozone Monitoring Instrument- National Aeronautics and Space Administration*

**OMS** Organización Mundial de la Salud

**OLP** Objetivo a Largo Plazo

**PGD** Plan de Gestión de Disolventes

**PM** Material particulado

**PMFO** Potencial Máximo de Formación de Ozono

**PNCCA** Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica

**PNIEC** Plan Nacional Integrado de Energía y Clima

**PRTR** Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes

**SEA** Contribución de las emisiones marítimas

**SEI** Sistema Español de Inventario de Emisiones

**SNAP** *Selected Nomenclature for Air Pollution*

**SNCR** Selective Non-Catalytic Reduction

**SOA** Secondary Organic Aerosol

**SOMO35** *Sum of Ozone daily Maxima Over 35 ppb*

**TROPOMI-ESA** *Tropospheric Monitoring Instrument- European Space Agency*

**UHU** Universidad de Huelva

**UJI** Universitat Jaume I

**UNECE** *United Nations Economic Comission for Europe*

**UNIZAR** Universidad de Zaragoza

**UPV/EHU** Universidad del País Vasco

**VLE** Valor Límite de Emisión

**VO** Valor Objetivo

**WRF** *Weather Research and Forecasting*

## Especies químicas

**CH<sub>4</sub>** Metano

**CO** Monóxido de carbono

**HCHO** Formaldehído

**NO** Monóxido de nitrógeno

**NO<sub>2</sub>** Dióxido de nitrógeno

**NOx** Óxidos de nitrógeno

**O<sub>3</sub>** Ozono



## ÍNDICE

<b>Agradecimientos y autores .....</b>	<b>3</b>
<b>Glosario .....</b>	<b>4</b>
<b>Especies químicas .....</b>	<b>5</b>
<b>0. Resumen ejecutivo .....</b>	<b>11</b>
0.1. Introducción y objetivos .....	11
0.2. Diagnóstico y tendencias .....	14
0.2.1. Diagnóstico de la contaminación por ozono .....	14
0.2.2. Regionalización del problema del ozono .....	15
0.2.3. Tendencias 2008–2023 .....	17
0.3. Fenomenología de los episodios de contaminación por ozono en España .....	18
0.4. Compuestos orgánicos volátiles objetivo (alto potencial de formación de ozono) .....	18
0.5. Estudio de emisiones industriales de precursores de ozono en cuencas atmosféricas R3 .....	20
0.6. Estudios de modelización para evaluar la efectividad de medidas de reducción de emisiones antropogénicas de precursores de ozono .....	21
0.7. Recomendaciones .....	25
0.7.1. Gestión de la calidad del aire y políticas a aplicar .....	25
0.7.2. Monitorización y seguimiento de la contaminación .....	26
0.7.3. Modelización .....	26
0.7.4. Emisiones industriales .....	26
0.7.5. Inventarios de emisión .....	27
0.7.6. Otras recomendaciones .....	27
<b>1. Introducción y antecedentes .....</b>	<b>29</b>
1.1. Ozono troposférico: un contaminante secundario muy complejo .....	29
1.2. Emisiones de precursores .....	31
1.2.1. Emisiones de COVs .....	31
1.2.2. Emisiones de NO <sub>x</sub> .....	36
1.3. Capacidad de los COVs para formar ozono y PM secundario orgánico .....	37
1.4. Regímenes de formación de ozono .....	38
1.5. Ozono troposférico y calidad del aire en Europa y España .....	39
1.6. Contribución de fuentes en Europa y España .....	44
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>47</b>
<b>3. Evaluación de parámetros normativos, variaciones espaciales y temporales .....</b>	<b>51</b>
3.1. Diagnóstico de la contaminación de ozono en España y tendencias en 2008–2019 .....	51
3.1.1. Variación espacial de las métricas de ozono en pre-pandemia (2015–2019) .....	52
3.1.2. Tendencias de ozono 2008–2019 .....	53
3.1.3. Consideraciones relevantes de las mediciones en superficie de ozono .....	57
3.2. Respuesta de las concentraciones de ozono a las reducciones de emisiones de precursores en primavera-verano 2020 .....	57
3.3. Concentraciones de ozono en 2020–2021 y 2022–2023 comparadas con 2015–2019 .....	60
3.4. Regionalización del problema del ozono .....	63

<b>4. Fenomenología de episodios de contaminación de ozono en cuencas atmosféricas españolas.....</b>	<b>71</b>
4.1. Cuenca de Madrid .....	71
4.2. Barcelona-Plana de Vic .....	76
4.2.1. Dinámica de episodios en la Plana de Vic .....	76
4.2.2. Dinámica de episodios en la ciudad de Barcelona .....	80
4.3. Valle del Guadalquivir.....	81
4.4. Puertollano .....	85
4.5. Cuencas de Levante.....	88
4.6. Castilla y León.....	91
4.7. País Vasco .....	94
4.8. Contribuciones propias y externas por comunidades autónomas.....	98
<b>5. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) objetivo .....</b>	<b>103</b>
5.1. Metodología de medición de COVs en las campañas de julio 2019–2024 .....	104
5.2. Cálculo del Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO).....	107
5.3. PMFO de los COVs analizados en las campañas de julio 2019–2022 .....	107
5.3.1. PMFO total.....	107
5.3.2. PMFO por grupos de COVs.....	118
5.3.3. Conclusiones: COVs con alta contribución al PMFO en aire ambiente en campañas 2019–2022.....	123
5.4. PMFO de ozono en base a las mediciones de COVs en aire ambiente próximos a focos de emisión en las campañas de julio 2023 .....	131
5.4.1. Gasolineras .....	131
5.4.2. Clústeres químicos y petroquímicos .....	131
5.4.3. Papelera .....	133
5.4.4. Talleres de pintura e industria automóvil .....	133
5.4.5. Puertos .....	133
5.4.6. Tráfico .....	134
5.4.7. Fondo urbano .....	134
5.4.8. Conclusiones: COVs con alta contribución al PMFO en medidas próximas a focos de emisión.....	135
5.5. PMFO de ozono en base a las mediciones de COVs en aire en estaciones de tráfico de julio de 2024 .....	144
5.5.1. Comparación de los valores de PMFO calculados a partir de mediciones en estaciones de tráfico en la campaña de 2024.....	144
5.5.2. Comparación de los valores de PMFO de mediciones cercanas a focos de emisiones de COVs de las campañas de 2022, 2023 y 2024 .....	149
5.6. PMFO de ozono en base a inventarios de emisión de COVs .....	151
5.6.1. Resumen de los resultados.....	153
5.6.2. Recomendaciones .....	156
5.6.3. Limitaciones.....	157
5.7. Listas priorizadas de COVs en base a su PMFO en base a inventarios y campañas 2019–2021 .....	158
5.7.1. Cuenca de Madrid .....	158
5.7.2. Cataluña / Barcelona-Vic .....	159
5.7.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior.....	159
5.7.4. Andalucía / Guadalquivir.....	159
5.7.5. Castilla y León.....	159
5.7.6. COVs comúnmente con altos PMFO en las zonas estudiadas en 2019–2022 .....	170
<b>6. Estudio de emisiones industriales de precursores de ozono en las Cuencas Atmosféricas R3 .....</b>	<b>173</b>
6.1. Análisis de precursores de ozono en España .....	173
6.1.1. Distribución sectorial y evolución de las emisiones totales.....	174
6.1.2. Evolución temporal en los principales sectores emisores de cada uno de los precursores.....	176
6.1.3. Valoración de las emisiones de precursores .....	177
6.2. Trabajo de campo, visitas a instalaciones industriales.....	177
6.2.1. Representatividad de la muestra .....	178
6.2.2. Sectores industriales .....	179
6.3. Conclusiones.....	179
6.3.1. Marco legislativo de las emisiones industriales .....	179
6.3.2. Fuentes de emisión .....	180

6.3.3. Metodologías de cuantificación y reporte de emisiones canalizadas .....	180
6.3.4. Metodologías de cuantificación y reporte de emisiones no canalizadas .....	181
6.3.5. Análisis de MTD .....	181
6.3.6. Análisis de las emisiones industriales de precursores de ozono en España.....	182
6.3.7. Análisis de las visitas a instalaciones industriales.....	183
<b>7. Modelización del efecto en el ozono de escenarios con el conocimiento y los inventarios actuales.....</b>	<b>187</b>
7.1. Metodología y escenarios.....	187
7.2. Principales resultados y conclusiones.....	189
7.2.1. Estudio de contribución de fuentes .....	189
7.2.2. Evaluación de las emisiones antropogénicas de COVs .....	191
7.2.3. Simulación de los escenarios de emisión.....	193
7.3. Recomendaciones.....	199
7.4. Limitaciones .....	201
<b>8. Conclusiones generales .....</b>	<b>203</b>
8.1. Diagnóstico y clasificación de cuencas atmosféricas .....	203
8.2. Tendencias observadas .....	203
8.3. Fenomenología de episodios de ozono.....	204
8.4. Modelización de la contribución de fuentes nacionales y externas en España.....	204
8.5. Modelización de escenarios para la reducción del ozono.....	204
8.6. Compuestos orgánicos volátiles y emisiones industriales.....	205
8.6.1. Compuestos Orgánicos Volátiles Prioritarios.....	205
8.6.2. Emisiones Industriales de precursores en cuencas R3 .....	205
<b>9. Recomendaciones sobre medidas y políticas.....</b>	<b>207</b>
9.1. Ozono transfronterizo.....	207
9.2. Ozono nacional .....	208
9.2.1. Diagnóstico y tendencias de la contaminación por ozono en España.....	208
9.2.2. Fenomenología de episodios de contaminación .....	209
9.2.3. Sectores críticos .....	209
9.2.4. Compuestos orgánicos volátiles con mayor capacidad de formación de ozono.....	211
9.2.5. Inventarios de emisión.....	214
9.2.6. Otras recomendaciones .....	214
9.3. Tabla de recomendaciones .....	216
<b>10. Referencias.....</b>	<b>219</b>
<b>11. Listado de anexos adjuntos en formato electrónico .....</b>	<b>227</b>



# 0. Resumen ejecutivo

## 0.1. Introducción y objetivos

La formación de ozono ( $O_3$ ) troposférico es altamente compleja, y en ella intervienen reacciones fotoquímicas (gobernadas por la radiación solar) con la participación de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COVs), que en este informe se consideran los no metánicos. Esta formación va acompañada de la producción de una amplia variedad de compuestos secundarios intermedios y finales, que desempeñan un papel crucial en la calidad del aire. Esta complejidad en la formación de  $O_3$  implica que las estrategias para reducir su concentración en el aire ambiente sean también altamente complejas, dado que además las relaciones entre las emisiones de COVs y  $NO_x$  y la producción de  $O_3$  son no lineales. Así, en un ambiente donde la formación de  $O_3$  está limitada por los COVs, una reducción de  $NO_x$ , manteniendo COVs constantes, no necesariamente resultará en una disminución proporcional de  $O_3$ ; sino que puede incluso causar un incremento en su concentración, y viceversa.

En Europa, las emisiones de los principales precursores de  $O_3$  ( $NO_x$ , COVs, CO y  $CH_4$ ) disminuyeron entre 2000 y 2021 de forma significativa. Sin embargo, no se observaron tendencias similares en la mayoría de los indicadores de  $O_3$  (EEA, 2023). Ello refleja la gran complejidad de la dinámica del  $O_3$  troposférico, y, por lo tanto, como se ha dicho, del diseño de medidas efectivas para reducirlo, ya que entran en juego múltiples factores como son: (I) la gran variedad de fuentes y tipos de precursores (algunos de origen biogénico); (II) el relativamente largo tiempo de residencia en la atmósfera del  $O_3$  y de algunos de sus precursores, lo cual facilita su transporte a diferentes escalas espaciales (local/regional/hemisférica); (III) la capacidad de acumulación bajo determinadas condiciones atmosféricas durante varios días; (IV) la no linealidad de las reacciones de COVs,  $NO_x$  y formación de  $O_3$  (por ejemplo, la reducción de uno de ellos puede suponer un aumento del  $O_3$  generado bajo según qué condiciones); y (V), las intrusiones de  $O_3$  estratosférico; entre los más relevantes.

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2023), un 10 % de la población urbana europea estuvo expuesta a niveles superiores al valor objetivo de  $O_3$  para la protección de la salud en 2021. Considerando los valores guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2021), el porcentaje asciende al 94 %.

El 20 de noviembre de 2024, la Comisión Europea publicó oficialmente la Directiva (UE) 2024/2881. Esta nueva directiva establece objetivos más estrictos para mejorar la calidad del aire, alineándose con las recomendaciones de la OMS, con el propósito de reforzar la protección de la salud pública y el medio ambiente. Además, establece valores objetivo (no límite) para el  $O_3$  más estrictos que la anterior Directiva 2008/50/CE. Así, reduce la media trienal del número de superaciones anuales del valor objetivo de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8 de 25 a 18. Además, rebaja el objetivo a largo plazo de 120 a 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8, con un máximo de tres superaciones anuales. Estos cambios van a traducirse en un mayor incumplimiento de los valores de  $O_3$  de protección a la salud en los años venideros.

Para la protección de la vegetación y los bosques se utiliza el parámetro AOT40 (*cumulated hourly ozone above 40 ppb during daylight, 8:00 to 20:00 CET*) desde mayo a julio (vegetación) y desde abril a septiembre (bosques). Según EEA (2020), en 2018 la superficie agrícola total en Europa y EU-28 alcanzó 2.430.470 km<sup>2</sup> y 1.997.169 km<sup>2</sup>, respectivamente. De estas, un 45 y 40 %, respectivamente,

estuvieron expuestas a niveles de  $O_3$  superiores al valor AOT40 de la vegetación, y el 95 y 96 % por encima del objetivo a largo plazo a cumplir desde 2020. En cuanto a los objetivos UNECE para los bosques, la situación es también muy adversa, con un 86-87 % de la superficie de bosques habiendo excedido el AOT40 para bosques.

Las regiones del sur y, especialmente la cuenca mediterránea, son las zonas más expuestas a la contaminación por  $O_3$  en Europa, donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti, 2001). En España también observamos esta gradación, con las franjas septentrional, noroccidental y occidental presentando menos superaciones de los valores objetivo de protección a la salud de este contaminante que las zonas meridional, central y oriental, pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes.

En 2020, por primera vez, no se superaron los valores objetivo de  $O_3$  en la franja mediterránea peninsular, debido a factores meteorológicos y a la caída en emisiones de precursores en junio-julio (cuando se producen principalmente las superaciones en esta región) asociada a la reducción de un 20 % de los vehículos urbanos en casi todas las ciudades, a la ausencia de cruceros y a una circulación aeroportuaria muy reducida, todo ello en el contexto de las restricciones aplicadas por la pandemia de COVID-19. Ello muestra que existe un margen de actuación para la mejora de la contaminación por  $O_3$  en España, pero la persistencia de las superaciones en Madrid, Extremadura y Andalucía evidencia lo complejo que es el problema. En 2021, los informes del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) muestran que la situación fue similar a la de 2020 (aún con reducción de vehículos de tan solo un 7 %, pero manteniendo la reducción total de cruceros y un tráfico aeroportuario muy bajo). En 2022 y 2023 los informes de MITERD muestran un incremento de  $O_3$ , pero sin alcanzar los niveles pre-COVID.

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

Estos estudios muestran que las emisiones locales de precursores de  $O_3$  en Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, contribuyen marcadamente en la generación de episodios de  $O_3$  en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la Comunidad Valenciana y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el  $O_3$  formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o desde otras CCAA; y esta contribución genera máximos de  $O_3$  bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros), especialmente durante los episodios que causan superaciones de los valores objetivo.

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

Dada la complejidad de la formación de  $O_3$  y del desarrollo de episodios de contaminación y, por tanto, de las estrategias a desarrollar para reducir los niveles de contaminación de este contaminante secundario, el MITERD encargó al CSIC, BSC, CEAM, UPV/EHU e ITC/UJI, con la colaboración de UHU y UNIZAR, el desarrollo de las bases científicas para la elaboración del Plan Nacional de Ozono, con una fecha objetivo de finales de 2024, y un documento preliminar a presentar en diciembre de 2022, que fue entregado en su día. El informe actual responde a los requerimientos finales de 2024,

y en él se han mejorado, respecto al de 2022, los inventarios de emisión para modelización y las herramientas de modelización para obtener unos resultados de sensibilidad a las medidas del plan con menor incertidumbre, al mismo tiempo que se han actualizado las tendencias y comportamientos de O<sub>3</sub> hasta finales de 2023.

La Figura 0.1 muestra la estrategia 2019–2024 seguida por el grupo de trabajo para la elaboración de las presentes bases científicas para el Plan Nacional de Ozono. Incluyendo un bloque de interpretación de mediciones de calidad del aire, campañas de medidas en superficie y aerotransportadas para evaluar tendencias y fenomenología de episodios en diferentes cuencas aéreas con diferentes grados de contaminación por O<sub>3</sub>, y abundantes mediciones de COVs en aire ambiente y próximas a focos relevantes de emisión. Así mismo, se contempla otro bloque que evalúa focos industriales, Mejores Técnicas Disponibles (MTDs) aplicadas, mejora de los inventarios de emisiones para modelización y las herramientas de modelización para reproducir episodios de contaminación. Estos dos bloques suministran información para la realización de estudios de sensibilidad mediante modelización para evaluar los efectos de la reducción de precursores en las concentraciones de O<sub>3</sub> bajo varios escenarios acordados con MITERD. Finalmente, en base a los resultados de esta modelización se seleccionan algunas medidas y actuaciones para sugerirlas en el Plan Nacional de Ozono.



**Figura 0.1.** Estrategia 2019–2024 seguida por el grupo de trabajo para la elaboración de las presentes bases científicas para el Plan Nacional de Ozono.

Así pues, el objetivo principal de este documento es suministrar las bases científicas para que el MITERD desarrolle un Plan Nacional de Ozono. Estas se presentan en base a los siguientes resultados de los análisis realizados respecto a:

- Diagnóstico de la situación de los niveles de O<sub>3</sub> en pre-pandemia (2015–2019), durante el confinamiento debido a la pandemia (2020–2021) y en situación actual (2022–2023).
- Tendencias recientes 2008–2023, distinguiendo los períodos anteriores, con el fin de resaltar los aspectos esenciales para entender dónde y cuándo se producen los episodios de O<sub>3</sub> y sus causas.
- Estudios sobre los precursores de O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub> y COVs) en base a: (I) mediciones de estaciones de calidad del aire; (II) mediciones satelitales (OMI-NASA, TROPOMI-ESA); (III) mediciones de COVs en aire ambiente en siete campañas de medida 2019–2022 en Andalucía (2), Barcelona-Vic, Castellón-Interior (2), Castilla y León, Cuenca de Madrid, País Vasco, Zaragoza, Teruel, Huesca, Tarragona, Lleida, y próximos a focos de emisión como estaciones de tráfico, industrias químicas

y petroquímicas, gasolineras, talleres de vehículos, puertos e industrias papeleras, entre otros; y (IV) inventarios de emisiones. Se combinan estas dos últimas aproximaciones para identificar los COVs con mayor contribución potencial a la formación de  $O_3$  y se aportan recomendaciones para su reducción.

- Síntesis del conocimiento sobre la fenomenología de los episodios de contaminación de  $O_3$  en las cuencas atmosféricas citadas y propuesta de una regionalización de la problemática del  $O_3$  en España en regiones tipo R1 a R4 (con contribución local de aportes de  $O_3$  incrementando de 1 a 4), para las cuales se recomiendan aproximaciones diferentes para aplicar medidas.
- Estudios de sensibilidad aplicando herramientas de modelización de la calidad del aire (MONARCH) para: (I) la modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 (*Escenario Base*); (II) la modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 en el caso que se hubieran aplicado las medidas y actuaciones previstas en otros planes y estrategias españolas; y (III) la modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 en el caso de que además de (II) se aplicaran medidas específicas del Plan Nacional de Ozono (BSC).
- Propuesta de recomendaciones.

## 0.2. Diagnóstico y tendencias

### 0.2.1. Diagnóstico de la contaminación por ozono

Se ha realizado un análisis de la **variación espacial de los niveles de  $O_3$  en España** (2015-2019) utilizando mediciones de concentración en superficie de todas las estaciones de calidad del aire en el territorio. Se han analizado diversos indicadores, o métricas de  $O_3$ , para obtener un diagnóstico completo de la contaminación por  $O_3$ , ya que los resultados varían en función de la parte de la distribución de concentraciones analizada.

Los niveles promedio de  $O_3$  en temporada de  $O_3$  (abril-septiembre), muestran los mayores valores en estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid, el litoral Mediterráneo y Andalucía, donde también destacan los registros en estaciones urbanas y suburbanas.

El indicador **SOMO35** (*sum of ozone daily maxima over 35 ppb*), que evalúa la **exposición crónica al  $O_3$** , supera el nivel crítico en el 45 % de las estaciones, principalmente en las zonas centro, sur y litoral mediterráneo. En zonas urbanas y suburbanas, que son representativas de zonas pobladas, el 39 % de las estaciones superan este umbral, concentrándose especialmente en el área de Madrid.

La evaluación de **valores normativos de protección a la población** muestra que el equivalente al **Objetivo a Largo Plazo europeo (OLP)** se supera sistemáticamente (89 % de las estaciones), y el equivalente del **Valor Objetivo (VO)**, se supera en más del 20 % de las estaciones. En ambos casos las superaciones ocurren especialmente en Madrid y sus alrededores, y en menor medida, Andalucía, el norte de Barcelona, la Comunidad Valenciana y Extremadura. Los **hotspots de esta métrica se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos**, en estaciones de fondo rural o regional. Es en el interior del Valle del Guadalquivir y el área de Madrid donde se registran los **valores más elevados**, con más del doble de superaciones del VO, superando las 50 incidencias anuales. Esto se da incluso en estaciones urbanas, evidenciando la exposición de la población a niveles de contaminación por  $O_3$  que exceden ampliamente los límites normativos.

El equivalente al Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo para la protección de vegetación/cultivos (AOT40, *cumulated hourly ozone above 40 ppb during daylight*) se superan respectivamente en el 50 % y el 93 % de las estaciones rurales y suburbanas de fondo (las que se utilizan para la evaluación de estas métricas), con los valores más altos registrados principalmente en Andalucía, seguidos de Cataluña, Comunidad Valenciana y Madrid. El valor objetivo para la protección de los bosques muestra un patrón espacial similar al de la protección de cultivos y se supera en el 95 % de las estaciones a nivel nacional.

Los niveles de  $O_3$  más altos de métricas que evalúan **episodios agudos de  $O_3$  se registran en estaciones de calidad del aire del área de Madrid, incluidas estaciones urbanas**, y en el **norte de Barcelona**. La zona industrial de **Puertollano destaca por un elevado número de superaciones del umbral de información europeo**, aunque no en otras métricas donde sobresalen Madrid y norte de Barcelona. En Puertollano, estas superaciones se registran en una estación de calidad del aire, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios de alto  $O_3$  en esta zona.

Estos resultados **evidencian el impacto en la salud humana y los ecosistemas a exposiciones crónicas y agudas en una gran parte del territorio nacional**. Para las métricas asociadas a valores en la parte central-alta del rango de concentraciones de  $O_3$  (donde algunas métricas están asociadas a contaminación crónica por  $O_3$ ), los niveles de  $O_3$  siguen un claro gradiente climático creciente desde la Costa Cantábrica a la Mediterránea. Sin embargo, en métricas que caracterizan la parte superior del rango de concentraciones (algunas asociadas a episodios agudos de  $O_3$ ), este gradiente geográfico tiende a atenuarse. En estos casos, destacan regiones (o zonas hotspots) donde los niveles de  $O_3$  pueden ser muy elevados, y donde los valores normativos se superan de forma sistemática, y son, por tanto, las **zonas a priorizar** en aplicación de medidas de reducción en la emisión de precursores. Estas zonas son básicamente: el **área de Madrid, zonas al norte de Barcelona, interior de la comunidad Valenciana, Sevilla-Valle del Guadalquivir y Puertollano**. En estos hotspots, el aporte de  $O_3$  generado a partir de emisiones locales/regionales de precursores, puede ser especialmente relevante durante episodios.

## 0.2.2. Regionalización del problema del ozono

Se han comparado métricas y valores normativos de  $O_3$  en cada comunidad autónoma, tomando como referencia los registros más altos del promedio 2015-2019. Estos resultados, integrados con análisis previos y la literatura existente, permiten regionalizar las cuencas aéreas según sus patrones de contaminación por  $O_3$  e identificar las áreas más problemáticas para priorizar políticas de reducción.

Durante 2015-2019, todas las CCAA superan los Valores Guía de la OMS (2021) de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como promedio **de los valores MDA8 de los 6 meses con niveles superiores de  $O_3$** , con valores desde  $81-94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para la mayoría de las CCAA, 101-102 (País Vasco-Navarra) y hasta 115-116  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Andalucía, Comunidad Valenciana y Madrid).

Los valores de concentración del **percentil 93,2 de los valores MDA8**, equivalente a la superación del VO de la Directiva 2008/50/CE si  $> 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y del **número de días al año con MDA8 superior a  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** , equivalente al número de superaciones del OLP de la Directiva, y si este número de superaciones es mayor a 25 días al año, equivale a superación del VO, muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles de muy elevados a elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
  - Madrid ( $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 72 superaciones al año)
  - Cataluña ( $135 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 54 superaciones al año)
  - Comunidad Valenciana ( $131 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 64 superaciones al año)
  - Andalucía ( $131 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 59 superaciones al año)
  - Castilla-La Mancha ( $127 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 47 superaciones al año)
  - Extremadura ( $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 40 superaciones al año)
  - Castilla y León ( $123 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 32 superaciones al año)
  - País Vasco ( $122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 30 superaciones al año)
  - Baleares ( $122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 27 superaciones al año)
  - Aragón ( $121 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 26 superaciones al año)
- CCAA con niveles elevados, próximos a la superación de los valores legislados para ambos parámetros:

- Navarra (120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 24 superaciones al año)
- Murcia (119  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 25 superaciones al año)
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero que exceden claramente los 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  recomendados por la OMS (valor octohorario en percentil 99, es decir 3-4 días de superación por año):
  - La Rioja (114  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 15 superaciones al año)
  - Galicia (111  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 14 superaciones al año)
  - Asturias (106  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 5 superaciones al año)
  - Canarias (105  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 7 superaciones al año)
  - Cantabria (103  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 3 superaciones al año)

Los **valores de exposición a la población SOMO35**, cuyo valor crítico es 6.000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ , clasificarían a la mayoría de las CCAA de una manera similar a la que lo haría la descrita para el percentil 93,2 y el número de superaciones anuales del OLP. Se observan rangos de 7.647-11.598 (Extremadura-Madrid), 6.937-8.612 (Navarra-Murcia) y 4.484-5.480 (Cantabria-La Rioja)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ , respectivamente para los 3 grupos distinguidos.

Las **superaciones del umbral horario de información a la población de 180  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** , son marcadamente superiores en Cataluña (18 horas·año<sup>-1</sup>), Castilla-La Mancha (10 en estaciones bajo la influencia del penacho de Madrid, y 9 en Puertollano) y Madrid (10), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2-4), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (~ 1). El resto de las CCAA registra menos de una superación anual de promedio. Finalmente, los **valores AOT40 para la protección de la vegetación**, —con valores de 18.000 y 6.000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$  para el Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de la directiva, respectivamente—, siguen también una diferenciación similar pero más marcada:

- 33.420-27.597  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Comunidad Valenciana, Andalucía, Cataluña y Madrid
- 25.110-21.911  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Baleares, Castilla La Mancha, Aragón y Castilla y León y Murcia
- 19.465-15.256  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , Extremadura, Navarra, País Vasco y La Rioja
- 7.627-5.096  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Galicia, Canarias, Asturias y Cantabria

A partir de los resultados obtenidos y la fenomenología de los episodios de  $\text{O}_3$ , se propone una **clasificación de las cuencas atmosféricas en cuatro tipos (R1 a R4)** según sus patrones de contaminación por  $\text{O}_3$ . Esta regionalización responde a la **necesidad de implementar medidas políticas específicas para reducir las concentraciones de  $\text{O}_3$** :

- **R1** comprende las Islas Canarias y regiones del norte y noroeste peninsular, que registran los niveles más bajos de  $\text{O}_3$ . Los aportes de  $\text{O}_3$  son principalmente contribuciones externas procedentes del transporte atmosférico transfronterizo, incluyendo aportes de intrusiones estratosféricas, así como contribuciones diluidas de otras cuencas aéreas españolas (excepto, obviamente, las Islas Canarias), además de contribuciones locales reducidas, ya que las condiciones climáticas no favorecen la producción y acumulación de  $\text{O}_3$ .
- **R2** incluye las Islas Baleares y algunas zonas del noreste y del interior como, Valle del Ebro y parte de las mesetas centrales —básicamente zonas próximas a los hotspots de  $\text{O}_3$ , indicadas a continuación—, que tienen las mismas contribuciones que R1, pero reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con hotspots de  $\text{O}_3$ . Los valores normativos son ocasionalmente superados.
- **R3** comprende los hotspots de  $\text{O}_3$ , que incluyen, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana. Los valores normativos son sistemáticamente superados y **la producción local de  $\text{O}_3$  puede ser relevante durante episodios**.

- **R4**, es un caso particular de R3, y comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales importantes y condiciones habituales que limitan la dispersión de contaminantes. Estos factores provocan episodios de O<sub>3</sub> agudos a lo largo de todo el año.

R3 y R4 son los *hotspots* de O<sub>3</sub> y por lo tanto las áreas a priorizar en la implementación de políticas de reducción de emisiones de precursores. En estas regiones, **la correcta gestión de emisiones de precursores a escala local y regional puede resultar en disminuciones significativas de los niveles de O<sub>3</sub> durante episodios.**

### 0.2.3. Tendencias 2008-2023

El análisis de tendencias de O<sub>3</sub> en España entre 2008 y 2019 muestra que **la mayor parte de las estaciones no presentan variaciones** estadísticamente significativas. Sin embargo, **en las zonas hotspots de O<sub>3</sub> se detectan tendencias diferenciadas, en algunos casos opuestas**, dependiendo de la métrica analizada. Esto destaca la importancia de analizar los niveles de O<sub>3</sub> a una escala espacial detallada en lugar de limitarse a agregaciones a nivel nacional, así como de utilizar múltiples métricas en el análisis.

En resumen, los resultados indican que, en los hotspots de O<sub>3</sub> en España, **la cuenca de Madrid presentó un aumento generalizado en las métricas analizadas**. Esto sugiere un aumento en la exposición tanto crónica como aguda al O<sub>3</sub> en una zona densamente poblada. Esto podría deberse a la intensa reducción de NO<sub>x</sub> del tráfico rodado —el sector emisor predominante en la emisión de NO<sub>x</sub> en esta área— como resultado de las políticas de control de emisiones en un régimen de formación de O<sub>3</sub> fuertemente limitado por COVs.

En contraste, **Sevilla (dentro la cuenca del Guadalquivir) fue la única gran área urbana donde se observaron descensos generalizados de O<sub>3</sub>**, probablemente debido a una reducción de NO<sub>x</sub> en un régimen de formación más limitado por NO<sub>x</sub> que otras ciudades, debido a los aportes de COVs de la refinería de Huelva.

Por otro lado, **en muchas de las grandes áreas urbanas del país, se detectaron incrementos en las métricas de O<sub>3</sub> en la parte media y baja de la distribución de concentraciones**, los cuales se atribuyen a una menor eliminación de O<sub>3</sub> por titración y/o ozonólisis como consecuencia de la reducción de emisiones de compuestos que consumen O<sub>3</sub>. A nivel nacional, se observa una tendencia de los niveles de O<sub>3</sub> urbanos y rurales a converger.

Las restricciones asociadas a la pandemia de COVID-19 tuvieron un profundo efecto en la emisión de contaminantes atmosféricos. **En 2020 y 2021, se observa un marcado descenso de los niveles de O<sub>3</sub> en el país, siendo las reducciones más evidentes en el centro, mitad este y, especialmente, en el litoral Mediterráneo**, donde por primera vez desde que hay registros, **no se superaron los umbrales para la protección a la salud de la directiva europea**, aunque se siguieron superando los valores guía de la OMS. Esta disminución se ha atribuido a una meteorología desfavorable para la producción y acumulación de O<sub>3</sub>, y, especialmente, a la reducción sin precedentes de las emisiones de precursores a diversas escalas espaciales asociada a la pandemia. **La disminución de emisiones a escala local y regional (especialmente del tráfico rodado y marítimo), así como a escala hemisférica (lo que redujo el transporte a larga distancia de O<sub>3</sub> y precursores y/o los niveles de fondo de O<sub>3</sub>), resultó en una menor frecuencia e intensidad de episodios, especialmente en hotspots.** Sin embargo, también se observaron aumentos localizados de O<sub>3</sub> en entornos típicamente contaminados y/o fuera de la temporada de O<sub>3</sub>.

En el periodo de **post-pandemia (2022-2023)**, **las concentraciones de O<sub>3</sub> aumentaron nuevamente, aunque no alcanzaron los niveles previos a la pandemia. A pesar de las condiciones meteorológicas, que fueron potencialmente favorables para la producción y acumulación de O<sub>3</sub>**, con múltiples olas de calor intensas que superaron récords de duración e intensidad, el aumento de las concentraciones no fue tan pronunciado. Este comportamiento podría explicarse, al menos en parte, por la

reducción de emisiones de precursores a nivel nacional, probablemente relacionada con la adopción significativa de energías renovables en el país. Las variaciones de  $O_3$  fueron diversas en el territorio, y en algunos puntos de Madrid y la franja Cantábrica, ciertas métricas superaron los niveles de pre-pandemia. Aunque en general se observa una mejora en los niveles de  $O_3$  en la zona Mediterránea y en la cuenca del Guadalquivir, la cuenca de Madrid continúa registrando niveles elevados de  $O_3$ , con algunos casos específicos de deterioro. Finalmente, en la parte inferior de la distribución de concentraciones y en entornos urbanos, los niveles de  $O_3$  siguieron en aumento, manteniendo la tendencia observada tanto antes como durante la pandemia.

### 0.3. Fenomenología de los episodios de contaminación por ozono en España

Se han realizado campañas de medidas y estudios de series temporales para caracterizar la fenomenología de la contaminación por  $O_3$  en España, con especial atención a las cuencas críticas señaladas anteriormente.

En el capítulo 4 de este informe se presentan los modelos conceptuales de los episodios de contaminación en las cuencas de Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-interior, Valle del Guadalquivir, Castilla y León, Puertollano y País Vasco, destacando los factores críticos que los provocan y que deben considerarse al aplicar medidas de reducción de precursores.

En informes específicos de cada cuenca se identifican los procesos que rigen la ocurrencia de estos episodios y los parámetros atmosféricos cuya reproducción por los modelos es esencial para simular adecuadamente la variabilidad temporal y espacial de las concentraciones de  $O_3$ . Además, se presentan métodos para determinar las contribuciones externas y locales de  $O_3$ .

### 0.4. Compuestos orgánicos volátiles objetivo (alto potencial de formación de ozono)

Como se ha expuesto anteriormente, los  $NO_x$  y COVs son los principales precursores del  $O_3$  troposférico. La monitorización de  $NO_x$ , y en especial de  $NO_2$ , es común tanto en redes de calidad del aire como mediante satélites. Sin embargo, las mediciones de COVs son menos frecuentes y, generalmente, cubren una variedad reducida de especies. Igualmente ocurre con los inventarios de emisión, que son mucho más detallados para  $NO_x$  que para las especies de COVs (Oliveira et al., 2023).

La capacidad de los COVs para generar radicales y, por tanto,  $O_3$ , puede variar enormemente según las diferentes especies y ambientes. Para caracterizar estas capacidades o potenciales de formación de  $O_3$  de cada COV se utilizan los valores de *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Carter, 2009; 2010; Venecek et al., 2018) que indican los valores máximos de potencial de formación de  $O_3$ , en gramos de  $O_3$  que puede formarse por cada gramo de COV. Estos valores llegan a alcanzar 14 g  $O_3$  g<sup>-1</sup> COV, mientras que en el rango más bajo hay COVs con valores próximos a 0, o incluso negativos (Venecek et al., 2018). El potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) resulta de la multiplicación del MIR por la concentración de cada COV. Es importante resaltar que la concentración de  $O_3$  troposférico en un momento y lugar determinado es el resultado no solo de la formación fotoquímica a partir de COVs biogénicos y antropogénicos y  $NO_x$  de una zona concreta, sino también, en gran medida, del transporte de  $O_3$  desde zonas vecinas, del aporte regional y hemisférico, y de las inyecciones estratosféricas (Monks et al., 2015). Ello hace que la atribución de fuentes al origen de los episodios de  $O_3$  sea una tarea extremadamente complicada y que solamente se pueda obtener mediante el uso de modelos avanzados de calidad del aire.

Para complementar el estudio de la fenomenología de los episodios de contaminación por  $O_3$  en España, se realizaron campañas de mediciones en superficie de  $O_3$ ,  $NO_2$  y COVs con dosímetros pasivos durante los meses de julio de 2019, 2020, 2021 y 2022 con los objetivos de:

- Obtener una especiación detallada de una serie de COVs (oxigenados, OCOVs; e hidrogenados, HCOVs) en aire ambiente y compararla entre las cuencas estudiadas, y en base a los inventarios de emisión.
- Calcular los PMFOs para los COVs por las dos vías (medidas de campaña e inventarios de emisión) y obtener un listado de los COVs que contribuyen potencialmente más a la formación de  $O_3$ .

Con este fin, se realizaron campañas de medida de COVs en el Valle del Guadalquivir (2019 y 2021), Barcelona y Plana de Vic (2019 y 2022), Castellón costa a interior (2020 y 2021), Portugal-Castilla y León (2020), Madrid (2021), y Valencia-interior, Tarragona, Lleida, Huesca, Teruel, Zaragoza, La Rioja, Navarra, Bilbao y Álava (2022). A partir de las concentraciones obtenidas, se calcularon los PMFOs de cada COV mediante su multiplicación por su MIR específico. Además, se ha realizado este cálculo a partir del **inventario nacional de emisiones antropogénicas de COVs en España para el año 2019 (edición 2021)**, a nivel nacional y en detalle para cinco comunidades autónomas (Oliveira et al., 2023).

El presente informe compila los datos de PMFO para los COVs de ambos tipos de estudios, los compara, discute las razones de la inclusión o exclusión en ambos estudios y genera una lista consensuada de priorización de COVs a reducir emisiones en base al alto PMFO, apoyada en bases científicas de ambas aproximaciones, y con indicación de los sectores clave para cada COV a reducir, para ser utilizada en las medidas y actuaciones para reducir  $O_3$  en el futuro Plan Nacional. Combinando los resultados del PMFO obtenidos a partir de las mediciones en aire ambiente con los obtenidos de los inventarios de emisión, se ha podido concluir que los COVs que generan más PMFO de manera común en los emplazamientos y campañas analizadas, y sobre los que hay que realizar esfuerzos para reducir sus emisiones son: o,m,p-xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno.

Además, en julio de 2023, se realizaron medidas de COVs en localizaciones muy cercanas a focos de emisión de interés, tales como talleres de vehículos y pintura, plantas petroquímicas, gasolineras, puertos y una papelera, para dar información al grupo de inventarios de emisión para mejorar los perfiles especiados de COVs de los mismos. Finalmente, en julio de 2024, se realizaron medidas en puntos de tráfico intenso en Barcelona, Bilbao, Castellón, Valencia y Zaragoza. Los resultados muestran que, incluyendo los de la campaña de 2023, los niveles PMFO más elevados se han obtenido en las estaciones de tráfico de Barcelona, Madrid, seguidos por las de Valencia, Bilbao, Zaragoza y Castellón. A estas les siguen los clústeres petroquímicos de Huelva y Castellón. Para el resto de focos se obtuvieron PMFOs muy inferiores. Los valores de PMFO más elevados en las estaciones de tráfico son de compuestos hidrocarburos aromáticos, como: 1,2,4-y 1,3,5-trimetilbenceno, trimetilbenceno isómero 1 y 2, etilbenceno, 4-etiltolueno, o,m,p-xileno, tolueno, propilbenceno, y en algunas ciudades m-propiltolueno e indano.

En las recomendaciones de este resumen ejecutivo y del informe completo, se muestran los listados de COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las diferentes cuencas y/o CCAA, así como los que son comunes en ellas y, por tanto, pueden proponerse como objetivo a nivel nacional. Se recomienda reducir los niveles de COVs especialmente en ciudades en donde incrementalmente el  $O_3$  debido a la bajada de la titración por reducción de NO o bien por tener un alto  $NO_x/COV$ . Su efecto cuantitativo, sin embargo, se ha de evaluar específicamente con herramientas de modelización.

Esta priorización de COVs a reducir sigue exclusivamente el PMFO de COVs primarios. Aun así, existen OCOVs (aldehídos y cetonas, entre otros) que pueden tener alto PMFO y que son secundarios (formados en la atmósfera a partir de COVs hidrogenados). Además, es importante señalar que, aparte del PMFO, algunos COVs, como el formaldehído (de origen tanto primario como secundario), son cancerígenos y presentan un alto impacto en la salud, lo cual también debe tenerse en cuenta en calidad del aire a la hora de reducir emisiones de COVs.

## 0.5. Estudio de emisiones industriales de precursores de ozono en cuencas atmosféricas R3

Se han realizado estudios detallados de emisiones industriales, específicamente sobre inventarios de emisión de precursores de O<sub>3</sub> en las cuatro regiones R3, que incluyen: el Valle del Guadalquivir (Andalucía), interior de la Comunidad Valenciana, Comunidad de Madrid y zonas catalanas de Barcelona-Plana de Vic. El estudio se ha centrado en los COVs y NO<sub>x</sub>, por disponibilidad de datos y por la importancia que tienen como precursores de O<sub>3</sub>. Se ha tomado como referencia el año 2019, debido a la distorsión en los datos de 2020 y 2021 por la pandemia de COVID-19. Los objetivos han sido: analizar las emisiones industriales, evaluar la calidad de los datos reportados en los inventarios, y valorar la implantación de MTDs y de planes de descarbonización. A partir de este análisis, se busca estimar de manera realista las posibilidades de reducir las emisiones de precursores de O<sub>3</sub> en la industria hacia 2030.

Para la **evaluación de precursores de O<sub>3</sub> en España**, el análisis de los datos se ha realizado sobre las emisiones industriales, tanto globales como en los principales sectores industriales, a partir de fuentes de información pública y tomando como base el inventario PRTR, porque permite consultar los datos a nivel de instalaciones individuales. Cuando ha sido necesario, la información utilizada se ha complementado con la consulta a otras bases de datos. En el análisis se han contemplado los siguientes puntos:

- **Distribución espacial de instalaciones por carga básica de precursores**, para identificar la ubicación geográfica de los principales puntos de emisión de los precursores de O<sub>3</sub>.
- **Distribución por carga básica emitida por las instalaciones**, para conocer la influencia del tamaño de la instalación sobre la emisión básica de los precursores de O<sub>3</sub>.
- **Distribución sectorial de las emisiones de precursores**. Se han identificado los sectores de actividad con mayores emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs, así como su contribución relativa a las emisiones globales.
- **Evolución temporal de las emisiones de precursores en los principales sectores emisores** en los últimos seis años, para analizar tendencias y sus posibles causas.

El trabajo de campo (**visitas a instalaciones industriales**), se ha concentrado en las cuencas clasificadas como R3, seleccionando las 10 principales instalaciones por precursor en cada cuenca, con un total de 80 instalaciones, de las que se han podido visitar 50 (63 %), por el carácter voluntario de la participación en el estudio.

Durante el desarrollo de las visitas a las instalaciones industriales, se ha llevado a cabo un análisis de la información centrado en tres ejes principales: (I) reporte de inventarios de emisiones, (II) análisis de las MTD implantadas y (III) impacto de los planes de descarbonización (horizonte 2030).

El análisis de los datos recopilados durante la fase de visitas ha servido para complementar la información disponible procedente del análisis de las emisiones en España.

Las conclusiones más importantes del estudio se resumen a continuación:

- **Existen grandes diferencias de aplicación de los esquemas de seguimiento y control de las emisiones** en diferentes CCAA sobre instalaciones que presentan unos requisitos teóricamente similares en sus AAI.
- **Datos de emisiones industriales de NO<sub>x</sub> más robustos**, al estar mayoritariamente asociadas a procesos de combustión y tratarse de emisiones canalizadas.
- **Discrepancias en los datos reportados de COVs**: debido a la variabilidad de metodologías (emisiones canalizadas y no canalizadas), calidad de los datos y/o en confusiones en el uso de diferentes parámetros (ej. COVNM, COT).
- **Monitorización periódica versus continua**. La monitorización en continuo presenta una calidad de datos superior a la medición periódica, por lo que debe priorizarse en la medida de lo posible.

- **Tamaños de focos versus tamaño instalaciones**, una misma emisión másica presenta diferentes niveles de control, según se realice por grandes focos (elevado control) o dividida en muchos focos (menor control).
- **Disponer de información sobre los productos potencialmente emisiones de COV**. La información disponible es frecuentemente incompleta lo que limita la calidad de los datos.
- **Existencia de MTD maduras para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y COV**. Hay una amplia oferta comercial de MTD para reducir estas emisiones con sistemas de alto rendimiento.
- **Emisiones de NO<sub>x</sub> en el sector eléctrico desacopladas de la producción**. El importante crecimiento de las fuentes renovables está siendo un factor clave para la reducción global de las emisiones de NO<sub>x</sub>.
- **Emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs en los sectores industriales asociadas a la actividad**. En los sectores industriales (no energéticos) estas emisiones siguen fuertemente ligadas al nivel de actividad.
- **Planes de descarbonización poco definidos en los sectores industriales**, debido a la carencia de tecnologías maduras, por lo que existe mucha incertidumbre en las previsiones.

## 0.6. Estudios de modelización para evaluar la efectividad de medidas de reducción de emisiones antropogénicas de precursores de ozono

Se ha realizado un análisis detallado sobre la caracterización de la dinámica del O<sub>3</sub> y el impacto de distintas medidas de reducción de emisiones orientadas a reducir las elevadas concentraciones de O<sub>3</sub> observadas. Para ello se han empleado herramientas de modelización avanzadas juntamente con inventarios de emisiones de detalle para abordar tres objetivos específicos:

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

Para alcanzar los objetivos propuestos, se ha realizado un estudio de contribuciones orientado a entender mejor el margen de actuación para reducir las concentraciones de O<sub>3</sub> tanto a nivel nacional como europeo. Por otro lado, se ha analizado el impacto de distintos escenarios de reducción de emisiones que contemplan las proyecciones del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCAA) para 2030, así como medidas específicas adicionales, propias del Plan Nacional de Ozono, que podrían contribuir a alcanzar reducciones en las concentraciones de O<sub>3</sub> más allá de las identificadas en las proyecciones PNCAA y PNIEC.

Se ha utilizado el modelo de emisiones *High-Elective Resolution Modelling Emission System* versión 3 (HERMESv3) desarrollado en el BSC para el procesado de las emisiones antropogénicas y la generación de los escenarios de emisiones. HERMESv3 se complementa con el modelo de emisiones biogénicas MEGAN que proporciona los flujos de emisión de la vegetación. Estos datos de emisiones se han empleado en modelos de calidad del aire que simulan la dinámica del O<sub>3</sub> troposférico en el dominio de estudio (Península Ibérica e Islas Baleares) y cuantifican los impactos de los distintos escenarios de emisiones. Se ha trabajado con dos modelos de calidad del aire para el estudio del O<sub>3</sub> y su sensibilidad a reducciones de emisiones. Los sistemas adoptados han sido, por un lado, el sistema de modelos WRF-CMAQ (WRF para la meteorología y CMAQ para la química atmosférica), y por otro, el modelo acoplado MONARCH. Ambos sistemas son notablemente distintos en diseño (p. ej., meteorología distinta, acoplamiento meteorología-química *offline* u *online*, esquemas químicos de diferente complejidad) y su uso conjunto permite obtener una medida de la incertidumbre en la respuesta de los modelos en simular cambios en el O<sub>3</sub> debidos a escenarios de reducción de emisiones. En otras palabras, cuanto mayor es la discrepancia

entre modelos, menor grado de confianza se otorga a los resultados obtenidos. La cuantificación del impacto de los escenarios se ha realizado primero a través de un estudio preliminar a alta resolución espacial con ambos modelos en un número limitado de escenarios y solo durante el mes de julio de 2019. Este primer estudio ha demostrado la muy buena consistencia entre los dos sistemas, MONARCH y WRF-CMAQ, otorgando robustez y confianza en las respuestas derivadas de las simulaciones numéricas. En base a este resultado, el análisis final se ha realizado únicamente con el modelo MONARCH y a resolución espacial ligeramente más baja para permitir extender el periodo de estudio a un ciclo anual completo (2019) incluyendo una serie de escenarios de emisión mucho más amplia. El estudio de las contribuciones se ha realizado únicamente con el sistema WRF-CMAQ dado que este incluye el módulo ISAM que permite especificar fuentes o regiones de origen de los precursores del  $O_3$  y caracterizar sus contribuciones a las concentraciones simuladas de este contaminante en España.

Para el **estudio de contribuciones** se ha simulado un dominio europeo etiquetando separadamente los precursores y el  $O_3$  originados (I) en cada país de la Unión Europea del dominio; (II) por el tráfico marítimo; (III) en el conjunto de países que no forman parte de la Unión Europea pero sí del dominio de simulación; y (IV) fuera del dominio de simulación y que representan el resto de contribuciones hemisféricas. Las simulaciones abarcan tres años (2015-2017) durante el periodo de mayor interés para la formación fotoquímica del  $O_3$  (junio-agosto).

Complementariamente, se han realizado trabajos orientados en **avanzar el conocimiento de las emisiones antropogénicas de COVs y sus incertidumbres**. Se ha realizado un análisis de detalle de las emisiones antropogénicas de COVs y la capacidad del modelo de calidad del aire MONARCH para reproducir las observaciones de las especies COVs benceno, tolueno y xileno (BTX). Mediante simulaciones de sensibilidad se han identificado distintas fuentes de incertidumbre en la estimación de las emisiones COVs.

En cuanto al **estudio de los impactos de los escenarios de emisiones** en el  $O_3$  en España, se ha desarrollado un **Escenario Base (EB)** de emisiones que caracteriza las emisiones antropogénicas en España para el año 2019 partiendo de las emisiones reportadas por el Sistema Español de Inventario de Emisiones proporcionadas por el MITERD (versión 2021). Esta fuente de información ha sido combinada con el inventario de detalle disponible en el modelo HERMESv3 (módulo bottom-up) con el objeto de generar datos de emisión geo-referenciados, desagregados espacial y temporalmente, y especiados para su uso en un modelo de calidad del aire.

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

Para analizar medidas que van más allá de las planificadas o los potenciales incumplimientos de medidas planificadas, se han preparado **10 Escenarios Específicos (EE) que parten del EP y combinan uno o varios de los siguientes cambios adicionales:** (I) **reducción 50 % menor de las emisiones de tráfico rodado prevista en el EP** (es decir que solo se cumpla una reducción de estas emisiones de -30 % en lugar del -60 % planeado en PNIEC y PNCAA); (II) **reducción adicional de -25 o -75 % en emisiones industriales** en los sectores del refino y la fabricación de productos minerales no metálicos excepto cementeras; (III) **reducción adicional de -25 o -75 % en emisiones por uso de solventes**; (IV) **reducción adicional de -25 % de emisiones de tráfico aéreo**; (V) **reducción adicional de -20 o -60 % de emisiones marítimas**. Adicionalmente, para entender mejor el impacto de los distintos tipos de emisiones, se han simulado **4 Escenarios eXtremos (EX)**, quitando las emisiones antropogénicas de  $NO_x$ , las emisiones antropogénicas de COVs, todas las emisiones antropogénicas y todas las emisiones biogénicas.

Empleando el modelo de calidad del aire MONARCH, se han cuantificado las reducciones en los niveles de  $O_3$  para cada escenario de emisión planteado. El periodo de estudio seleccionado ha sido el año 2019. Como paso preliminar, se han evaluado los resultados del EB obtenidos con MONARCH, mostrando un rendimiento razonablemente bueno para  $O_3$  y sus precursores ( $NO_2$  y formaldehído).

Los **principales resultados y conclusiones** alcanzadas se resumen a continuación para cada objetivo específico.

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

- La contribución de los niveles de O<sub>3</sub> hemisférico (niveles de fondo) representan en promedio un 60 % del O<sub>3</sub> MDA8 en España, aunque disminuye durante los episodios agudos de contaminación.
- Las contribuciones nacionales contribuyen en un 15 % al O<sub>3</sub> MDA8 promedio entre junio y agosto en todo el territorio, aunque el porcentaje varía en función del lugar y la situación meteorológica. Durante los episodios con de contaminación por O<sub>3</sub> en los hotspots R3 y R4, la contribución nacional puede llegar hasta un 40-50 % del O<sub>3</sub> MDA8.
- Las emisiones marítimas de precursores representan al promedio de MDA8 de O<sub>3</sub> en España alcanzan un 11 %, y 20 % en el Sur y Levante peninsular.
- Al igual que en el resto de los países europeos, los niveles MDA8 medios de O<sub>3</sub> en España de junio a julio están afectados por una elevada contribución transfronteriza, aunque el margen de reducción de O<sub>3</sub> con medidas a nivel nacional es significativo. Concretamente, Francia, Portugal e Italia aportan entre 1 y 4 % del O<sub>3</sub> MDA8 en España.

En cuanto al **estudio sobre las emisiones antropogénicas de COVs**:

- El modelo MONARCH ha demostrado ser capaz de reproducir, en términos generales, los niveles absolutos y las distribuciones espaciotemporales de BTX observadas en España. Sin embargo, se han identificado discrepancias significativas en estaciones ubicadas en entornos industriales y urbanos de tráfico, particularmente para el benceno.
- Las principales fuentes de incertidumbre se asocian a: (I) subestimaciones en estaciones próximas a hornos de coque y refinerías, donde las emisiones fugitivas y las discrepancias entre inventarios (LPS y PRTR-España) juegan un papel relevante; (II) discrepancias en las emisiones de tolueno y xileno vinculadas a actividades industriales específicas, como la aplicación de pinturas y el uso de solventes; (III) subestimaciones en ambientes urbanos relacionadas con la representación de las emisiones de motocicletas y ciclomotores, así como las derivadas de arranques en frío de vehículos durante los meses de invierno.
- Se ha identificado una subestimación importante de los niveles de benceno en ambientes urbanos de tráfico en las ciudades de Barcelona y Valencia que señalan a una potencial incertidumbre en el cálculo de las emisiones de COVs procedentes de motocicletas y ciclomotores en ambientes urbanos. El modelo MONARCH presenta un mejor comportamiento a la hora de reproducir los niveles de NO<sub>2</sub> en las mismas estaciones donde se ha llevado a cabo la evaluación de BTX. Este resultado sugiere que la principal incertidumbre de los resultados modelados de BTX viene determinada por las emisiones utilizadas para estas especies, más que de factores relacionados con el propio modelo, como son el transporte o la fotoquímica.

En cuanto al estudio del impacto de las medidas de reducción de precursores de O<sub>3</sub> para el **escenario EP**:

- La implementación de las medidas en el escenario planificado (EP) alcanza una disminución de los niveles de O<sub>3</sub> MDA8 de -4 µg·m<sup>-3</sup> en promedio sobre todo el territorio durante el verano (-3 µg·m<sup>-3</sup> durante abril-septiembre).
- En las celdas del modelo donde se encuentran las estaciones de calidad del aire, asumiendo que los modelos predicen correctamente los cambios relativos de O<sub>3</sub>, se logra una reducción del número de superaciones del umbral horario de información (episodios extremos) de 180 µg·m<sup>-3</sup> (Directiva Europea 2008/50/CE) de -65 %.
- La reducción de superaciones del valor objetivo de 120 µg·m<sup>-3</sup> para el O<sub>3</sub> MDA8 es del -38 % en esas mismas celdas para el año 2019 (información indicativa del valor objetivo de la Directiva Europea 2008/50/CE).

- Las cuencas con reducciones más importantes de  $O_3$  MDA8 son la Comunidad de Madrid, el norte de Cataluña, la Comunidad Valenciana, Murcia, Galicia y Andalucía.
- La disminución de emisiones de precursores resulta en una menor titración del  $O_3$  en todas las ciudades, con efectos más visibles durante el pico de tráfico de la mañana. Sin embargo, se identifica durante el resto del día una respuesta diferenciada entre las ciudades costeras y las del interior. En las ciudades del interior, la menor destrucción de  $O_3$  está más compensada por una menor producción local durante la tarde y un fondo regional de  $O_3$  reducido, resultando en bajadas notables del  $O_3$  MDA8. En cambio, en las ciudades costeras, que se ven influenciadas por masas de aire marítimas menos impactadas por el cambio en emisiones, la menor producción apenas compensa el aumento del  $O_3$  por la reducción de la titración, resultando en reducciones menores de  $O_3$  MDA8, e incluso en aumentos en el caso de Barcelona.
- El tráfico rodado es el sector clave en la reducción generalizada del  $O_3$  en España con el EP.
- La reducción del  $O_3$  MDA8 promedio en julio en este escenario puede llegar hasta  $-11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en algunas zonas al norte de la Comunidad de Madrid, debido principalmente a la fuerte bajada de las emisiones de tráfico contempladas (-60 %).
- La reducción de las emisiones de tráfico implica un incremento notable del  $O_3$  MDA8 en Barcelona y algunas otras ciudades costeras debido al rol clave de la titración combinado con la influencia de las masas de aire marítimas y las condiciones de ventilación específicas.
- El aumento urbano del  $O_3$  por reducción de  $\text{NO}_x$  debe verse como un efecto negativo para la salud mucho menos relevante que el beneficio asociado a la disminución de  $\text{NO}_x$ , por su mayor impacto en la salud.

En cuanto a **los escenarios EE adicionales**, además de la reducción de emisiones de precursores derivadas de la aplicación del PNIEC y PNCCA se han contemplado una serie de escenarios para el estudio de modelización, cuyos efectos se describen a continuación.

- El primer escenario específico, EE\_T50, ha consistido en considerar que las reducciones de emisiones de  $\text{NO}_x$  del tráfico proyectadas por el PNIEC y PNCCA (-60 %) no se alcanzara, y estas se redujeran a la mitad de lo proyectado (-30 %). La modelización muestra que ello supondría alcanzar solo el 50-60 % de las reducciones de  $O_3$  obtenidas con el EP (objetivo de reducción de emisiones de tráfico del PNIEC y PNCCA alcanzado).
- Después del tráfico rodado, el tráfico marítimo aparece como otro sector clave para la reducción del  $O_3$ , principalmente en zonas costeras. Este sector contribuye notablemente en la producción de  $O_3$  en España, sobre todo en las zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.
- Añadido a las medidas del EP, una reducción de -20 % en las emisiones marítimas, en línea con el impacto esperado por una potencial designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones para prevenir, reducir y controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (zona NECA), permitirían rebajar sustancialmente el  $O_3$  MDA8, de  $-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en julio en promedio sobre España (hasta  $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en zonas costeras específicas del levante). Localmente en días concretos, la mejora podría alcanzar los  $-9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Una reducción más ambiciosa de estas emisiones de tráfico marítimo de hasta -60 % (en lugar de -20 %) permitiría alcanzar una bajada del  $O_3$  MDA8 de  $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en julio en promedio sobre España (hasta  $-8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en zonas costeras específicas del levante).
- El  $O_3$  responde de manera más limitada y localizada bajo los demás escenarios específicos de emisiones analizados, que incluyen reducciones en el uso de solventes, en las industrias de refino e industria mineral no metálica (excepto cementeras), y en la aviación.
- Añadida a las medidas previstas en el EP, la reducción de -25 % en las emisiones de COVs por uso de solventes conlleva una reducción de los niveles de  $O_3$  muy limitada y localizada. El mayor beneficio es la ligera atenuación del incremento de  $O_3$  en el área metropolitana de Barcelona causado por el EP. Un impacto tan limitado de este sector no se esperaba y sugiere la necesidad de conducir estudios más detallados para entender hasta qué punto se puede deber a las incertidumbres relativas a las emisiones y reactividad de los COVs. La producción de  $O_3$  en España aparece mucho más sensible a las emisiones biogénicas de COVs (y a las emisiones antropogénicas de  $\text{NO}_x$ ).

- Frente al EP, la reducción adicional del -25 % en las emisiones de la industria de refino e industria mineral no metálica (excluyendo las cementeras) tiene un impacto limitado en los niveles de  $O_3$  MD8, concentrado en zonas específicas como Comunidad Valenciana (Castellón)/Aragón, Castilla y León/ País Vasco y Cataluña, donde se ubican estas industrias y/o a sotavento de las mismas. Una reducción más ambiciosa de estas emisiones, hasta -75 %, conlleva beneficios sustancialmente mejor (bajada del  $O_3$  MDA8 de  $-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en promedio durante el verano, y hasta  $-5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  localmente).
- Las reducciones de -25 % en las emisiones del sector de la aviación no tiene un impacto notable en los niveles de  $O_3$ . El  $O_3$  MDA8 prácticamente no varía en los alrededores de los principales aeropuertos de España (por ejemplo, Adolfo-Suárez Madrid-Barajas).
- La respuesta de todas las medidas analizadas en la reducción de los niveles de  $O_3$  es más importante en los episodios con concentraciones más elevadas dado que éstas se dan típicamente cuando hay una mayor contribución nacional. En este sentido, las medidas a nivel nacional ayudan a reducir especialmente el  $O_3$  en los episodios dominados por formación fotoquímica.
- Aunque las reducciones alcanzadas en el EP y algunos escenarios específicos son muy relevantes, con una fuerte disminución del número de superaciones del umbral horario de información de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , los resultados muestran que se está aún lejos del cumplimiento del valor objetivo y objetivo a largo plazo marcados por la Directiva Europea 2008/50/CE.

## 0.7. Recomendaciones

En esta sección se presentan las recomendaciones derivadas de estas Bases Científicas, organizadas por ámbito de actuación, cuyo contenido detallado se encuentra en el Capítulo 8.

### 0.7.1. Gestión de la calidad del aire y políticas a aplicar

- Apoyar oficialmente la inclusión del metano (precursor importante de  $O_3$  en aportes hemisféricos) en el Protocolo de Gotemburgo para comenzar a regular emisiones y así reducir el  $O_3$  hemisférico.
- Apoyar oficialmente la creación de una NECA (Nitrogen Emission Control Area) en el Mediterráneo para reducir las emisiones de precursores de  $O_3$  del transporte marítimo.
- Organizar sesiones bilaterales con Portugal y Francia para articular planes conjuntos de reducción de emisiones de precursores de  $O_3$  troposférico para reducir las contribuciones recibidas de o aportadas a estos países limítrofes.
- Adoptar la regionalización propuesta en estas bases y desarrollar políticas específicas en función de la fenomenología de los episodios en cada zona.
- Priorizar la aplicación de medidas de reducción de emisión de precursores especialmente en los hot-spots de  $O_3$  (R3 y R4). Aplicar también medidas en las R1 y R2 para reducir los niveles de fondo de  $O_3$ .
- Asegurar el cumplimiento de las reducciones del 60% de emisiones de NOx en 2030 planificadas en sector tráfico rodado en el marco del PNIEC y PNCCA junto con la implantación definitiva de las ZBE.
- Aplicar medidas de reducción de precursores sobre el tráfico marítimo y electrificación en zonas portuarias para alcanzar un 20% de reducción de emisiones.
- Aplicar medidas de reducción de emisión de precursores ( $\text{NO}_x$  y COVs) en época de verano.
- Priorizar las medidas para la reducción de COVs con alta capacidad de formación de  $O_3$ . Implementar las mediciones en superficie de estos COVs conjuntamente con el resto de las 45 especies listadas en el Anexo VII de la Directiva (UE) 2024/2881.
- Exigir la implantación de las mejores tecnologías disponibles acompañadas de un riguroso plan de control de su eficacia, para garantizar unas mínimas emisiones de COVs en centrales de combustión de biomasa.
- Incluir específicamente en los estudios de evaluación de impacto ambiental (EIA) de plantas de combustión de biomasa un estudio vinculante de su posible impacto sobre los niveles de  $O_3$ .
- Promover y consolidar modelos de movilidad eléctrica en zonas de alto tráfico rodado para disminuir las emisiones de precursores, especialmente las de COVs de ciclomotores y motocicletas.

- Impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones de precursores que permitan disminuir los niveles de fondo de O<sub>3</sub>.
- Fomentar las energías renovables no basadas en la combustión.
- Hacer obligatoria la aplicación de absorbedores de COVs en todas las instalaciones de suministro de combustible vehicular.
- Fortalecer las inspecciones en gasolineras para garantizar el cumplimiento de la normativa actual relativa tanto al suministro de combustible como a la carga de los depósitos y así como a la recuperación de los COVs retenidos.

### 0.7.2. Monitorización y seguimiento de la contaminación

- Continuar la monitorización de los niveles y fenomenología del O<sub>3</sub> en el contexto actual de transición en los patrones de emisión. Identificar cambios de tendencia o de comportamiento.
- Profundizar en las causas del aumento del O<sub>3</sub> en la cuenca de Madrid por el elevado impacto sobre la salud humana en una zona con una elevada densidad de población. En particular, teniendo en cuenta las altas emisiones de CH<sub>4</sub> en esta cuenca.
- En Barcelona ciudad, monitorear los escenarios de bajo viento en superficie y altura sobre la ciudad, la ocurrencia de muy altas temperaturas y la posibilidad de ocurrencia de “efecto fin de semana” por la proximidad de días festivos y la activación previa o posterior del viento de tramontana para predecir episodios intensos de O<sub>3</sub> y poder aplicar medidas de reducción de emisiones en los días previos e informar a la población de posibles altos niveles de O<sub>3</sub>.
- Realizar más mediciones experimentales de los COVs con mayor PMFO que permitan validar los resultados de modelizaciones.

### 0.7.3. Modelización

- Analizar con técnicas de simulación el efecto cuantitativo de la reducción de COVs con alto PMFO sobre los niveles de O<sub>3</sub>.
- Usar, cuando sea necesario, integraciones en columna del O<sub>3</sub> en los modelos para estudiar acumulaciones y recirculaciones verticales.
- Realizar estudios de sensibilidad NO<sub>x</sub>/COVs tras la mejora de los inventarios de emisión de COVs.

### 0.7.4. Emisiones industriales

- Priorizar el control de las grandes instalaciones de emisión revisando estas instalaciones con mayor detalle e implementar o reforzar normativas o acuerdos con las instalaciones y/o sectores con mayor contribución relativa a las emisiones de precursores.
- Establecer sistemas de control administrativo no basados únicamente en un seguimiento documental y burocrático.
- Revisar el sistema de inspección ambiental valorando modificaciones sobre el régimen económico de funcionamiento, para evitar que se base únicamente en controles en los que la propia instalación industrial seleccione y contrate a la entidad colaboradora, así como para garantizar que las entidades colaboradoras reciban un pago excesivamente ajustado.
- Implementar incentivos para las instalaciones industriales que presenten emisiones muy inferiores al VLE.
- Reforzar la revisión de las emisiones multi-foco procedentes de instalaciones con elevada carga máscica anual.
- Unificación de VLE entre los sectores con procesos productivos y tasas de emisión similares.
- Consensuar a nivel sectorial las metodologías de cuantificación y validación de las emisiones, sobre todo, en sectores con elevadas emisiones globales.
- Ampliar la monitorización en continuo de emisiones a un mayor número de focos.
- Reforzar los criterios de armonización generales y por cada sector de actividad para la cuantificación de emisiones industriales de COVs.

- Agrupar focos de emisión de menor tamaño en focos mayores, en la medida de lo posible, para mejorar el nivel de control y facilitar la instalación de tecnologías de tratamiento de gases de alta eficacia.
- Identificar y minimizar las emisiones difusas de COVs transformándolas, en la medida de lo posible, en emisiones canalizadas, más fácilmente controlables.
- Obtener perfiles químicos de las emisiones de COVs industriales a nivel individual o sectorial.

### 0.7.5. Inventarios de emisión

- Realizar el análisis de contribución por especies y fuentes de emisión a un nivel más detallado espacialmente (p. ej. en cuencas concretas) para identificar fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios.
- Coordinar la información aportada por los inventarios públicos PRTR y de la EEA para minimizar las diferencias.
- Ampliar la información en inventarios públicos sobre fuentes industriales con nivel de actividad, tipo de fuentes de energía, tipos de materias primas utilizadas, MTD implantadas e incidentes en materia de emisiones.

### 0.7.6. Otras recomendaciones

- Evitar, en la medida de lo posible, asfaltar calles y pintar las señales y líneas del pavimento entre junio y septiembre.
- En el sector ganadero, cubrir depósitos de ensilaje, minimizar el área de ensilado y usar alimentos de alta calidad con alta digestibilidad.
- Prohibir la quema de residuos agrícolas en la estación de O<sub>3</sub>, o al menos, durante episodios de alta contaminación.
- Fomentar el uso de productos en aerosol o con bajo contenido en solventes (como tolueno) para pinturas y revestimientos.
- Reemplazar el propulsor de GLP con un propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno en los aerosoles de tipo doméstico.
- Realizar campañas de información general a la población y específicas a los diferentes sectores de actividad que emiten precursores de O<sub>3</sub> (ganadero, industrial, energético, etc.).
- Proponer a la Comisión Europea una normativa para incorporar información sobre la capacidad de formación de O<sub>3</sub> troposférico en el etiquetado y fichas de seguridad de las sustancias.
- Adoptar una nueva clasificación para las estaciones de calidad del aire enfocada en contaminantes secundarios como el O<sub>3</sub>. La clasificación actual, diseñada para contaminantes primarios, puede no reflejar adecuadamente las condiciones a las que está expuesta una estación respecto al O<sub>3</sub>. Por ejemplo, algunas estaciones clasificadas como urbanas de tráfico en el norte del área de Madrid muestran un comportamiento similar al de áreas rurales receptoras de O<sub>3</sub>, pero no se consideran en análisis de O<sub>3</sub> debido a su clasificación urbana de tráfico. Esta actualización permitiría incrementar los puntos de medición potencialmente útiles y reduciría el ruido en otros tipos de análisis que agrupan estaciones según su clasificación para contaminantes primarios.
- Solicitar a los gestores de redes de estaciones de calidad del aire una revisión y actualización anual de la metainformación de las estaciones. Ésta debe incluir información que pueda influir en la interpretación de los datos registrados, como, por ejemplo, la peatonalización de la calle donde está instalada una estación, o el cierre de una central térmica cercana.
- Incentivar una mejora de la calidad de datos proporcionados por las distintas redes de medición, por ejemplo, mejorando algoritmos de filtración de posibles errores ya que se detectan datos erróneos ya validados.



# 1. Introducción y antecedentes

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

A escala global, aproximadamente el 90 % del ozono ( $O_3$ ) troposférico se genera por procesos fotoquímicos en la propia troposfera, a partir de sus precursores (Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013), siendo el resto producto de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001). Los precursores principales de  $O_3$  son los óxidos de nitrógeno ( $NO_x = NO + NO_2$ ), los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVs en este informe), el monóxido de carbono (CO) y el metano ( $CH_4$ ). El sumidero de  $O_3$  más importante a nivel global es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria, la deposición vegetal es también relevante (Jacob and Winner, 2009). A escala local y regional la titración de  $O_3$  por NO ( $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ ) y la oxidación (ozonólisis) de COVs pueden reducir marcada y temporalmente los niveles de  $O_3$  (Monks et al., 2015).

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

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

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

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

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

La generación de radicales oxidantes para convertir NO a NO<sub>2</sub> sin consumir O<sub>3</sub> se produce en zonas remotas y rurales a partir de la oxidación de CH<sub>4</sub>, CO y COVNM (COVs no metánicos) de origen biológico (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, alkanos y alquenos) y COVs oxigenados (OCOVs) resultantes de la oxidación de COVs hidrogenados (HCOVs, 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.

Principales COVs precursores O <sub>3</sub>	Vida atmosférica media
Hidrocarburos aromáticos	Isopreno 1h
Isoprenoídes	Estireno 5h
Alcoholes	Xileno 12-20h
Aldehídos y cetonas	Tolueno 2d
Alcanos y alquenos de bajo peso	Etilbenceno 2d
Halogenados	Etano 60d
	Metano 10a

Radicales oxidantes	
Hidroxil	OH
Hidroperoxil	HO <sub>2</sub>
Orgánicos	RO <sub>2</sub>

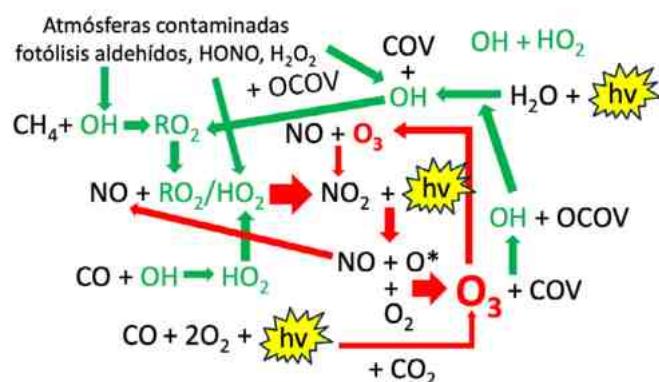


Figura 1.1. Esquema mostrando el ciclo del O<sub>3</sub>, precursores, radicales, subproductos y vida atmosférica media de algunos COVs. Basado en US-EPA (2006) y Ragotaman y Anderson (2017).

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

- Oxidantes en fase gas, como PAN (CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e hidroperóxido de metilo (CH<sub>3</sub>OOH) y otros hidroperóxidos orgánicos, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y otros compuestos OCOVs, 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 PM2.5 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 ultrafinas con concentraciones extremadamente elevadas (1 a 2 órdenes de magnitud sobre las concentraciones típicas en aire ambiente), con un alto potencial de impacto en la salud, dado su elevado poder de estrés oxidativo. Estudios como Weschler y Shields (1999), Weschler (2011), Rossignol et al. (2013) y Wang et al. (2014), demuestran la formación de COVs oxidados en este tipo de procesos y su efecto en la salud para ambientes interiores de diversas regiones del mundo, mientras que Fischer et al. (2013) han demostrado que la infiltración de  $O_3$  al interior de aulas de escuelas suecas causa episodios de partículas ultrafinas en muy altas concentraciones.

## 1.2. Emisiones de precursores

### 1.2.1. Emisiones de COVs

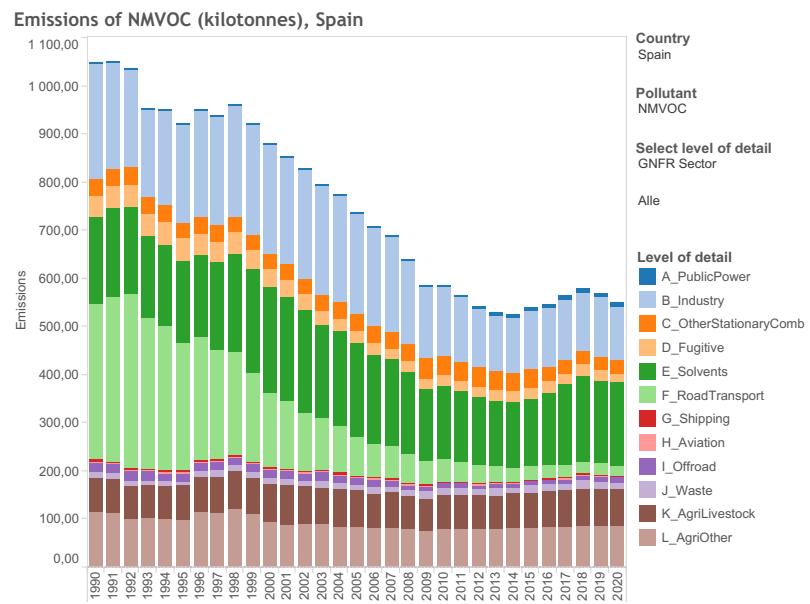
#### 1.2.1.1. Fuentes de emisión de COVs

Las emisiones de COVs en España se han reducido marcadamente en las últimas décadas. Así, en 1990 las emisiones de COVs alcanzaban 1100 kt y, desde entonces hasta 2012, estas fueron decreciendo (con una media de -26 kt/año) hasta alcanzar 520 kt. Desde 2013 a 2018, se produce un ligero incremento hasta alcanzar las 580 kt, y luego descendiendo hasta las 550 kt en 2021 (Figura 1.2, CEIP 2024). Este descenso del 50 % de las emisiones entre 1990 y 2020 se debe sobre todo a la drástica reducción de las emisiones de COVs del tráfico rodado (Figura 1.2), especialmente de los motores de gasolina de los vehículos, así como las emisiones evaporativas de sus combustibles. Así las emisiones del tráfico representaban 325 kt en 1990, y 20 kt en 2020.

Como puede observarse en la Figura 1.2, las emisiones de COVs de la industria han disminuido, pero en una proporción muy inferior a las del tráfico, como también lo han hecho las de focos estacionarios de combustión y las emisiones fugitivas y otras menores, como la gestión de residuos y la maquinaria off-road. Las emisiones agropecuarias se han mantenido constantes a lo largo de los 30 años, incrementando la proporción de la fracción pecuaria.

Las diferentes tendencias de las emisiones sectoriales han dado lugar a un cambio muy importante en la contribución de fuentes al inventario español de COVs. Así, las emisiones de COVs actuales (2021, Figura 1.2 inferior) en España están dominadas por la fabricación y uso de solventes (45 %), seguidas a distancia de las pecuarias y agrícolas (13 y 7 %), la industria (10 %), las fuentes de combustión residenciales y comerciales (5 %), fuentes fugitivas y el tráfico rodado (4 % cada una). Entre 2 y 3 % contribuyen la generación eléctrica, la gestión de residuos, maquinaria off-road y transporte marítimo, y el sector de aviación < 1 %.

Tal como muestra la Figura 1.2 superior e inferior, y ha evidenciado AQEG-UK (2020), esta drástica reducción de las emisiones del tráfico rodado ha redundado en un cambio radical de las contribuciones de fuentes de las diferentes especies de COVs. Así, en el Reino Unido, actualmente butano es el segundo COV en cuanto a niveles de emisión. En 1990, la mayor parte de estas emisiones se atribuían a la obtención de gasolina y a las emisiones fugitivas de su distribución, mientras que en 2020 este es emitido principalmente por los propelentes de aerosoles domésticos, seguido de cerca por la gasolina/fugitivas, pero esta última con emisiones reducidas al 16 % de 1990.



The data presented in this data viewer uses the GNFR14 and NFR14 nomenclature and is the officially reported data submitted up to 01 July 2022.

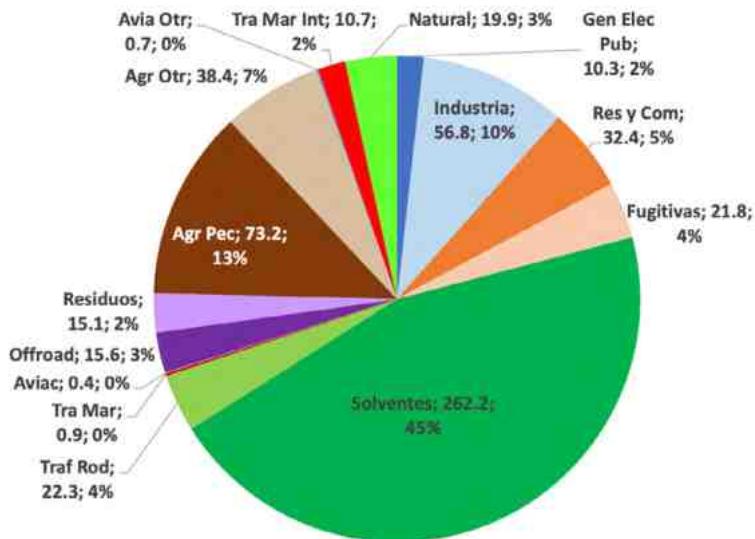


Figura 1.2. Superior: Inventario de emisiones de COVs de España desde 1990 a 2020 (kt/año). Inferior. Emisiones anuales 2021 por sector para España (kt, %) (CEIP, 2024).

Según AQEG-UK (2020), actualmente esta gran contribución de solventes e industria se aporta (en el Reino Unido) con el 26 % productos de consumo (cosméticos, productos de limpieza doméstica, ambientadores, etc.), 18 % producción alimentos y bebidas, solventes industriales 12 % producción de fuel y gas, 11 % pinturas industriales e impresión, 8 % distribución de combustibles y contribuciones menores (3-5 %) de otros procesos industriales, pinturas no profesionales (DIY), producción de combustibles (otros).

### 1.2.1.2. Especies de COVs y su origen

La complejidad de formación de  $O_3$  se incrementa por existir miles de especies de COVs con un enorme espectro de concentración, y variabilidad de fuentes. De estos solamente una pequeña proporción de estos se miden en muy pocas estaciones de calidad del aire. La mayoría suelen medir benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, por estar los niveles de benceno regulados en la directiva.

Incluso para medir las 48 especies que propone medir la nueva Directiva (UE) 2024/2881 (Tabla 1.1) es necesaria una combinación de instrumentación compleja, ya que no se pueden analizar todos los compuestos por GC-MS *online*, que ya de por sí es una técnica compleja. Aunque hay un grupo de trabajo de CEN para generar unas recomendaciones para medir estos compuestos, aún no existen como tal, y hay muy pocos grupos de I+D que puedan realizar las mediciones de las concentraciones de las 48 especies.

En cuanto a su origen, este es también diverso. Como se ha expuesto anteriormente, las emisiones de la gasolina (combustión en motores, distribución y evaporación del depósito) se han reducido muy marcadamente en las últimas décadas, principalmente por la aplicación de catalizadores de tres vías y la reducción de contenidos en la gasolina de n-butano, 1,3-butadieno y benceno entre otros. Ello ha redundado en un descenso marcado de los niveles de estos contaminantes en aire ambiente como muestra AQEG-UK (2020). Sin embargo, este mismo informe señala que esta reducción quizás no sea completamente real, ya que, aunque se ha reducido la presencia de los COVs regulados o convencionalmente medidos, estos han sido sustituidos por otros compuestos que no están sujetos a regulación ni medición.

Esta gran disminución de las emisiones del tráfico rodado ha dado lugar a que actualmente muchos de los COVs tengan una mezcla de orígenes y no sean tan trazadores de las emisiones del tráfico como lo habían sido hasta ahora.

La Figura 1.3 muestra el origen actual de algunas especies de COVs y grupos de COVs, viéndose una mezcla compleja de orígenes para muchos de ellos. Así, el benceno procede de los solventes, gasolina, focos de combustión y de incendios forestales, mientras que en décadas anteriores una proporción grande procedía del tráfico rodado.

A continuación, se resumen las especies de COVs que se atribuyen a diversas fuentes de emisión, basándonos en la revisión de AQEG-UK (2020).

Los COVs de la producción, distribución y uso de gas natural incluyen metano, etano, propano, butano, muchos de ellos con un potencial de formación de O<sub>3</sub> reducido, pero a tener en cuenta igualmente por las altas concentraciones.

**Tabla 1.1.** Lista de especies COVs recomendadas para mediciones de precursores de O<sub>3</sub> y de compuestos orgánicos secundarios de PM en la nueva Directiva (UE) 2024/2881. Así mismo se adjuntan los métodos analíticos recomendados por RI-URBANS-ACTRIS (2024) a la espera de tener métodos de referencia o recomendados por CEN.

Grupo	Nombre	Nombre UPAC	Formula	CAS	Análisis
<b>Alcoholes</b>	Metanol	Metanol	CH <sub>4</sub> O	67-56-1	Online GC (FID y/o MS detección); PTR-MS
	Etanol	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	Online GC (FID y/o MS detección); PTR-MS
<b>Aldehídos</b>	Formaldehido	Metanal	CH <sub>2</sub> O	50-00-0	DNPH cartuchos/HPLC análisis; Otros analizadores online (laser-based)
	Acetaldehido	Etanal	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	DNPH cartuchos/HPLC análisis; GC (FID y/o MS detección); PTR-MS
	Acetona	2-Metilprop-2-enal	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	78-85-3	DNPH cartuchos/HPLC análisis; GC (FID y/o MS detección); PTR-MS
<b>Alquinos</b>					
<b>Alcanos</b>	Acetileno	Etilino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	GC (FID y/o MS detección)
	Etano	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	Online GC - FID y/o MS online
	Propano	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	Offline previo muestreo con canisters
	n-Butano	Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	
	i-Butano	2-Metilpropano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	
	n-Pentano	Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	
	i-Pentano	2-Metilbutano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	78-78-4	
	n-Hexano	Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	110-54-3	
	i-Hexano	2-Metilpentano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	107-83-5	
	n-Heptano	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	
	n-Octano	Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111-65-9	
	i-Octano	2,2,4-Trimetilpentano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	540-84-1	
<b>Alquenos</b>	Etileno	Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	75-21-8	GC (FID y/o MS detección)
	Propeno/Propileno	Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	No recomendado offline previo muestreo con canisters
	1,3-Butadieno	Buta-1,3-dieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	
	1-Buteno	But-1-eno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	106-98-9	
	Trans-2-Buteno	(E)-but-2-eno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	624-64-6	
	cis-2-Buteno	(Z)-but-2-eno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	590-18-1	
	1-Penteno	Pent-1-eno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	109-67-1	
	2-Penteno	Cis-2-penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	627-20-3	
		Trans-2-penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	646-04-8	
<b>HAP</b>	Benceno	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	GC (FID y/o MS detección; para algunas especies)
	Tolueno/Metilbenceno	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	PTR-MS
	Etilbenceno	Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	Offline previo muestreo con canisters o tubos absorbentes
	m + p-Xileno	1,3-Dimetilbenceno (m-Xileno)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	108-38-3	
	o-Xileno	1,4-Dimetilbenceno (p-Xileno)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106-42-3	
	1,2,4-Trimetilbenceno	1,2-Dimetilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	95-47-6	
	1,2,3-Trimetilbenceno	1,2,4-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	95-63-6	
	1,3,5-Trimetilbenceno	1,2,3-Trimetilbenceno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	526-73-8	
<b>Cetonas</b>	Acetona	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	108-67-8	
	Metilénacetona	Metilénacetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	DNPH cartuchos/HPLC análisis
	Metilvinilacetona	Metilvinilacetona	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	78-93-3	GC (FID y/o MS detección); cartuchos PTR-MS
<b>Terpenos</b>	Isoreno	2-Metilbut-1,3-dieno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	78-79-5	GC (FID y/o MS detección)
	p-Cimeno	1-Metil-4-(1metiletilenil)benceno	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	99-87-6	Offline previo muestreo absorbentes Tenax y análisis GC; PTR-MS da la suma monoterpenos, pero no isopreno
	Limoneno	1-metil-4-(1metiletilenil)-ciclohexeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	138-86-3	
	β-Mirteno	7-Metil-3-metileno-1,6-octadieno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	123-35-3	
	α-Pineno	2,6,6-Trimetilbiciclo [3.1.1]heptano	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	80-56-8	
	β-Pineno	6,6-Dimetil-metilenobiciclo [3.1.1]heptano	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	127-91-3	
	Camifeno	2,2-dimetil-3-metilenobiciclo [2.2.1]heptano	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	79-92-5	
	Δ <sup>3</sup> -Careno	3,7,7-Trimetilbiciclo [4.1.0]hept-3-eno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13466-78-9	
	1,8-Cineol	1,3,3-trimetil-2-oxabiciclo [2.2.2]octano	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	470-82-6	

Los derivados de los combustibles, como la gasolina, (producción, distribución, emisiones del motor y evaporación) incluyen i/n butano e i/n pentano, hexano, hidrocarburos mono-aromáticos (como benceno, tolueno, y m/p xileno y una fracción reducida de hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos). En las últimas décadas las adiciones de etanol (hasta 5-10 % en gasolina) han ido ganando peso. El contenido en HAPs se ha ido reduciendo hasta < 30 %, < 1 % di-enos, y < 1 % benceno, según normas europeas. Además de estas medidas, la reducción de emisiones en refinerías, los recuperadores de COVs en gasolineras, los catalizadores de 3 vías, junto con la reducción del uso de la inyección directa de gasolina, han contribuido a reducir muy marcadamente las emisiones del transporte rodado y productos asociados. Los COVs derivados de la mala combustión se trazan principalmente por alquenos, alquinos y benceno. Los catalizadores de 3 vías han reducido mucho estas emisiones. Así, 1,3-butadieno, que clásicamente se atribuía al tráfico rodado, se ha reducido a la tercera parte en cuanto a su concentración en estaciones de calidad del aire de tráfico. Además del tráfico rodado, las emisiones de benceno pueden ser atribuidas en parte a la maquinaria offroad, aviación, calderas de gas y de biomasa, así como de incendios forestales y quemas agrícolas (Lewis et al., 2013).

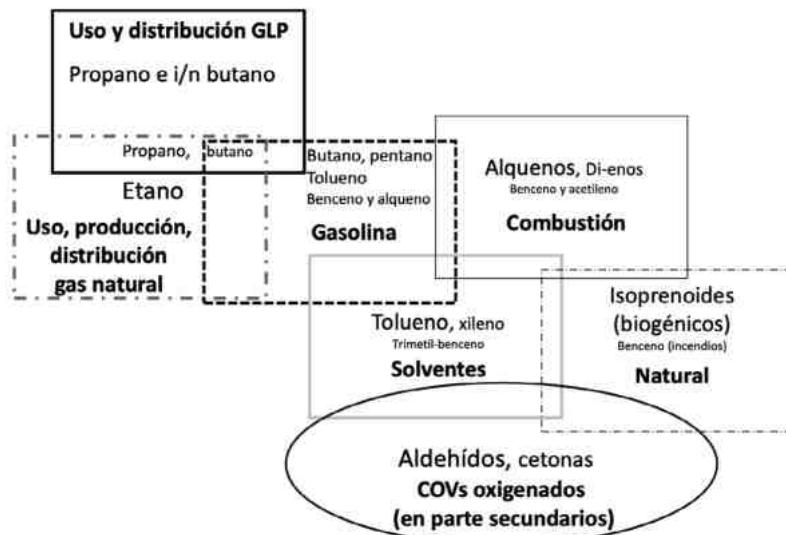


Figura 1.3. Origen de algunas especies de COVs y grupos mostrando origen múltiple para muchos de ellos. Modificado de AQEG-UK (2020).

Los COVs de **solventes** incluyen aquellos emitidos a partir de procesos a diferentes escalas, como industriales (fabricación y aplicación de pinturas y barnices) a domésticas (uso de productos, como de higiene personal, limpieza, adhesivos, tintas, pinturas, sellantes, ambientadores y barnices, entre otros). Especies emitidos por solventes incluyen, tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, trimetilbencenos, acetona, metanol, etanol, alcohol isopropílico, y solventes halogenados (dclorometano, entre otros). Muchos de estos no se analizan rutinariamente. La introducción de la Directiva sobre Pinturas ha podido tener también un efecto importante en la reducción de emisiones de COVs.

Otra fuente importante de COVs, en este caso **biogénicos**, son los isoprenoides (isopreno en bosques de hoja caduca, y monoterpenos en los de hoja perenne). Además de emitirse en grandes volúmenes en la época estival de regiones con alta insolación, su potencial de formación de  $O_3$  y de PM secundario orgánico es muy elevado. A nivel anual, las emisiones de BCOVs pueden llegar a ser muy inferiores a las de ACOVs, sin embargo, en la estación del  $O_3$  su importancia relativa es mucho mayor que para la media anual. Además, la distribución de BCOVs y ACOVs, así como  $NO_x$  es diferente, y los primeros pueden ser responsables de cambiar el régimen de formación de  $O_3$  (controlado por la ratio COVs/ $NO_x$ ) en grandes zonas.

Además, es importante remarcar que una gran proporción de COVs en aire ambiente tiene **origen secundario**, y se genera a partir de reacciones como ozonólisis y oxidación directa de hidrocarburos a

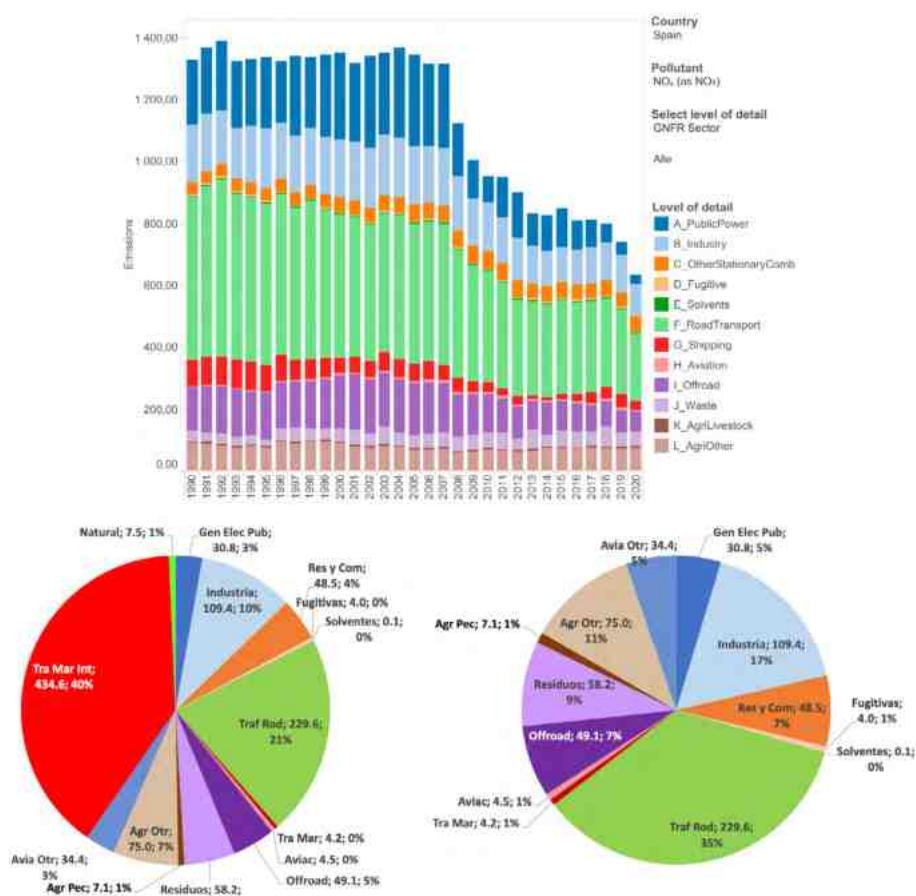
**COVs oxigenados o OCOVs** (aldehídos, cetonas, entre otros). Existen especies como el formaldehído que puede tener un origen tanto primario (solventes, por ejemplo) como secundario, y algunas especies que pueden tener origen tanto antropogénico como biogénico (ACOVs, BCOVs). Así, en regiones con alta radiación solar y  $O_3$ , la concentración de OCOVs puede ser muy elevada, por su nueva generación a partir de COVs primarios. En ambientes urbanos los OCOVs alcanzan concentraciones más elevadas que los COVs normalmente medidos en calidad del aire.

## 1.2.2. Emisiones de $NO_x$

Los inventarios anuales de emisiones 1990-2020 de  $NO_x$ , y las contribuciones de diferentes sectores en 2021 se reflejan en la Figura 1.4. Ella muestra una marcada reducción en la generación eléctrica, y, en menor proporción, en el tráfico rodado, la industria y la maquinaria off-road. Las reducciones del tráfico rodado, debido a los problemas con las emisiones de los motores diésel, especialmente entre 2010-2019, no han sido tan acentuadas como se han descrito para los COVs.

Así, en 2021 (Figura 1.4 inferior derecha), las emisiones anuales de España estaban dominadas por el tráfico rodado (35 %), seguidas a distancia por industria (17 %), agropecuarias (12 %, pero de ellos 11 % agricultura y solo 1 % pecuario), gestión de residuos (9 %), maquinaria off-road y residencial y comercial (7 % cada uno de los dos), aviación (6 %), generación eléctrica (5 %), fugitivas y transporte marítimo nacional (1 % cada una) y solventes (< 1 %). Por tanto, de las emisiones nacionales de  $NO_x$  el tráfico rodado aporta la mayor contribución. Sin embargo, si tenemos en cuenta las emisiones del transporte marítimo internacional, estas son las dominantes (Figura 1.4 inferior izquierda), estas suponen un 40 %, y diluyen el tráfico rodado al 21 %.

Ello es muy relevante a la hora de planificar los escenarios del Plan Nacional de Ozono.



### 1.3. Capacidad de los COVs para formar ozono y PM secundario orgánico

La capacidad de los COVs para generar radicales, y por tanto  $O_3'$ , puede variar enormemente según las diferentes especies y ambientes. Para caracterizar estas capacidades o potenciales de formación de  $O_3$  de cada COV se utiliza el *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Carter, 2009; 2010; Venecek et al., 2018) que indica los valores máximos de potencial de formación de  $O_3$ , en g de  $O_3$  que puede formarse por cada g de COV. Estos valores MIR fueron actualizados para 1300 COVs por Venecek et al. (2018). Los valores más elevados alcanzan sobre 14 g  $O_3$  g<sup>-1</sup> COV, mientras que en el rango más bajo hay COVs con valores próximos a 0 g  $O_3$  g<sup>-1</sup> COV, o incluso negativos. Para calcular la capacidad de formación de  $O_3$  hay que tener en cuenta pues, tanto el MIR como la concentración de cada COV.

Como se ha comentado anteriormente, durante la oxidación de los COVs se generan radicales oxidantes orgánicos que con el NO generan  $NO_2$  que a su vez genera  $O_3'$ , pero además se generan aerosoles orgánicos secundarios (SOA), un componente mayoritario de PM2.5. Derwent et al. (2010) evaluaron la capacidad de formación de SOA (SOAP) de 113 COVs. Este SOAP refleja la capacidad de formación de SOA respecto al tolueno, dándole una capacidad de 100 al mismo. De manera que un SOAP de 200 indica una capacidad de generación de SOA alta, equivalente a la de dos veces la del tolueno, mientras que un SOAP de 1 indica una capacidad equivalente al 1 % de la del tolueno. Los COVs con mayor SOAP son hidrocarburos aromáticos, como etilbenceno, estireno, propilbenceno, m-, p-etyltolueno, tolueno, o-, m-, p-xileno, benceno, y diferentes isómeros de trimetilbenceno, presentan un SOAP de entre 212 y 21 % respecto al 100 % para tolueno. Destaca por sus valores máximos de SOAP (216 %) un aldehído derivado de hidrocarburos aromáticos, el benzoaldehído. Siguen a los hidrocarburos aromáticos, alkanos, como dodecano y undecano (35 y 16 %), biogénicos, como los monoterpenos  $\beta$ - y  $\alpha$ -pineno (18 y 17 %). Sin embargo, benzaldehído, estireno, benceno, dodecano y undecano presentan unos valores de MIR muy bajos, y por tanto son generadores de SOA, pero no de  $O_3$  (Tabla 1.2). El resto de los listados en este párrafo presentan SOAP >10 y MIR entre 3.5 y 9.4  $\mu\text{g } O_3 \text{ g}^{-1}$  COV, y todos ellos se han analizado en el presente estudio. El isopreno, con alto MIR (9.7  $\mu\text{g } O_3 \text{ g}^{-1}$  COV) solamente tiene un 2 % de la capacidad de formación de SOA del tolueno (Tabla 1.2).

**Tabla 1.2.** Los 52 COVs con mayor capacidad de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOAP) de los 113 evaluados por Derwent et al. (2010). SOAP refleja la capacidad de formación de SOA respecto al tolueno, dándole una capacidad de 100 al mismo. Además, se añaden para cada uno de los COVs los MIR (g  $O_3$  g<sup>-1</sup> COV) respectivos, según Venecek et al. (2018) para comparar los potenciales de formación de SOA y  $O_3$  de cada uno de ellos. Además, se han sombreado aquellos que se analizan en el presente estudio. En negrita se marcan los valores de SOAP>10 y MIR>3. Los COVs con valores en negrita en las dos columnas tienen alta capacidad de formar SOA y  $O_3$ .

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

Es importante remarcar que los Planes de  $O_3$  y PM deben ir entrelazados, ya que la reducción de algunos COVs puede ser positiva para ambos, pero, además, es muy difícil reducir PM secundario (que constituye el 70 % del PM2.5 en fondo urbano, Amato et al., 2016) sin reducir  $O_3'$ , dado que el  $O_3$  genera radicales oxidantes OH y  $NO_3$  que favorecen y aceleran la formación de PM secundario a partir de gases precursores orgánicos e inorgánicos.

Además, conviene destacar que la concentración de  $O_3$  troposférico en un momento y lugar determinado es resultado no solo de formación fotoquímica a partir de BCOVs y ACOVs de una zona concre-

ta sino, en gran medida, del transporte de  $O_3$  desde zonas vecinas, del aporte regional y hemisférico, y de las inyecciones estratosféricas (Monks et al., 2015). Ello hace que la atribución de fuentes al origen de los episodios de  $O_3$  sea una tarea extremadamente complicada y que solamente se pueda obtener mediante modelos avanzados de calidad del aire.

## 1.4. Regímenes de formación de ozono

Esta alta complejidad de formación de  $O_3$  implica que las estrategias necesarias para reducir su concentración en aire ambiente son también muy complejas, dado que además la relación entre COVs y  $NO_x$  y el  $O_3$  generado no son lineales (Figura 1.5). Así, en un ambiente con formación limitada por COVs, una reducción de  $NO_x$ , manteniendo COVs constantes (flecha negra en Figura 1.5) no tiene por qué causar reducciones de  $O_3$  proporcionales, sino que incluso puede causar un incremento en  $O_3$ , y viceversa (Monks et al., 2015, y citas en esta revisión).

Como se ha expuesto en apartados anteriores, el  $O_3$  se genera a partir de los precursores COVs y  $NO_x$ , pero con relaciones de estos que no son lineales respecto a la producción de  $O_3$ . Además, la relación COVs/ $NO_x$  puede variar drástica, temporal y espacialmente en una misma zona. Así, a lo largo del día en un fondo urbano esta relación decrece marcadamente en horas punta del tráfico y aumenta anterior y posteriormente. Cuando nos alejamos de la ciudad, la relación aumenta sustancialmente.

Se distinguen clásicamente dos regímenes de formación de  $O_3$ , al cual se añade otro, propuesto recientemente. Estos se resumen en:

- **Formación de  $O_3$  limitada por COVs**, en ambientes donde la concentración de  $NO_x$  es elevada en relación con la de COVs y la producción de  $O_3$  depende de las concentraciones de COVs (Monks et al., 2015). En estos ambientes, una disminución de  $NO_x$  puede llegar a no tener efecto sobre los niveles de  $O_3$ , o incluso puede llegar a incrementarlo. Este tipo de ambiente de régimen suele darse en zonas urbanas e industriales (con altas emisiones de  $NO_x$ ).
- **Formación de  $O_3$  limitada por  $NO_x$** , en ambientes donde las concentraciones de  $NO_x$  son muy bajas. En este régimen la formación de  $O_3$  depende de la concentración de  $NO_x$  (Monks et al., 2015). En estos ambientes una disminución de COVs puede llegar a no tener efecto sobre los niveles de  $O_3$ , o incluso puede llegar a incrementarlos. Este tipo de ambiente de régimen suele darse fuera de zonas urbanas e industriales (con niveles de  $NO_x$  de fondo).
- **Formación de  $O_3$  limitada por PM**. Recientemente Li et al. (2019) e Ivatt et al. (2022) han propuesto que, en ambientes con altas concentraciones de partículas, estas actúan como eliminadoras de radicales  $HO_2$  que de otro modo reaccionarían con el NO para producir  $O_3$  en condiciones limitadas por COVs. Por tanto, una reducción marcada de niveles de PM en ambientes urbanos puede traducirse también en un incremento en  $O_3$  debido a la mayor disponibilidad de  $HO_2$ .

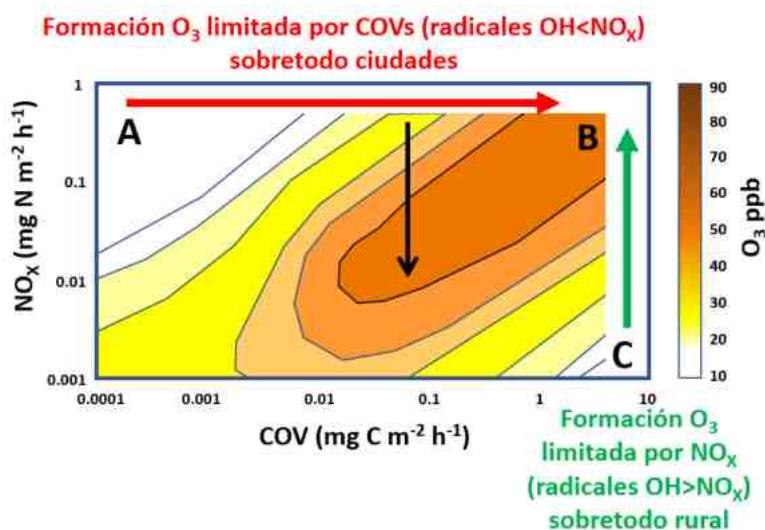


Figura 1.5. Concentraciones de  $O_3$  generadas en función de la variación de emisiones de COVs y  $NO_x$ , que se muestran en escala logarítmica. La flecha negra indica el efecto de incremento de  $O_3$  con un descenso de  $NO_x$  manteniendo COVs constantes en un régimen de  $O_3$  limitado por COVs. Modificado de Monks et al. (2015).

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

En Europa, las emisiones de los principales precursores de  $O_3$  ( $NO_x$ , COVs, CO y  $CH_4$ ) disminuyeron entre 2000 y 2020 de forma significativa. Sin embargo, no se observaron tendencias similares en la mayoría de los indicadores de  $O_3$  (EEA, 2023). Esto refleja la gran complejidad de la dinámica del  $O_3$  troposférico, y, por lo tanto, como se ha dicho, del diseño de medidas efectivas para reducirlo, ya que entran en juego múltiples factores.

La Península Ibérica, en general, presenta características climáticas y geográficas particulares que influyen decisivamente en las propiedades de su atmósfera, y por tanto, en la contaminación por  $O_3$  troposférico. Entre ellas destacan:

- Una orografía abrupta y compleja, con una gran extensión de costas, que dificulta los procesos de transporte y dispersión de contaminantes en la atmósfera (vientos suaves y situaciones de calma).
- La circulación sinóptica atmosférica en esta zona del hemisferio norte durante las épocas cálidas del año, dominada por el anticiclón de las Azores y las bajas térmicas africana e ibérica, provoca una alta frecuencia de una débil circulación general. En estas condiciones, el movimiento del aire en las capas bajas viene dominado por las circulaciones locales y regionales (brisas), fuertemente condicionadas por la orografía, que dan lugar a procesos de estratificación, recirculaciones horizontales y verticales de masas de aire y bajas tasas de renovación, así como una escasa limpieza atmosférica (baja precipitación) (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Millán, 2014).
- Una elevada insolación que, afectando a masas de aire estancadas o recirculadas, por tanto, cargadas de precursores, favorece la formación de contaminantes secundarios fotoquímicos, como  $O_3$ , partículas y numerosos compuestos secundarios orgánicos e inorgánicos.
- Una alta intensidad de emisión estival de contaminantes orgánicos volátiles biogénicos de la vegetación, contribuyendo a aumentar los niveles de precursores de contaminantes fotoquímicos.
- Una alta densidad de población e industrialización, en las zonas costeras y en ciudades interiores, que conlleva altas emisiones de precursores antropogénicos en zonas relativamente limitadas en extensión.
- Como parte de la cuenca Mediterránea, la Península Ibérica es receptora de contaminantes transportados a larga distancia desde Europa que tienen influencia en el  $O_3$  en superficie (Lelieveld et al., 2002; Gerasopoulos et al., 2005).

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

- Estratosférico, por transporte descendiente de masas de aire enriquecidas de  $O_3$  estratosférico.
- Hemisférico, por transporte desde Asia y Rusia, especialmente por Mediterráneo oriental, o desde Norteamérica en Europa occidental (TFHTAP-ECE, 2010), posiblemente debido al tiempo de vida del  $O_3$  en la troposfera libre, del orden de varias semanas.
- Regional (transfronterizo o del propio país), por transporte de masas aéreas o por recirculación horizontal y vertical de las mismas (Gangoiti, et al., 2001, 2006a, 2006b; Valdenebro et al. (2011); Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2017 y 2018; Pay et al., 2019).
- Local, como es el caso de grandes aglomeraciones urbanas e industriales en donde, generalmente a decenas de kilómetros a sotavento, e incluso en zonas urbanas de las periferias, hay tiempo para la producción de contaminantes secundarios por reacciones fotoquímicas (Pay et al., 2019).

Es importante recalcar que, parte de estos contaminantes fotoquímicos secundarios se consumen en reacciones posteriores (como la titración del  $O_3$  por NO en áreas urbanas).

Debido a su naturaleza altamente oxidante, el  $O_3$  produce efectos negativos sobre la salud humana, la vegetación y el medio construido. Los estudios epidemiológicos demuestran un impacto sobre la morbilidad y la mortalidad humanas con afectaciones en los aparatos respiratorio y cardiovascular (OMS, 2013). Además, provoca afectaciones tanto en exposiciones episódicas (altas concentraciones en períodos cortos de tiempo) como crónicas (niveles moderadamente altos a lo largo de períodos

de tiempo prolongados). Por el momento, no se ha establecido un umbral de niveles de  $O_3$  por debajo del cual no existe impacto negativo sobre la salud en la exposición a largo plazo (OMS, 2013).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece valores guía (OMS, 2021) equivalentes a niveles máximos recomendados de  $O_3$  ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  máxima diaria de las medias móviles octohorarias, MDA8). Los valores guía de la OMS también proponen que la media de las MDA8 de los 6 meses del año con niveles más elevados no supere  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Adicionalmente, la OMS recomienda una métrica denominada SOMO35 (*Sum of Ozone Daily Maxima Over 35 ppb*) para evaluar los impactos de la calidad del aire en salud para la exposición crónica a niveles de moderados a altos de  $O_3$  (Tabla 1.2). Se trata de un indicador de exposición crónica cuyo valor crítico se estableció en  $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  día (Ellingsen et al., 2008).

Por otro lado, el  $O_3$  está incluido en el conjunto de contaminantes atmosféricos regulados por la legislación en gran parte del mundo. En Europa la Directiva 2008/50/CE (CE, 2008), *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, establece valores límite para un conjunto de contaminantes, y valores objetivo y objetivos a largo plazo para el  $O_3$  en particular (Tabla 1.3). Esta directiva ha sido transpuesta a la legislación española en el Real Decreto 102/2011, *relativo a la mejora de la calidad del aire*.

El 20 de noviembre de 2024, la Comisión Europea publicó oficialmente la nueva Directiva de Calidad del Aire de Europa (Directiva (UE) 2024/2881). Esta nueva directiva fija objetivos más estrictos para mejorar la calidad del aire en línea con las recomendaciones de la OMS, con el propósito de incrementar la protección de la salud pública y el medio ambiente. Esta nueva directiva establece valores objetivo (no límite) para el  $O_3$  más estrictos que la anterior Directiva 2008/50/CE (Tabla 1.3). Así, reduce la media trienal del número de superaciones anuales del valor objetivo de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8 de 25 a 18. Además, rebaja el objetivo a largo plazo de 120 a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8, con un máximo de tres superaciones anuales. Estos cambios van a traducirse en un mayor incumplimiento de los valores de  $O_3$  de protección a la salud en los años venideros.

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2023), un 10 % de la población urbana europea estuvo expuesta a niveles superiores al valor objetivo de  $O_3$  para protección a la salud en 2021. Considerando los valores guía de la OMS, el porcentaje asciende al 94 %.

**Tabla 1.3.** Resumen de valores objetivo y umbrales para  $O_3$  definidos en la legislación (tabla superior) y establecidos o recomendados por la OMS (tabla inferior), para la protección de la salud humana y los ecosistemas. \*Equivalente al percentil 93,2 de las MDA8 registradas en un año civil. \*\*UNECE

	Objetivo de protección	Periodo agregado	Directiva 2008/50/CE	Directiva (UE) 2024/2881
Directivas europeas de calidad del aire	<b>Protección de la salud</b> Valor Objetivo (VO)	Máxima diaria medias móviles octohorarias 8h (MDA8)	$120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (25 ocasiones*) promed. 3 años	$120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (18 ocasiones) promed. 3 años
	<b>Protección a la salud</b> Objetivo largo plazo (OLP)	MDA8	$120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (3 ocasiones)
	<b>Protección vegetación</b> VO cultivos	AOT40 (mayo-julio)		$18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ promed. 5 años
	<b>Protección vegetación</b> OLP cultivos	AOT40 (mayo-julio)		$6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$
	<b>Protección bosques</b>	AOT40 (abril-septiembre)		$10000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{**}$
	<b>Umbrales información (UI)</b>	1h		$180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	<b>Umbrales alerta (UA)</b>	1h		$240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (3 horas consecutivas)

	Objetivo de protección	Periodo agregado	Nivel
OMS	<b>Valor Guía diario</b>	MDA8	$100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (3 ocasiones)
	<b>Valor Guía Peak Season</b>	6 meses media móvil con mayor MDA8	$60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Recomend. OMS	<b>Protección salud</b>	SOMO35	$6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$

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

Para la protección de la vegetación y bosques se utiliza el parámetro AOT40 (*cumulated hourly ozone above 40 ppb during daylight, 8:00 to 20:00 CET*) considerando el periodo mayo a julio (vegetación), y abril a septiembre (bosques) (Tabla 1.3). Según EEA (2020), en 2018 la superficie agrícola total en Europa fue de 2.430.470 km<sup>2</sup>. De esta extensión, el 45 % estuvo expuesto a niveles de O<sub>3</sub> superiores al valor objetivo AOT40 para la protección de la vegetación, y el 95 % superó el objetivo a largo plazo a cumplir desde 2020 (Tabla 1.3). En cuanto a los objetivos UNECE para los bosques, la situación es también muy adversa, con un 86-87 % de la superficie forestal expuesta a valores de AOT40 superiores a los recomendados.

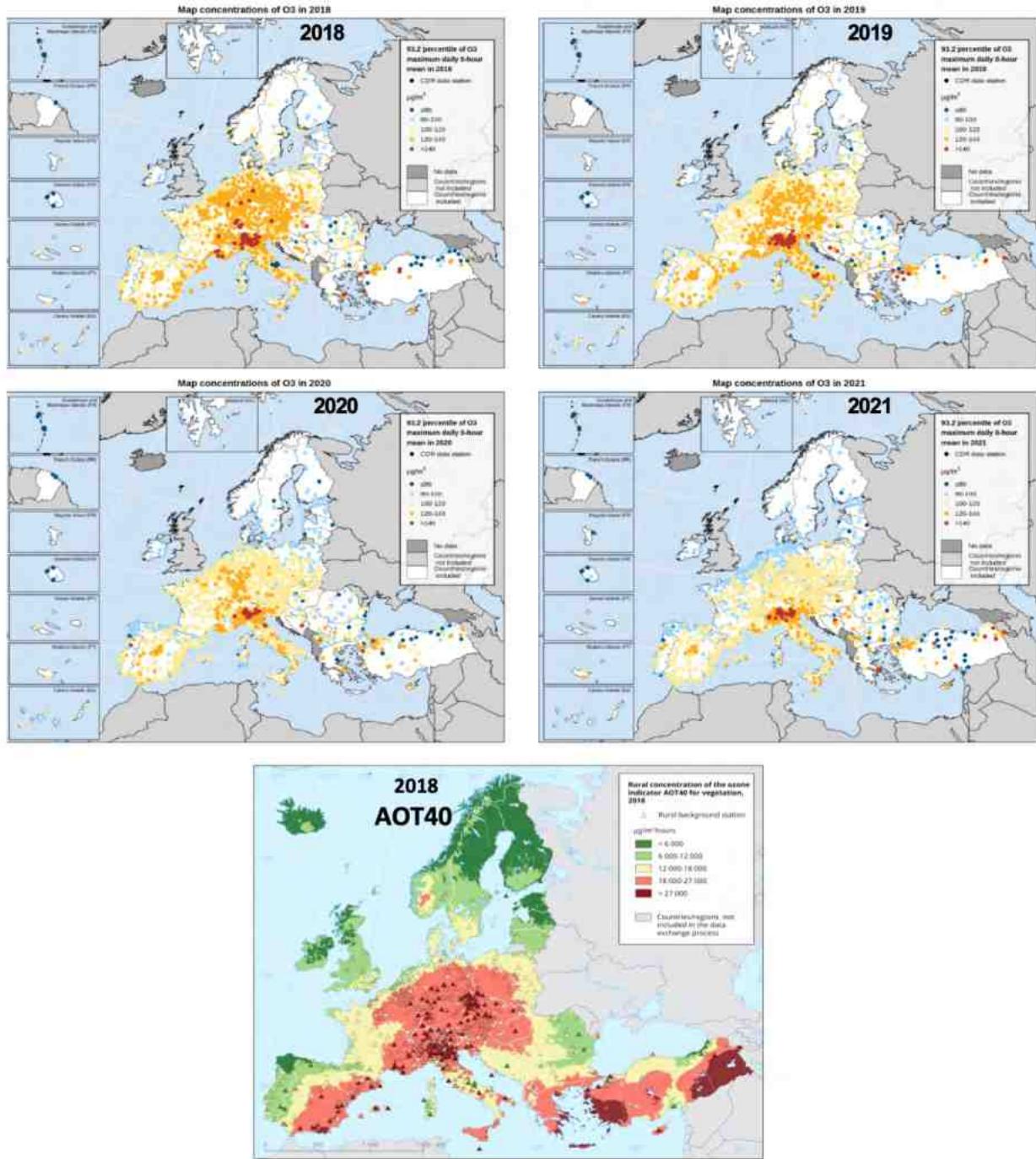
Las regiones del sur y especialmente la cuenca mediterránea son las zonas más expuestas a la contaminación por O<sub>3</sub> en Europa (Figura 1.6), donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En España también observamos esta gradación, con las franjas septentrional, noroccidental y occidental presentando menos superaciones de los valores objetivo de protección a la salud de este contaminante que las zonas meridional, central y oriental (Figura 1.6; EEA, 2023), pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes.

Esta figura también muestra que, en 2020, por primera vez, no se superaron los valores objetivo de O<sub>3</sub> en la franja mediterránea peninsular. Factores meteorológicos y la reducción de emisiones de precursores en los meses de junio y julio (cuando suelen producirse principalmente las superaciones en esta región) contribuyeron a este resultado, como la disminución del 20 % en el número de vehículos urbanos en casi todas las ciudades, la ausencia de cruceros y la circulación aeroportuaria muy reducida. Ello muestra que hay un margen de actuación para la mejora de O<sub>3</sub> en España, pero también que la persistencia de las superaciones en Madrid, Extremadura y Andalucía muestra lo complejo que es el problema. En 2021, los informes de MITERD muestran que la situación fue similar a la de 2020 (con reducción de vehículos de tan solo un 7 %, pero manteniendo la reducción total de cruceros y un tráfico aeroportuario muy bajo). En 2022 y 2023, las superaciones de O<sub>3</sub> vuelven a incrementar, pero sin llegar a alcanzar los registros de 2019 y anteriores.

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

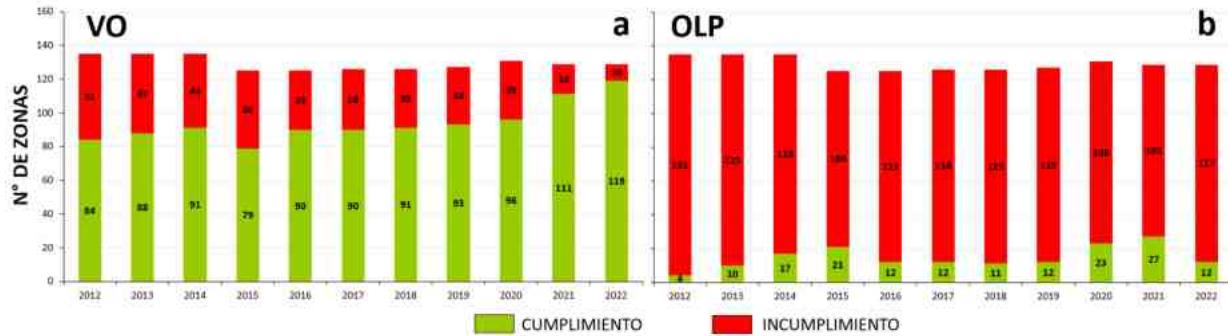
Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de O<sub>3</sub>, zonas colindantes a ellas y al norte de Portugal, como el oeste y sur de CyL, norte de CLM, Extremadura, y cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto más diluido y registrar episodios de O<sub>3</sub>, pero en un grado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

El informe anual de calidad del aire del MITERD muestra que, entre 2012 y 2022, la contaminación por O<sub>3</sub> en España ha mejorado progresivamente (Figura 1.7). Así, en 2012, 51 zonas de calidad del



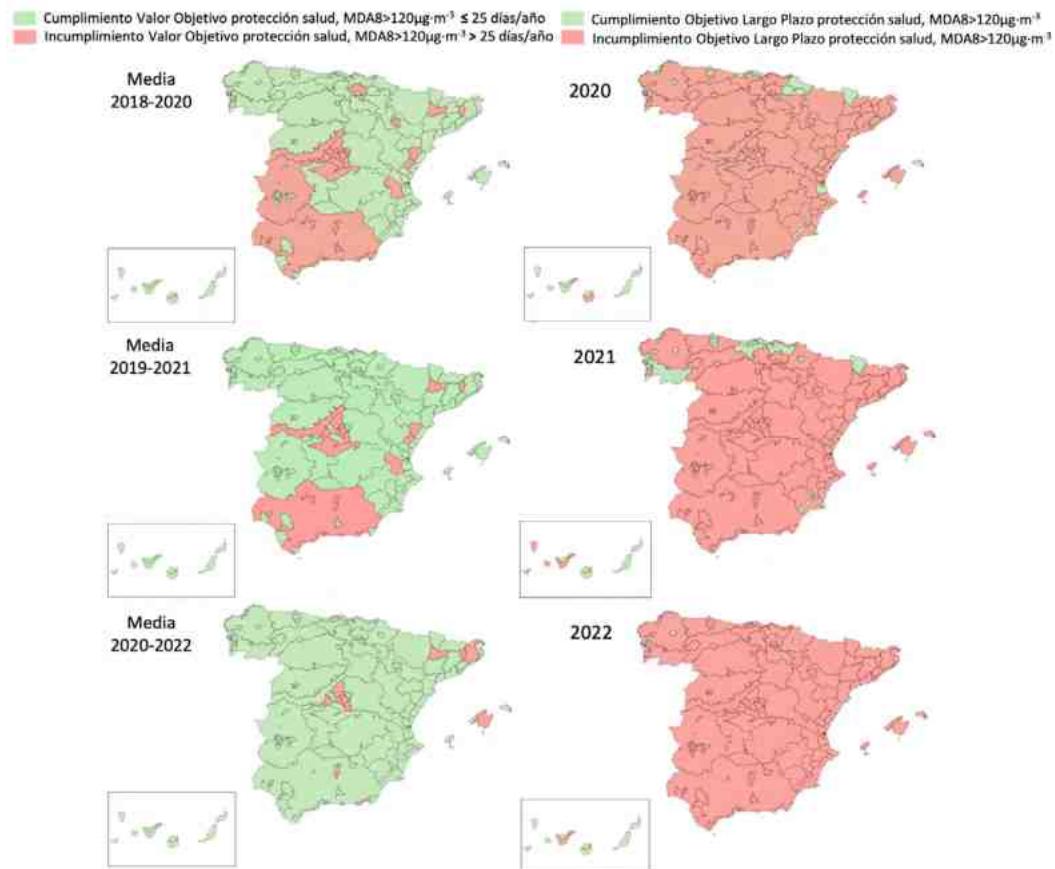
**Figura 1.6.** Cuatro mapas superiores: Concentraciones de O<sub>3</sub> observadas en Europa en el periodo 2018-2020: Mapas del percentil 93,2 de las medias móviles 8h máximas diarias (MDA8), lo que representa el 26º valor en series (anuales) completas (EEA, 2023). Inferior: Valores de AOT40 de protección a la vegetación para 2018. Los valores naranja y rojo equivalen a superaciones del valor objetivo de la directiva. (EEA, 2020).

aire de España incumplían el valor objetivo de protección a la salud, superando dicho valor más de 25 días/año, y 84 zonas no lo superaban; mientras que, en 2022, 10 lo incumplían y 119 estaban en cumplimiento. La situación para el objetivo a largo plazo, que equivale a no superar el valor objetivo ningún día del año, es muy diferente, con solo 12 zonas en cumplimiento y 117 incumpliéndolo, y con una evolución más variable en el tiempo.



**Figura 1.7.** Evolución del número de zonas de calidad del aire respecto al cumplimiento de umbrales para la protección de la salud de la Directiva 2008/50/CE para el  $O_3$  en el periodo 2012-2022. En verde y rojo, zonas que cumplen y superan, respectivamente, los umbrales: (a) valor objetivo ( $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , que no puede superarse en más de 25 ocasiones por año civil, de promedio en tres años) y (b) objetivo a largo plazo ( $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , que no puede superarse en ninguna ocasión en un año civil) (adaptado de MITERD, 2023).

La Figura 1.8. muestra los resultados de evaluación de la calidad del aire en España en lo referente a  $O_3$  para los años 2020, 2021 y 2022. Se puede observar cómo la disminución de precursores en 2020 y 2021 ha causado una mejora en la situación de  $O_3$  respecto a las superaciones del valor objetivo trienal de protección a la población, especialmente en el trienio 2020-2022, que incluye los dos años afectados por las restricciones de movilidad asociadas a la pandemia. Sin embargo, el objetivo a largo plazo parece que haya ido empeorando en cuanto a incumplimiento, probablemente debido a menor titración de  $O_3$  por reducción de  $\text{NO}_x$ .



**Figura 1.8.** Evaluación de la calidad del aire en España en relación con el  $O_3$  en los años 2020, 2021 y 2022. Se destacan en verde y rojo las zonas de calidad del aire que cumplen o superan, respectivamente los umbrales para la protección de la salud de la Directiva 2008/50/CE. En la columna de la izquierda se muestra el valor objetivo ( $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  que no puede superarse en más de 25 ocasiones por año civil, de promedio en tres

años) y en la de la derecha, el objetivo a largo plazo ( $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  que no puede superarse en ninguna ocasión en un año civil) (adaptado de MITERD, 2021a, 2022, 2023).

Es por ello, y por los nuevos valores objetivos más estrictos de la nueva Directiva de calidad del aire (18 días de superación en vez de los 25 anteriores), que es necesario aplicar medidas para reducir los niveles de  $O_3$  troposférico en España.

## 1.6. Contribución de fuentes en Europa y España

Como se ha indicado anteriormente, la nueva Directiva (UE) 2024/2881 establece objetivos más estrictos para  $O_3$  con el objetivo de mejorar la calidad del aire, en línea con las recomendaciones de la OMS, para incrementar la protección de la salud pública y el medio ambiente. En este contexto, tal como señala la nueva Directiva, será esencial tener una comprensión detallada de la contribución de las diversas fuentes de contaminación, tanto nacionales como transfronterizas, que inciden en los niveles de contaminantes como el  $O_3$ .

Múltiples estudios han revelado que la principal fuente de  $O_3$  en Europa es el transporte de larga distancia, donde el porcentaje medio atribuido en Europa varía entre un 45 % y un 65 % dependiendo del estudio (Jonson et al., 2018; Lupasçu y Butler, 2019; Pay et al., 2019; Romero-Alvarez et al., 2022; Zohdirad et al., 2022, Garatachea et al., 2024, entre otros). Aunque el transporte hemisférico desempeña un papel clave en los niveles de fondo de este contaminante, la producción fotoquímica regional y local de  $O_3$  sigue siendo un factor crucial para explicar las elevadas concentraciones que no cumplen con los umbrales definidos por la legislación europea. La contribución transfronteriza en Europa es la segunda fuente de  $O_3$  en la mayoría de los países europeos, llegando a representar más del 40 % (Garatachea et al., 2024) o hasta el 53 % (Lupasçu y Butler, 2019) del  $O_3$  en países de la Europa central durante los meses de verano. Dichos estudios destacan que en períodos con altos niveles de  $O_3$ , tanto la producción fotoquímica regional como local aumentan significativamente en la mayoría de los países europeos. Por ejemplo, en la región del Valle del Po, la producción local de  $O_3$  puede llegar a representar más del 40 % del  $O_3$  total (Lupasçu y Butler, 2019). Asimismo, en países como Alemania e Italia, la contribución nacional puede incrementarse en más de un 10 % (Garatachea et al., 2024). Las emisiones marítimas también representan una notable fuente de contribución de  $O_3$  en Europa, especialmente en las áreas costeras del Mediterráneo, representando entre un 10 % y un 20 % del  $O_3$  total (Lupasçu y Butler, 2019; Pay et al., 2019; Garatachea et al., 2024).

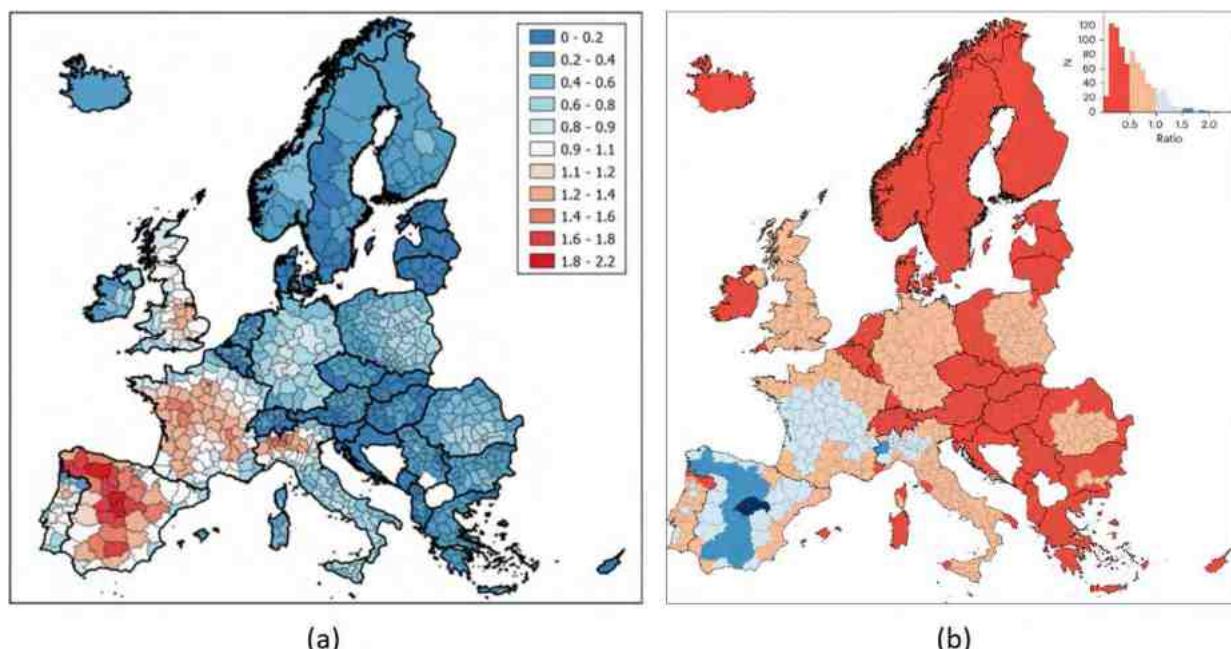
Las muertes atribuibles al  $O_3$  representan una preocupación significativa en términos de salud pública en Europa. Este contaminante está asociado a un aumento de la mortalidad prematura, principalmente a causa de enfermedades respiratorias y cardiovasculares (OMS, 2013). Estudios recientes muestran cómo la mayoría de las muertes relacionadas con la exposición al  $O_3$  se deben a concentraciones de  $O_3$  originadas fuera de las fronteras nacionales. Según Achebak et al. (2024), aproximadamente el 57 % de todas las muertes atribuibles al  $O_3$  en Europa son causadas por  $O_3$  transportado de fuera del continente, atribuible a fuentes hemisféricas. El  $O_3$  importado de los países europeos también tiene un efecto significativo en la mortalidad, representando el 21 %. Específicamente, en España se estima que el 13 % de las muertes atribuibles al  $O_3$  proviene de fuentes nacionales, mientras que el 12 % y el 10 % provienen del resto de países europeos y de emisiones marítimas, respectivamente. El resto de  $O_3$  que impacta en la mortalidad en España proviene de fuentes externas al continente europeo.

En la Figura 1.9 se presenta una adaptación de dos figuras publicadas en los estudios complementarios de Garatachea et al. (2024) y Achebak et al. (2024), que ilustran (a) la relación entre las concentraciones de la contribución nacional y la contribución del resto de países europeos, así como (b) la relación entre muertes atribuibles al  $O_3$  nacional y las muertes asociadas al  $O_3$  importado de otros países europeos. Se observa un gradiente de valores, tanto latitudinal como longitudinal, en los dos

gráficos, donde estas variaciones se pueden atribuir a los patrones de viento predominantes y a las diferentes condiciones que favorecen la formación de  $O_3$  en todo Europa.

Un aspecto destacado de los resultados es que, en la mayoría de los países europeos, la contribución transfronteriza es considerablemente mayor que la contribución nacional. Sin embargo, las regiones de Europa occidental tienden a tener valores de la relación mucho más elevados, lo que indica una menor influencia de contaminación transfronteriza y una mayor formación de  $O_3$  a partir de fuentes nacionales. Entre los países europeos, España presenta la mayor influencia nacional en sus niveles de  $O_3$ , donde la contribución nacional es alrededor de 2 veces mayor que la contribución transfronteriza en el centro y norte de país. En cambio, las regiones costeras y limítrofes, principalmente afectadas por contribuciones de Francia y Portugal, exhiben una proporción similar entre la contribución nacional y la transfronteriza. Las condiciones características de escasa ventilación y una fotoquímica intensificada durante el verano son factores clave para explicar los valores elevados de España. Los resultados de mortalidad atribuible y las concentraciones de  $O_3$  siguen patrones similares, evidenciando la relación directa entre las concentraciones de este contaminante y los impactos en la salud.

Estas evidencias subrayan que para reducir eficazmente los niveles de  $O_3$  y sus impactos en salud, se requieren políticas de calidad del aire que no solo actúen en el ámbito local, sino que incluyan una coordinación a nivel regional e internacional. Solo mediante estrategias conjuntas y acuerdos de cooperación internacional será posible mitigar el impacto de las diferentes fuentes de  $O_3$ , mejorar la calidad del aire y reducir la mortalidad relacionada con la contaminación en España y Europa.



**Figura 1.9.** (a) Relación de las concentraciones de  $O_3$  MDA8 entre la contribución nacional y la contribución del resto de países europeos en el periodo de junio a agosto de 2015, 2016 y 2017. (b) Relación entre muertes atribuibles al  $O_3$  MDA8 nacional y las muertes asociadas al  $O_3$  importado de otros países europeos en el periodo de mayo a septiembre de 2015, 2016 y 2017. Adaptación de Garatachea et al. (2024) y Achebak et al. (2024).



## 2. Objetivos

Los resultados de los estudios realizados muestran que el incumplimiento de valores guía de  $O_3$  de protección a la salud de la OMS es generalizado en toda España, y que incluso en el periodo del confinamiento de la pandemia del COVID-19 se superó en determinadas zonas. Esto último muestra que es poco probable que este valor se pueda cumplir en España a medio plazo, incluso aplicando medidas drásticas de reducción de precursores.

Sin embargo, los episodios más agudos registrados en las cuencas más problemáticas están claramente localizados y asociados a zonas con altas emisiones de precursores locales y regionales, y es sobre estas en las que un Plan Nacional de Ozono ha de actuar para tratar de reducir estos episodios más agudos. Al mismo tiempo, estas reducciones y, como se ha demostrado en estudios sobre el efecto de reducción de emisiones asociadas al COVID-19, las zonas receptoras limítrofes se verán beneficiadas por tales reducciones de precursores (Querol et al., 2021). Así pues, para conseguir reducir los niveles de  $O_3$  en zonas con menores niveles de  $O_3$  y, por supuesto, también en las que presentan problemas más agudos, las medidas a implementar no deben ser solo locales y regionales sino, mayoritariamente de tipo estatal, europeo y global (ámbito *United Nations Economic Commission for Europe/UNECE*), ya que las mayores contribuciones al  $O_3$  en estas zonas se producen desde fuera de su jurisdicción. En las cuencas con problemas más agudos, los aportes de  $O_3$  no solo son regionales/locales, sino que se sobreponen sobre las importantes contribuciones externas a la cuenca, y contribuyen decisivamente al incumplimiento normativo.

Dada la complejidad de la formación de  $O_3$  y del desarrollo de episodios de contaminación y, por tanto, de las estrategias a desarrollar para reducir los niveles de contaminación de este contaminante secundario, el MITERD encargó al CSIC, BSC, CEAM, UPV/EHU e ITC/UJI, con la colaboración de UHU y UNIZAR el desarrollo de las bases científicas para la elaboración del Plan Nacional de Ozono. Estas bases pretenden ofrecer información científica sobre los siguientes aspectos y actuaciones (A) clave:

**A1.** Estudio de tendencias de concentraciones de  $O_3$  y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el periodo 2008-2023 (CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI), con estudios que incluyen:

**A1.1.** Estado de los niveles de  $O_3$  en España para 2015-2019 y tendencias 2008-2023 para evaluar el comportamiento de este contaminante en la última década (**INFORME ANEXO A1.1**)

**A1.2.** Análisis en detalle de la variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de  $O_3$  durante el periodo de confinamiento por el COVID-19 y años posteriores para entender mejor el comportamiento del  $O_3$  frente a la reducción de emisiones de algunos precursores (**INFORME ANEXO A1.2**).

**A2.** Realización de campañas de mediciones aerotransportadas y en superficie de parámetros clave en el desarrollo de episodios de contaminación de  $O_3$  e integración de los resultados obtenidos relativos a la fenomenología de episodios de contaminación de  $O_3$  en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Barcelona-Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, Puertollano, Castellón-Interior y País Vasco (CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI) (**INFORME ANEXO A2, y A2.1 a A2.7**).

**A3.** Identificación de especies de COVs con altas contribuciones al potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) para su reducción de emisiones.

**A3.1.** Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de COVs en los estudios llevados en múltiples zonas de España, y cercanos a focos de emisión importantes, mediante dosimetría pasiva y análisis por GC-MS y LC-MS (CSIC-CEAM-BSC-UNIZAR-UHU-ITC/UJI). Estos estudios incluyen el cálculo del PMFO para los COVs analizados en aire ambiente. (**INFORMES ANEXO A3.1 a A3.3**). Resultados de las medidas online de COVs en Barcelona y contribución de fuentes (**INFORME A3.4**).

**A3.2.** Estudio sobre la determinación del PMFO a partir de los datos del inventario de emisión de especies de COVs, a nivel de comunidad autónoma y estatal (BSC) (**INFORME ANEXO A3.5**).

**A3.3.** Comparación de los resultados de PMFOs de las campañas de medición con los obtenidos del inventario de emisión y elaboración de listas priorizadas de COVs con mayor contribución al PMFO en diferentes cuencas y CCAA estudiadas para su inclusión en el Plan Nacional de Ozono (**INFORME ANEXO A3.6**).

**A4.** Estudio de las emisiones industriales principales de precursores de  $O_3$  en las cuencas aéreas de interés y evaluación de la implantación de las mejores técnicas disponibles (ITC-UJI). (**INFORME ANEXO A4**)

**A5.** Mejora de las herramientas de modelización de  $O_3$  en base a la mejora de inventario e información de emisiones y de la reproducibilidad de parámetros meteorológicos clave durante los episodios de contaminación de  $O_3$  (BSC-ITC/UJI-UPV/EHU-CEAM). (**INFORME ANEXO A5**)

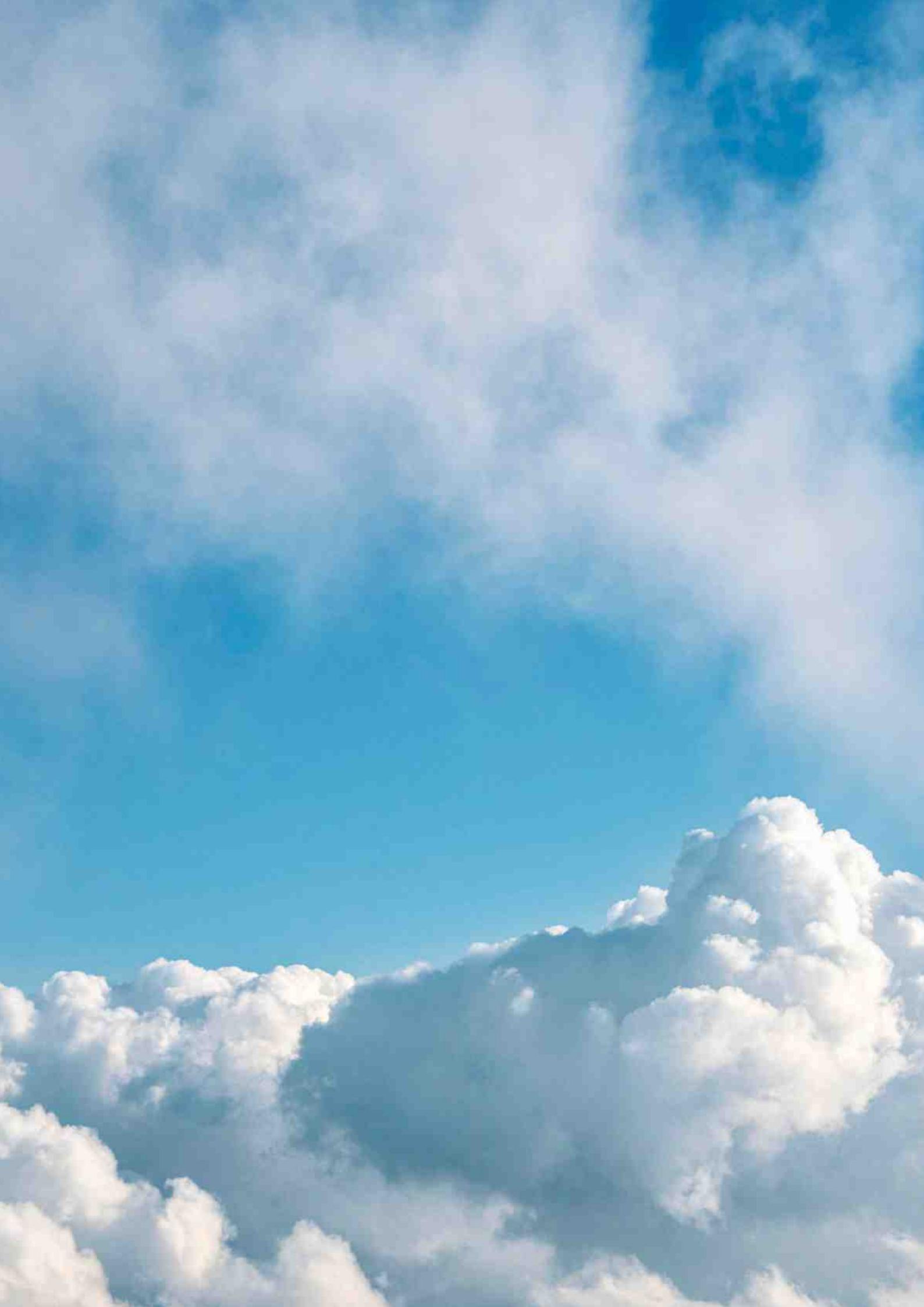
**A6.** Modelización de episodios de  $O_3$ . Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las diferentes CCAA (BSC). (**INFORME ANEXO A5**)

**A7.** Análisis de contribución de fuentes a los niveles de  $O_3$ . Cálculo de la contribución de  $O_3$  procedente de países europeos y norte de África a las cuencas de interés y su importancia relativa a los niveles nacionales. Contribución del tráfico marítimo al  $O_3$  nacional (BSC) (**INFORME ANEXO A5**).

**A8.** Cuantificación del impacto del confinamiento por el COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de  $O_3$  a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial (BSC) (incluido en **INFORME ANEXO A1.2**).

**A9.** Modelización de escenarios concretos para evaluar el efecto de posibles medidas sobre los niveles de  $O_3$  en España: (I) Modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 (Escenario Base); (II) Modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 en el caso que se hubieran aplicado las medidas y actuaciones previstas en otros planes y estrategias españolas; y (III) Modelización de niveles de  $O_3$  en 2019 en el caso de que además de (II) se aplicaran medidas específicas del Plan Nacional de Ozono (BSC). (**INFORME ANEXO A5**).

**A10.** Redacción informe de síntesis sobre bases científicas del Plan Nacional de Ozono: Informe final (todas las partes) (**PRESENTE INFORME**).





### 3. Evaluación de parámetros normativos, variaciones espaciales y temporales

Este apartado sintetiza los resultados obtenidos en los estudios sobre la variación espacial y las tendencias de las concentraciones de O<sub>3</sub>, contaminantes relacionados, y parámetros meteorológicos asociados durante el período 2008–2023. Los trabajos se han realizado con la participación del CSIC-UPV/EHU-CEAM-UNIZAR-UHU-ITC/UJI, e incluyen:

Realización de un primer informe sobre el diagnóstico de la contaminación por O<sub>3</sub> en España para el periodo 2015–2019 y análisis de tendencias para el periodo 2008–2023, con el fin de analizar el comportamiento de este contaminante en los últimos años, regionalizar el problema según los patrones de contaminación y establecer regiones prioritarias para la implementación de políticas de reducción de emisión de precursores. Adicionalmente, se comparan las variaciones espaciales de este contaminante durante los periodos 2015–2019 (pre-pandemia), 2020–2021 (pandemia) y 2022–2023 (post-pandemia) (**INFORME ANEXO A1.1**).

Elaboración de un segundo informe sobre el análisis detallado de la variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> durante el periodo de primavera-verano de 2020, influenciado por las restricciones a la movilidad asociadas a la pandemia, con el objetivo de mejorar el conocimiento sobre el comportamiento del O<sub>3</sub> ante la reducción de emisiones de algunos de sus precursores (**INFORME ANEXO A1.2**).

Adicionalmente, los efectos de la pandemia en los niveles de O<sub>3</sub> en el país se prolongaron más allá del verano de 2020 con restricciones a la movilidad que se extendieron hasta otoño de 2021, en distintas fases y con diferentes grados de intensidad en el territorio. En la Sección 3.3 se amplía el análisis de la variación espaciotemporal de los niveles de O<sub>3</sub> hasta 2023 incluyendo información sobre emisiones, meteorología y otros factores relacionados.

En los siguientes apartados de este capítulo se resumen los resultados de ambos informes, los cuales se adjuntan como anexos al presente documento. Estos resultados han sido sometidos a revisión por pares y publicados en tres artículos en revistas científicas de alto impacto: Querol et al. (2021), y Massagué et al. (2023, 2024a).

#### 3.1. Diagnóstico de la contaminación de ozono en España y tendencias en 2008–2019

Este estudio proporciona una evaluación e interpretación de la distribución espacial y la variación (o tendencias) de los niveles de O<sub>3</sub> en España en el periodo 2008–2019. Para ello, se han analizado nueve métricas de O<sub>3</sub>, obtenidas a partir de mediciones de estaciones de la calidad del aire, las cuales permiten caracterizar un amplio rango de la distribución de concentraciones, lo que resulta fundamental para un diagnóstico completo de la contaminación por este contaminante (Lefohn et al., 2017, 2018). Estas métricas son relevantes para la evaluación de la exposición humana y de los ecosistemas al O<sub>3</sub>, así como para la evaluación del cumplimiento de los valores normativos.

Considerando la distribución de concentraciones de  $O_3$ : (I) los niveles situados en la parte media del rango se han evaluado mediante promedios anuales y estacionales (abril-septiembre) de concentración de  $O_3$  (O3YR y O3AS); (II) la exposición humana a niveles medios y altos de  $O_3$ , se ha evaluado mediante SOMO35 —índicador recomendado por la OMS—, EU60 y el percentil 93,2 de las MDA8 —ambas métricas<sup>1</sup> con valor normativo—; (III) la exposición de los ecosistemas, se ha evaluado mediante AOT40<sup>2</sup> (para cultivos —métrica con valor normativo—, y bosques; AOT40veg y AOT40for respectivamente) y, por último, (IV) los niveles pico de  $O_3$  se han evaluado mediante las métricas 4MDA8 (cuarta mayor MDA8) y IT90—métrica<sup>3</sup> con valor normativo—.

El análisis principal se basa en las mediciones de  $O_3$  obtenidas de las más de 370 estaciones de calidad del aire con monitor de  $O_3$  disponibles en España que cumplen ciertos criterios de disponibilidad y calidad de datos, detallados en el anexo correspondiente. A diferencia de otros estudios sobre  $O_3$  que solo utilizan mediciones de estaciones de fondo para evitar la influencia de las emisiones locales, aquí se han considerado todos los tipos de estaciones disponibles según el tipo de zona (rural, suburbana o urbana) y de entorno (tráfico, industrial o de fondo, incluyendo fondo regional), incrementando el número de estaciones consideradas. Este enfoque aporta información adicional e incluye estaciones que representan una mayor fracción de la población a la exposición al  $O_3$ .

Adicionalmente, se han analizado las variaciones espaciotemporales de factores relevantes para el  $O_3$ , incluyendo datos de inmisión y emisión de precursores: (I) a través de las concentraciones estacionales de NO y  $NO_2$  en superficie, obtenidas de estaciones de calidad del aire; (II) mediante observaciones satelitales de  $NO_2$  (como proxy de emisiones de NOx) y formaldehído (HCHO), utilizado como proxy de la reactividad de COVs, ambas mediciones en columna troposférica por satélite (*Ozone Monitoring Instrument*, OMI; Levelt et al., 2006), y (III) a partir de datos anuales de inventarios nacionales de emisión de NOx, COVs, CO y  $CH_4$  desagregados por sector de emisión (EEA, 2024).

Para complementar los análisis, se han empleado datos de reanálisis (ERA5, Hersbach et al., 2019) de parámetros meteorológicos en superficie asociados al  $O_3$ , como, por ejemplo, temperatura, radiación solar y precipitación, entre otros. A continuación, se resumen los resultados más relevantes de las investigaciones.

### 3.1.1. Variación espacial de las métricas de ozono en pre-pandemia (2015-2019)

La Figura 3.1 muestra la variación espacial de algunas de las métricas de  $O_3$  analizadas. Los niveles más altos del promedio de  $O_3$  estacional (O3AS)—métrica que representa la parte media de la distribución de concentraciones—, se registran especialmente en estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid, del litoral Mediterráneo y Andalucía, donde destacan las estaciones no rurales. Los valores máximos se observan en estaciones situadas en altura (Figura 3.1a).

En el caso de SOMO35, indicador que evalúa la exposición crónica al  $O_3$  recomendado por la OMS, el 45 % de las estaciones en España superan el nivel crítico de  $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$  (Figura 3.1b). Estas estaciones se encuentran principalmente en las regiones del centro y sur del país, y zonas sur del litoral Mediterráneo. Cabe destacar que el 39 % de las estaciones urbanas y suburbanas—representativas de zonas pobladas—, superan este nivel crítico, concentrándose en su mayoría en Madrid y alrededores.

La evaluación de valores normativos de protección a la población muestra que el equivalente al Objetivo a Largo Plazo europeo se supera sistemáticamente en España (89 % de las estaciones) (Figura 3.1c), y el equivalente del Valor Objetivo (no mostrado en la figura), se supera en más del 20 % de las

<sup>1</sup> EU60 evalúa el número de ocasiones en los que MDA8 >  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y es equivalente al Objetivo a Largo Plazo de la Directiva 2008/50/CE. El Valor Objetivo indica que EU60 no debe ser superior a 25 ocasiones al año equivalente a que p93,2 de las MDA8 <  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este umbral considera un promedio de tres años, aunque aquí se han considerado cinco (2015-2019).

<sup>2</sup> AOT40 o exposición acumulada >  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  entre las 8:00 y las 20:00 CET durante determinados meses al año

<sup>3</sup> IT90 evalúa el número de superaciones del umbral horario de Información de la Directiva de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

estaciones y, en ambos casos, las superaciones ocurren especialmente en Madrid y sus alrededores, y en menor medida, Andalucía, el norte de Barcelona, la Comunidad Valenciana y Extremadura. Los hotspots de esta métrica se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones de fondo rural o regional. Únicamente en el interior del Valle del Guadalquivir y el área de Madrid se registran valores extremos, con más de 50 superaciones incluso en estaciones urbanas, evidenciando la exposición de la población a niveles normativos muy elevados.

El equivalente al Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo para la protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50 % y el 93 % de las estaciones rurales y suburbanas de fondo (las que se utilizan para la evaluación de estas métricas), con los valores más altos registrados principalmente en Andalucía, seguidos de Cataluña, Comunidad Valenciana y Madrid (Figura 3.1d). El valor objetivo para la protección de los bosques (AOT40for, no mostrado) muestra un patrón espacial similar y se supera en el 95 % de las estaciones a nivel nacional.

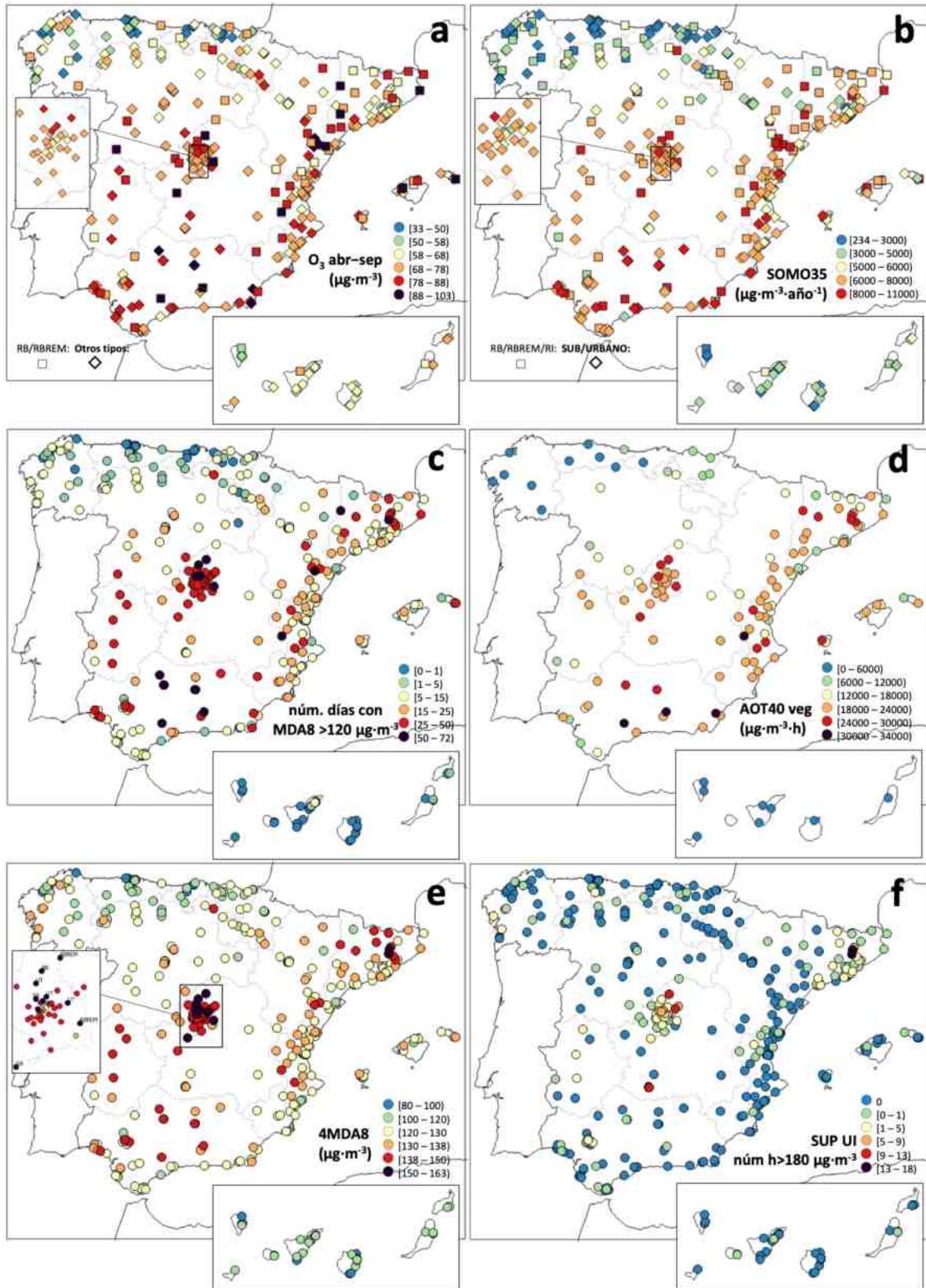
Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de  $O_3$ , como 4MDA8 (Figura 3.1e) y las superaciones del umbral horario de información (Figura 3.1f), se registran en el área de Madrid (incluidas estaciones urbanas), y norte de Barcelona. Solo para el Umbral de Información destaca la zona industrial de Puertollano con gran número de superaciones, que se registran especialmente en una estación, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de  $O_3$  en esta zona. Estos resultados evidencian el impacto en la salud humana y los ecosistemas a exposiciones crónicas y agudas en una gran parte del territorio nacional.

El análisis conjunto de la variación espacial de los niveles de  $O_3$  y los parámetros meteorológicos de reanálisis, aunque no se resume aquí, indica que la variación espacial de los niveles de  $O_3$  depende de la parte de la distribución de concentraciones de  $O_3$  considerada. En la parte media-alta de esta distribución (donde algunas métricas están asociadas a la contaminación crónica por  $O_3$ ), los niveles de  $O_3$  están fuertemente influenciados por la climatología, lo que genera un gradiente geográfico positivo, desde el Cantábrico hasta el Mediterráneo. Sin embargo, cuando las métricas se centran en los valores más altos de la distribución (algunas asociadas a episodios agudos de  $O_3$ ), este gradiente geográfico tiende a atenuarse. En estos casos, destacan regiones (o zonas hotspots) donde los niveles de  $O_3$  pueden ser muy elevados, en parte debido al aporte de  $O_3$  generado a partir de emisiones locales/regionales de precursores. Este aporte local puede ser especialmente relevante durante episodios (Querol et al., 2016; Pay et al, 2019). Dado que en las Islas Canarias los niveles de  $O_3$  son relativamente bajos, los análisis se centran en la España peninsular y las Islas Baleares.

### 3.1.2. Tendencias de ozono 2008–2019

El análisis de tendencias de  $O_3$  en España indica que la mayor parte de estaciones no muestran variaciones con significancia estadística ( $p < 0,05$ ), en una proporción en línea con otros estudios que analizaron intervalos de tiempo similares (Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018). Esto se debe, en parte, a la influencia de la variabilidad meteorológica interanual en los niveles de  $O_3$ , que dificulta la detección de tendencias en lapsos temporales comparables (Colette et al., 2016).

Los resultados muestran un estrechamiento en la distribución de concentraciones de  $O_3$ , con una mayoría de tendencias crecientes en las métricas de la parte inferior y decrecientes en las de la superior. Estas tendencias contrapuestas pueden darse incluso en una misma estación de calidad del aire según la métrica analizada, lo que resalta la importancia de no limitar el análisis a la parte central de la distribución de concentraciones (mediana, promedio), como se realiza en otros estudios, sino de abarcar una porción más amplia de dicha distribución. Los resultados también sugieren una convergencia a largo plazo entre los niveles de contaminación por  $O_3$  en zonas rurales y urbanas, un patrón observado también en otras regiones (Paoletti et al., 2014; Simon et al., 2015).



**Figura 3.1.** Variación espacial en pre-pandemia (2015–2019) de algunas métricas de  $O_3$ : (a) Concentración media de  $O_3$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) entre abril y septiembre (temporada de  $O_3$ ), (b) SOMO35 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ ); (c) número de días en los que  $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  equivalente al Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (superaciones-año $^{-1}$ ). Si es superior a 25, equivale a una superación del Valor Objetivo, (d) valores AOT40 para la protección de la vegetación ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ), para los que solo se utilizan datos de estaciones rurales y suburbanas de fondo, como recomienda en la Directiva, (e) cuarto mayor valor anual de los valores MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y (f) superaciones del Umbral horario de Información de 180  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (horas-año $^{-1}$ ).

A pesar de la ausencia de tendencias general, se han identificado tendencias en los *hotspots* de O<sub>3</sub> durante el periodo 2008–2019, las cuales reflejan variaciones heterogéneas en el territorio. La Figura 3.2 sintetiza las tendencias detectadas de algunas de las métricas analizadas.

Por ejemplo, los niveles de O<sub>3</sub> durante la temporada de O<sub>3</sub> (Figura 3.2a) aumentaron particularmente en estaciones suburbanas y urbanas, especialmente en entornos de tráfico, la mayoría ubicadas en Madrid y alrededores, donde además se registraron las mayores tasas de incremento.

El análisis de las métricas SOMO35 y EU60 (número de superaciones del equivalente del OLP), revela una mayor proporción de tendencias crecientes en las estaciones de Madrid (Figura 3.2 b y c), particularmente en estaciones urbanas y suburbanas, que pueden corresponder a zonas densamente pobladas. Esto refleja un deterioro de las condiciones en áreas pobladas donde el valor crítico de SOMO35 y el VO de Europa ya se superan de manera sistemática (Figura 3.1). Además, las tasas de incremento en el área fueron, en algunos casos, de las más altas del territorio. Después de Madrid, la Comunidad Valenciana fue la segunda región *hotspot* de O<sub>3</sub> que registró la mayor proporción de tendencias crecientes para SOMO35 y EU60. Por el contrario, la ciudad de Sevilla —situada en el *hotspot* de O<sub>3</sub> del Guadalquivir— fue la única gran ciudad española que registró tendencias decrecientes para ambas métricas y también donde se detectó una mayor tasa de disminución.

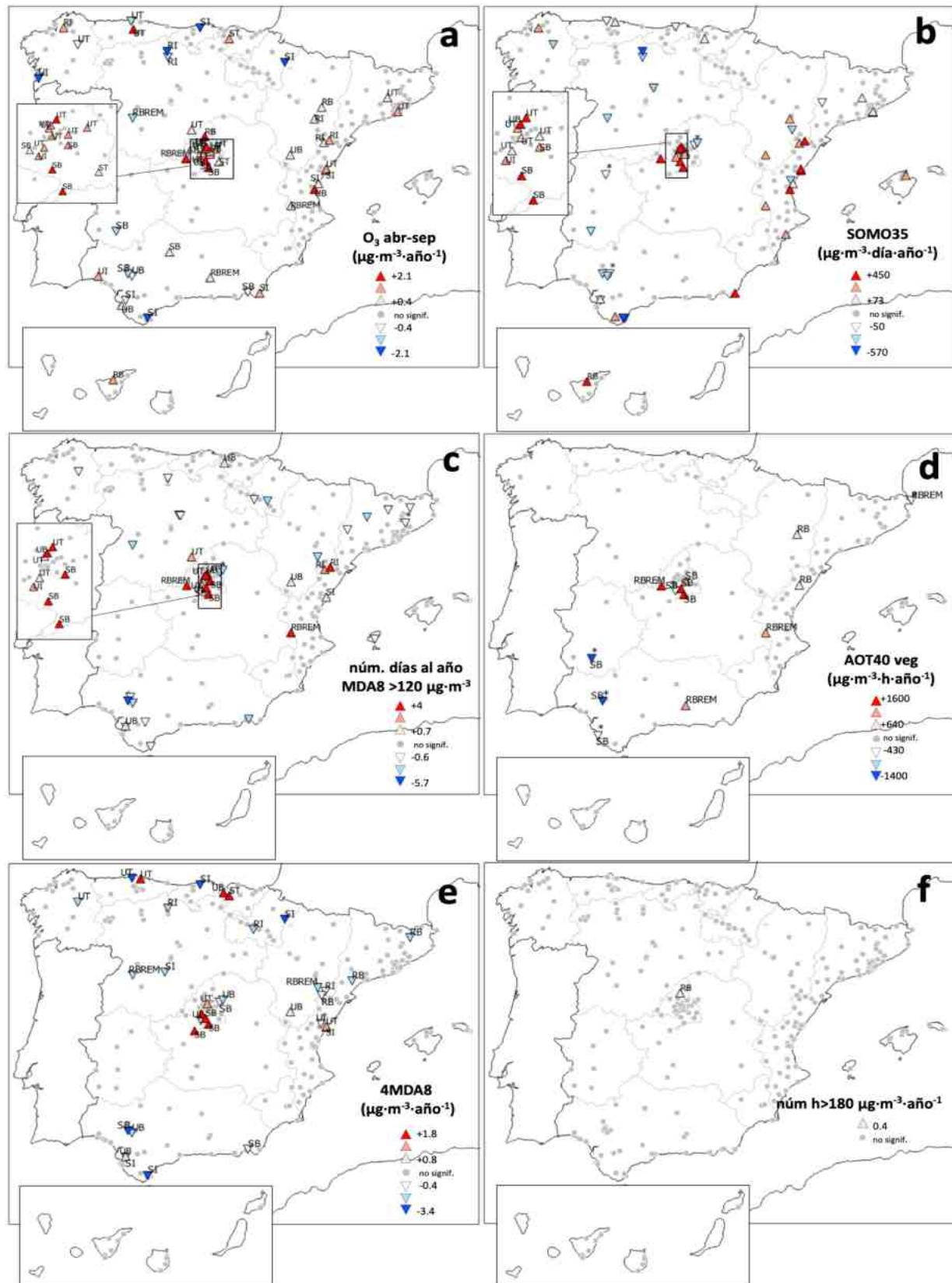
El impacto sobre la vegetación/cultivos se evaluó mediante la métrica AOT40veg, con datos de estaciones de fondo rural/regional y suburbano (Figura 3.2d). La zona de Madrid registró nuevamente el mayor número de tendencias crecientes y los aumentos más intensos. Fuera de esta zona, solo se encontraron algunas tendencias crecientes en la mitad oriental (estaciones EMEP en altura de la Comunidad Valenciana y Andalucía). Por otro lado, solo se encontraron unas pocas tendencias decrecientes en el suroeste, incluyendo Sevilla. Un patrón similar se observó en la métrica AOT40for, que evalúa la exposición de los bosques al O<sub>3</sub> (no mostrado aquí).

Las tendencias de las métricas situadas en el extremo superior de la distribución de concentraciones (que reflejan episodios de O<sub>3</sub>) se muestran en la Figura 3.2e y f (4MDA8 y superaciones del Umbral de Información, IT90). En el caso de la 4MDA8, la mayoría de las tendencias fueron decrecientes, pero las tendencias crecientes y más intensas se encontraron en la cuenca de Madrid, especialmente en estaciones urbanas y suburbanas con altos niveles de 4MDA8, y algunas estaciones urbanas y suburbanas dispersas en Castellón, Gijón y Bilbao. Al igual que en otras métricas, Sevilla fue la única gran ciudad española con tendencias decrecientes.

En cuanto a la métrica IT90, la única tendencia fue creciente, registrada en una estación de fondo rural (Guadalix), situada a sotavento (noreste) del penacho urbano de Madrid. Utilizando un valor 'p' menos restrictivo ( $p < 0,1$ , no mostrado en la figura), se detectó una única tendencia creciente en todo el país, la cual correspondió a una estación de fondo regional situada cerca de la anterior (El Atazar).

Los resultados de tendencias y sus interpretaciones están detallados en el **INFORME A1.1**. A modo de síntesis, y centrándose en los *hotspots* de O<sub>3</sub>, los niveles de O<sub>3</sub> en la cuenca de Madrid, mostraron un aumento generalizado en casi todas las métricas, lo que sugiere una mayor exposición, tanto crónica como aguda, al O<sub>3</sub> en una de las áreas más densamente pobladas del país. Este incremento se asocia principalmente a la drástica disminución de las emisiones de NO<sub>x</sub> provenientes del tráfico rodado, debido a políticas diseñadas para reducir las emisiones. En menor medida, también se relaciona con el aumento de las emisiones de COVs de ciertos sectores, como resultado de la recuperación económica posterior a la crisis de 2008 a partir de 2013, todo ello en un contexto donde la formación de O<sub>3</sub> está fuertemente limitada por los COVs. Asimismo, se registró una variación en los parámetros meteorológicos favorable a la generación y acumulación de O<sub>3</sub>.

Por otro lado, Sevilla fue la única gran área urbana española donde se observaron descensos generalizados de O<sub>3</sub>. Este hecho se atribuye a que la reducción de NO<sub>x</sub> ocurrió en un entorno urbano con un régimen de formación de O<sub>3</sub> más limitado por NO<sub>x</sub> que el de otras ciudades, probablemente debido a las emisiones de COVs provenientes de una importante zona petroquímica situada a barlovento (Diéguez et al., 2009). En las demás zonas *hotspots*, no se identificaron tendencias claras en



**Figura 3.2.** Tendencias interanuales (2008–2019) de métricas de  $O_3$ : (a) Concentración media de  $O_3$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ ) en abril–septiembre, (b) SOMO35 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$ ); (c) número de días en los que  $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  equivalente al Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (superaciones·año<sup>-1</sup>), (d) AOT40 de protección a la vegetación ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ ), (e) cuarta mayor MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ ), (f) superaciones del umbral horario de información de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (horas·año<sup>-1</sup>). Los símbolos grises indican variaciones estadísticamente no significativas. Los coloreados indican tendencias con significancia estadística ( $p < 0.05$ ) y se indica cuantitativamente el incremento (rojo) o decremento (azul) en unidades/año.

los niveles de  $O_3$ . Esto se debe a la variabilidad heterogénea en las emisiones de precursores de sectores clave en esas regiones, con descensos moderados, estancamientos o incluso aumentos vinculados a la recuperación post-crisis, además de la falta de variaciones meteorológicas significativas que pudieran influir en los niveles de  $O_3$ .

Por otro lado, en casi todas las grandes áreas urbanas, se detectaron incrementos en las métricas de  $O_3$  en la parte media y baja de la distribución de concentraciones, los cuales se atribuyen a una menor consumición de  $O_3$  por titración y/o ozonólisis debido a la reducción de emisiones de compuestos que consumen  $O_3$ .

Los resultados destacan la necesidad de adoptar un enfoque a escala local/regional en las medidas de mitigación de  $O_3$ . Adicionalmente, deberían llevarse a cabo estudios de modelización especialmente en las regiones con mayores incumplimientos normativos (pero también en el resto), para identificar medidas políticas eficaces para reducir los niveles de  $O_3$ . El marco de modelización debería ser capaz de reproducir la formación regional/local de  $O_3$  utilizando una modelización de alta resolución e inventarios de emisiones, y tener en cuenta las contribuciones regionales, transfronterizas, hemisféricas y estratosféricas del  $O_3$ .

### 3.1.3. Consideraciones relevantes de las mediciones en superficie de ozono

La clasificación habitualmente utilizada para las estaciones de monitoreo de contaminantes primarios puede no resultar adecuada al evaluar contaminantes secundarios como el  $O_3$ . Un caso ilustrativo de esta situación se observa en las estaciones de tráfico urbano situadas a sotavento de los penachos de contaminación urbana en Madrid, donde se registran concentraciones de  $O_3$  excepcionalmente elevadas. Estas concentraciones no se deben al entorno de tráfico que las define según su clasificación, sino al  $O_3$  presente en el “final de cola del penacho” de la ciudad o “end of the tail of the plume”, Millán et al. (2000). Como se ha comprobado, este tipo de clasificación puede resultar en la exclusión de estas estaciones en estudios de  $O_3$  que solo consideran mediciones provenientes de estaciones de fondo, con la consiguiente pérdida de información.

Varias estaciones con clasificación de fondo regional, incluyendo algunas pertenecientes a la red EMEP que registran tendencias, no son necesariamente representativas de los niveles de fondo regional. Esto se debe a que las tendencias observadas en estos casos están influenciadas por las de las masas de aire contaminado transportadas a escala regional a la cuenca atmosférica hacia estas estaciones.

Finalmente, algunas estaciones españolas deberían actualizar su clasificación ya que las fuentes de emisión cercanas que las definían han cambiado sus características o desaparecido. Un ejemplo de esto se encuentra en algunas estaciones del noreste como Morella, Coratxar o La Cerollera, clasificadas como “rurales industriales”. Las emisiones industriales que motivaban esta clasificación han desaparecido tras el cese relativamente reciente de operaciones de la importante central térmica cercana (Andorra).

## 3.2. Respuesta de las concentraciones de ozono a las reducciones de emisiones de precursores en primavera-verano 2020

Se realizó el análisis de series temporales de niveles de  $O_3$  y  $NO_2$  (como precursor de este) para el periodo de 01/01/2020 a 31/07/2020, cubriendo el periodo pre-pandemia del COVID-19 y dos fases pandémicas, pero con especial interés en la última de ellas, el periodo de relajamiento. Este periodo incluye el periodo anual con mayores niveles de  $O_3$  (junio y julio) y el tráfico urbano en muchas ciudades se redujo aún alrededor de -15 a -30 %. Este es un periodo de máxima fotoquímica y, por tanto, de elevado potencial de formación de  $O_3$ , que en 2020 fue coincidente con una reducción de

emisiones, principalmente por reducción del tráfico. El periodo de confinamiento, aunque con elevada reducción de tráfico urbano (alrededor de -65 %) ocurrió en periodos del año con típicamente baja fotoquímica, cuando en zonas urbanas la variación de  $O_3$  se ve más afectada por el consumo por titración con NO que por generación local/regional. En España, raramente se superan los niveles guía de la OMS en marzo-abril.

Así pues, en vías de evaluar la potencial reducción de  $O_3$  debido a reducciones de emisiones de sus precursores hemos aplicado herramientas estadísticas de 'Machine Learning' para entrenar los modelos estadísticos en cuanto a deducir los niveles de los dos contaminantes en base a una serie de parámetros meteorológicos para el periodo 2017-2019. Luego estos modelos obtenidos para cada estación y contaminante se han aplicado a las series de parámetros meteorológicas de 2020 y se han obtenido los niveles de  $NO_2$  y  $O_3$  que se hubieran registrado en el periodo de estudio en el caso de haberse producido las emisiones normales para el periodo 2017-2019, con la meteorología de 2020. A estos niveles se les conoce como niveles BaU ('business as usual') y la diferencia de estos respecto a los medidos en cada estación refleja la disminución o el incremento (para  $O_3$  en algunos casos) de los niveles de ambos contaminantes debidos a la reducción de emisiones producidas durante el confinamiento y el relajamiento, sin influencia de la meteorología ocurrida en 2020. Los resultados detallados se encuentran descritos en un informe anexo a este documento (**INFORME ANEXO A1.2**)

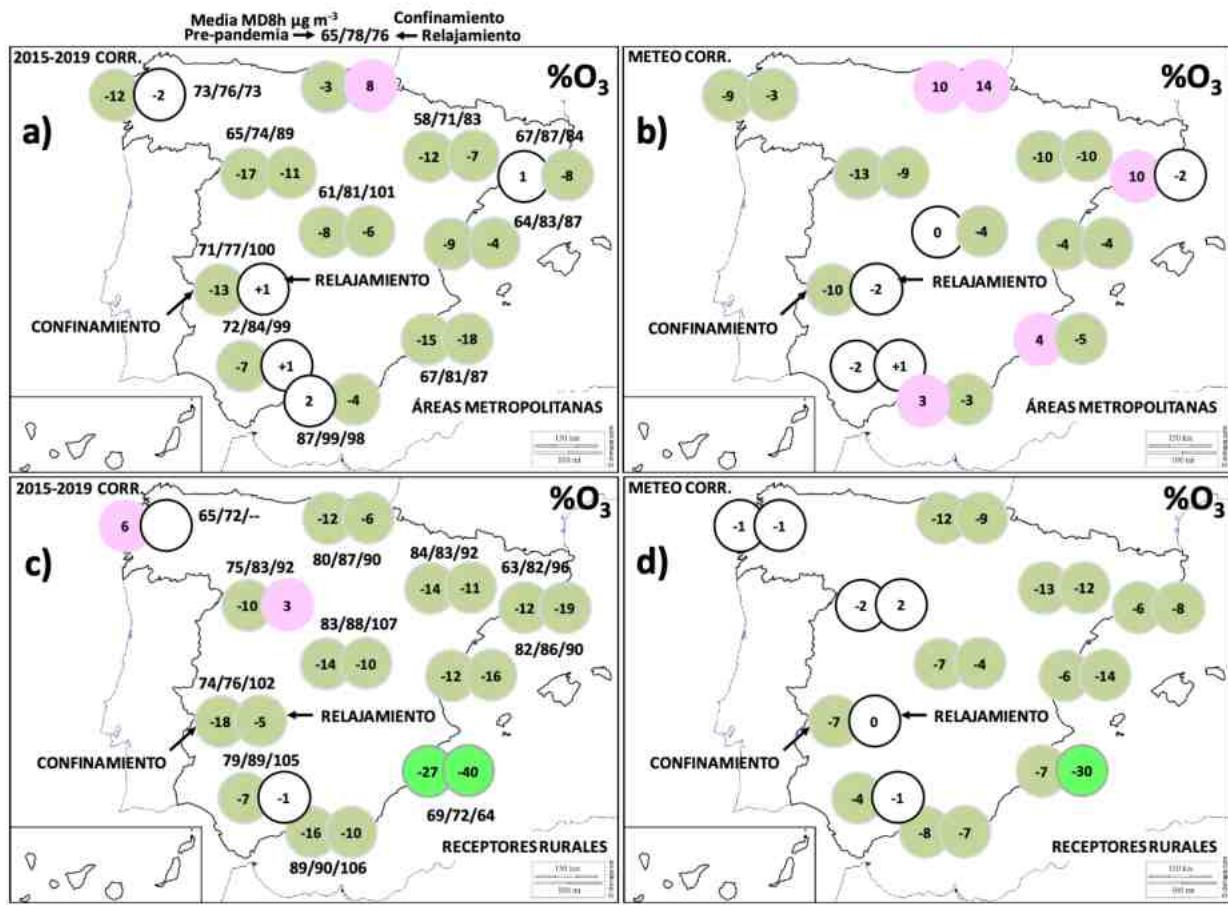
Los resultados de  $O_3$  están sujetos a una mayor incertidumbre que los de otros contaminantes debido a la dependencia fotoquímica del  $O_3$ , los escenarios meteorológicos específicos y complejos que favorecen los episodios de  $O_3$  en el Mediterráneo (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001; Millán, 2014; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019, entre otros), y la marcada variabilidad interanual. Sin embargo, los resultados sugieren una disminución, leve pero registrada en una proporción relevante de las zonas estudiadas, de la MDA8 de  $O_3$ , que fue más pronunciada en el este peninsular. Sin embargo, el valor guía de la OMS de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para el MDA8 todavía se superó, incluso cuando la movilidad se redujo en aproximadamente un -65 y un -15 a -20 % durante los períodos de confinamiento y relajamiento, respectivamente. Esto ocurrió típicamente en áreas receptoras en el centro y sur peninsular y en algunas áreas urbanas.

Las reducciones de las MDA8 de  $O_3$  en áreas metropolitanas no siguieron un patrón geográfico claro, incluso en algunas ciudades se observaron incrementos o variaciones casi nulas (Figura 3.3). Estas diferencias pueden atribuirse a diferentes regímenes de formación, con prevalencia a la limitación por COVs o  $NO_{x}$ , o a diferencias entre la disminución del consumo de  $O_3$  por titración con NO o por ozonólisis de COVs, y a la menor formación de  $O_3$  por reducción de precursores (Monks et al., 2015). Ya se han evidenciado aumentos en el  $O_3$  dentro de las áreas urbanas durante el confinamiento del COVID-19 en otros lugares (por ejemplo, China, + 36 %; Europa, + 17 %; Sicard et al., 2020), incluso después de eliminar el efecto de la meteorología (Zhao et al., 2020). Sin embargo, nuestros resultados no son directamente comparables con los resultados de Sicard et al. (2020). En particular, Sicard et al. (2020) observaron un aumento en las medias diarias, que incluyen períodos nocturnos que se ven muy afectados por la titración y la ozonólisis (y, por lo tanto, no pueden compararse directamente con nuestros datos (usando MDA8)). Además, a diferencia de estos estudios, centrados en marzo-mayo, nuestros resultados incluyen datos del mes de julio, cuando la mayoría de la Península Ibérica experimenta la máxima frecuencia e intensidad de episodios de  $O_3$  (Querol et al., 2016).

En verano, tanto la reducción de las emisiones de NO asociadas con las restricciones de tráfico del confinamiento COVID-19, como la formación de  $O_3$  limitada por COVs podrían haber generado una anomalía neta positiva de  $O_3$  en varias áreas metropolitanas (Figura 3.3). En cualquier caso, los aumentos y las disminuciones débiles son más frecuentes en entornos urbanos y de tráfico. En entornos urbanos y en la fase de relajamiento, se registraron descensos de la MDA8  $O_3$  respecto a los valores BaU de -4 a -9 % en cinco ciudades (Madrid, Murcia, Valencia, Valladolid y Zaragoza), cambios poco relevantes en otras cinco ciudades (A Coruña, Badajoz, Barcelona, Málaga y Sevilla, con -3 a +1 %) y un marcado incremento en Bilbao (+14 %) (Figura 3.3). Por tanto, la respuesta del  $O_3$  a la disminución de emisiones de precursores en entornos urbanos fue desigual, pero con efectos de reducción ligera en el 50 % de las ciudades estudiadas. Sin embargo, en lo referente a las zonas receptoras, se

evidenció un claro y generalizado descenso de los niveles de  $O_3$  en la mitad oriental de la Península, con siete zonas receptoras mostrando descenso entre -4 y -14 % (Barcelona, Bilbao, Madrid, Málaga, Valencia y Zaragoza, además de -30 % en Murcia) y cambios muy poco significativos en A Coruña, Valladolid y Sevilla (-1 a +2 %) (Figura 3.3). Así, el mayor potencial de reducción de la MDA8  $O_3$  se obtiene para las zonas receptoras (menos habitadas) y para la zona centro y mediterránea, donde una mayor proporción del  $O_3$  (más elevado, además) es formado local/regionalmente, con respecto a la mitad occidental peninsular.

Las anomalías positivas de la MDA8 de  $O_3$  que ocurren con la reducción de precursores en áreas urbanas con poblaciones más grandes son problemáticas porque los efectos en la salud son mucho más importantes, ya que afectan a más personas. Por lo tanto, para los efectos netos de los cambios de  $O_3$  en los resultados de salud, también se deben considerar las poblaciones afectadas.



**Figura 3.3.** a) En círculos: cambio porcentual promedio de  $O_3$  MDA8 en áreas metropolitanas en comparación con los promedios del periodo 2015-2019; por encima o por debajo de los círculos: concentraciones promedio (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durante los períodos de pre-pandemia/confinamiento/relajamiento. b) Ídem, pero los círculos indican reducciones respecto a niveles  $O_3$  MDA8 BaU calculados. c) Ídem, pero los círculos indican, para las áreas receptoras, las reducciones con respecto a los promedios del periodo 2015-2019. d) Ídem, pero los círculos indican reducciones de los niveles  $O_3$  MDA8 BaU calculados.

Así pues, los resultados de este análisis muestran evidencias de que los valores de la MDA8 de  $O_3$  en zonas receptoras de las plumas de contaminación metropolitana durante la estación de  $O_3$  han podido disminuir en el sector oriental peninsular, debido a la reducción de emisiones de precursores locales/regionales en las citadas áreas y que, por tanto, puede haber un margen de mejora con medidas regionales y locales. Este margen es muy diferente para diferentes zonas y debe ser analizado en detalle en las diferentes cuencas atmosféricas, indicando que las zonas mediterráneas y centrales (con mayor frecuencia e intensidad de episodios de contaminación) tienen un mayor potencial. En zonas urbanas, se ha registrado una ligera disminución en nueve de las once ciudades, incrementos

muy ligeros en una (Sevilla) y un marcado incremento en solamente una ciudad con niveles de  $O_3$  relativamente bajos (Bilbao). La reducción media de la fase de relajamiento en zonas urbanas alcanzó -4 % (excluyendo Bilbao) para reducciones de tráfico urbano de -15 a -30 % que se tradujeron en reducciones de los niveles de  $NO_2$  en proporciones similares. En los entornos receptores de  $O_3$  se redujeron los valores de las MDA8 en un -9 % como media para las zonas de la mitad oriental peninsular (siete de las once zonas estudiadas, incluyendo Madrid), excluyendo Murcia (-30 %) y no hubo cambios apreciables (+0,5 %) en las cuatro zonas de la mitad oriental.

Por tanto, se concluye que, teniendo en cuenta que las incertidumbres de los métodos utilizados pueden ser elevadas, parece haber un potencial de reducción de los niveles MDA8 de  $O_3$  en el sector central y oriental peninsular (con niveles de  $O_3$  superiores y aportes locales/regionales claros) con medidas regionales/locales de reducción de emisión de precursores en junio-julio (plena estación de  $O_3$ ), mientras que en el sector occidental (donde la formación de  $O_3$  local/regional es menos relevante comparado con el oriental) el potencial es menor. En zonas urbanas se registra una reducción bastante inferior, pero patente en nueve de las once ciudades.

Estos resultados han sido sometidos a revisión por pares y publicados en una revista científica (Querol et al., 2021).

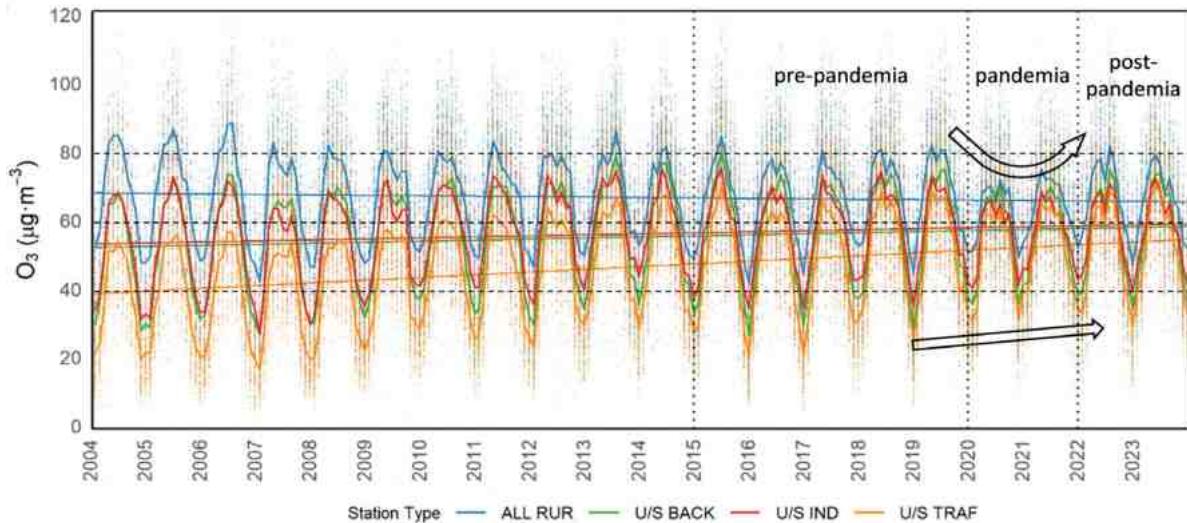
### 3.3. Concentraciones de ozono en 2020-2021 y 2022-2023 comparadas con 2015-2019

Los efectos de la pandemia en los niveles de  $O_3$  en el país se prolongaron más allá del verano de 2020 -periodo analizado en la sección anterior-, con restricciones a la movilidad que se extendieron hasta otoño de 2021, en distintas fases y con diferentes grados de intensidad en el territorio. Esta sección amplía el análisis hasta 2023 mediante una evaluación observacional de los niveles de  $O_3$ , sin correcciones meteorológicas, e incluye información sobre emisiones, meteorología y otros factores.

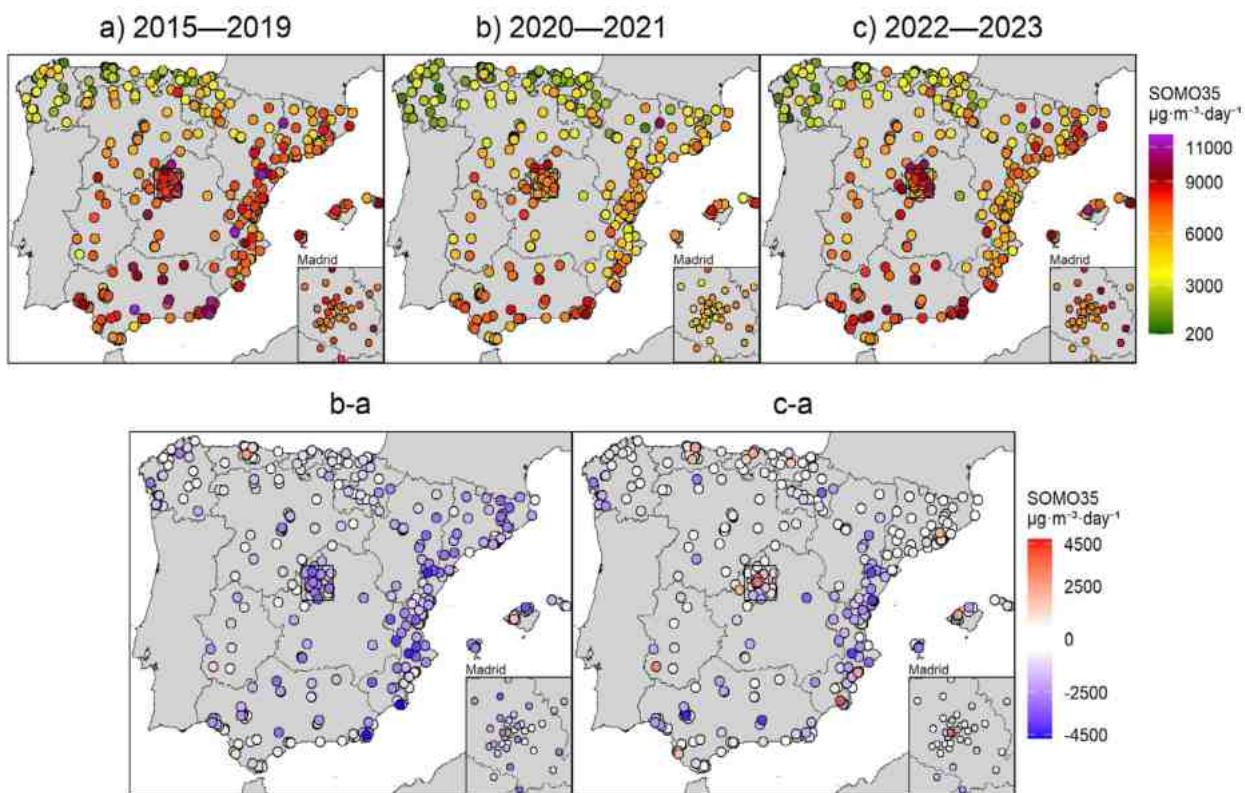
La Figura 3.4 contextualiza la variación de los niveles de  $O_3$  en España durante la pandemia y post-pandemia mostrando la evolución de las concentraciones MDA8 mensuales de  $O_3$  en el periodo 2004-2023. En pandemia (2020-2021), las concentraciones en temporada de  $O_3$  (meses centrales del año) descendieron significativamente con respecto los años de pre-pandemia (2015-2019) y fuera de la temporada de  $O_3$  (octubre a marzo). Este patrón redujo la variabilidad intra-anual, comprimiendo la distribución de concentraciones de  $O_3$  en esos dos años. Este patrón, observado también a largo plazo, queda reflejado en las líneas de regresión lineal simple, que además muestran una tendencia a la convergencia de la polución por  $O_3$  entre áreas rurales y urbanas. Posteriormente, en post-pandemia (2022-2023), los niveles de  $O_3$  aumentaron con respecto a la pandemia pero, en general, se mantuvieron por debajo de los niveles de pre-pandemia.

Los resultados del análisis detallado del **INFORME ANEXO A1.1** sugieren que las variaciones en las emisiones de precursores de  $O_3$  durante el periodo de pandemia causaron (junto con otros factores) una menor producción de  $O_3$  en áreas receptoras y una menor destrucción de  $O_3$  en áreas emisoras, lo que provocó una menor intensidad y frecuencia de episodios y un aumento de concentraciones en áreas urbanas, estrechando la distribución de concentraciones de  $O_3$ . Es importante analizar las variaciones en los niveles de  $O_3$  a escala local y utilizando varias métricas, ya los cambios fueron heterogéneos en el territorio y según la parte de la distribución de concentraciones analizada.

Por ejemplo, la fila superior de la Figura 3.5 muestra los registros de SOMO35 en pre-pandemia (a), pandemia (b), post-pandemia (c) y la fila inferior, las diferencias absolutas entre pandemia y pre-pandemia (b-a) y post-pandemia y pre-pandemia (c-a). Los resultados muestran que, en pre-pandemia, un 45 % de las estaciones superaban el valor crítico, mientras que en pandemia este porcentaje se redujo al 22 %. Estas disminuciones repartidas por todo el país fueron más acusadas en la zona oriental y en menor medida, en el área de Madrid. Sin embargo, algunos centros urbanos como el de Valencia, Madrid o algunas ciudades del litoral Cantábrico registraron algunos aumentos, y el resto, variaciones nulas o descensos leves.



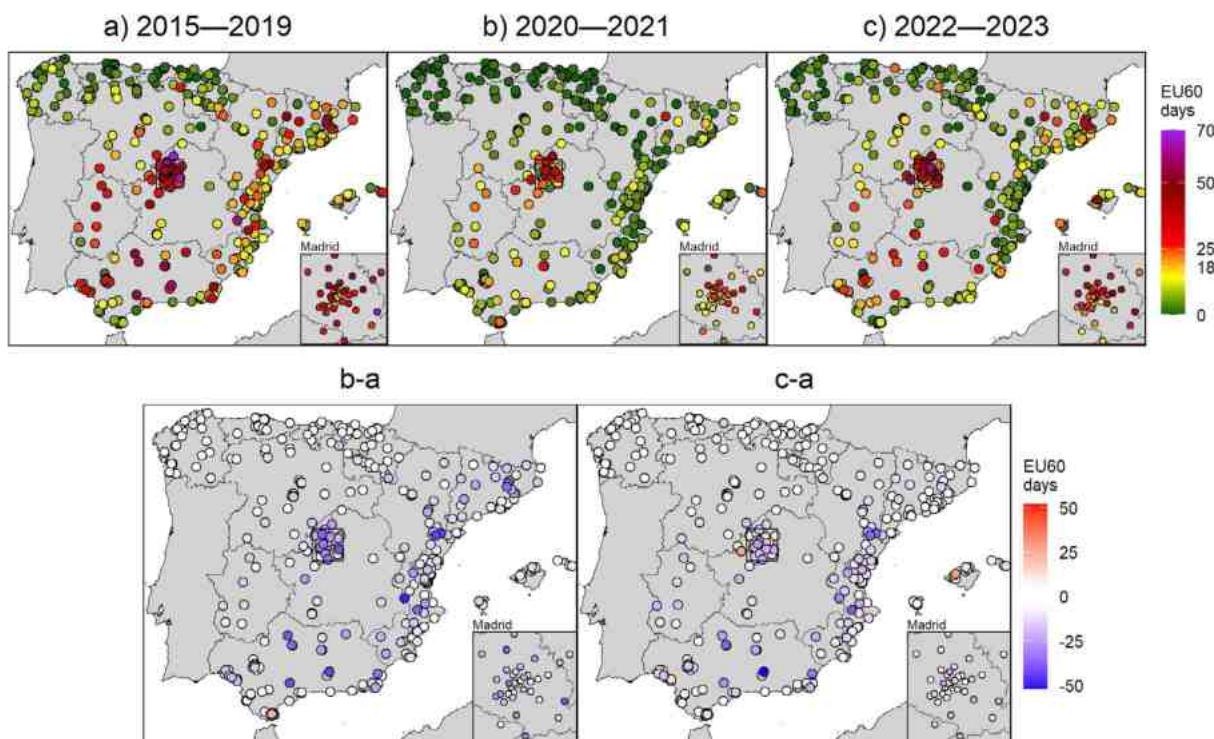
**Figura 3.4.** Evolución temporal de los niveles de  $O_3$  (promedios mensuales de las concentraciones MDA8) en el periodo 2004–2023 en España observados en las estaciones de calidad del aire. Para simplificar, las estaciones se han agrupado en los siguientes tipos, ALL RUR: estaciones rurales de fondo, de fondo regional y rurales industriales, U/S BACK: estaciones urbanas y suburbanas de fondo, U/S IND: estaciones urbanas y suburbanas industriales, y U/S TRAF: estaciones urbanas y suburbanas de tráfico. Los puntos representan observaciones de estaciones individuales y las líneas rectas, ajustes por regresión lineal.



**Figura 3.5.** Variación espacial de los valores SOMO35 en (a) 2015–2019, (b) 2020–2021 y (c) 2022–2023. Las dos figuras inferiores muestran las diferencias (b)-(a) y (c)-(a). Por el tamaño de los mapas y la acumulación de estaciones en algunas ciudades, los puntos se superponen en múltiples casos. Por ello, en los mapas de la fila superior, donde hay acumulación de puntos (o estaciones), se han priorizado aquellos con mayores concentraciones de  $O_3$ . En los mapas de la fila inferior se han priorizado los puntos que muestran mayores diferencias en valor absoluto, para enfatizar los cambios. Los puntos blancos, o “no variación” son aquellos que muestran variaciones en el rango  $\pm 5\%$  de las variaciones máximas.

Durante el periodo de post-pandemia, los niveles de SOMO35 mostraron un incremento en comparación con el periodo de pandemia, aunque en promedio no alcanzaron los valores observados en pre-pandemia. A nivel nacional, se observaron aumentos en el 29 % de las estaciones, especialmente en zonas como Madrid, la franja norte y otras áreas, mientras que el 57 % de las estaciones registraron descensos (Figura 3.5 c-a), con reducciones particularmente marcadas en estaciones de la Comunidad Valenciana, Andalucía, y en varias estaciones distribuidas por el país. Como resultado de estas variaciones, cerca de un tercio (35 %) de las estaciones a nivel nacional superaron el umbral recomendado en el periodo post-pandémico, por debajo del 45 % en pre-pandemia.

En la Figura 3.6a se observa que el OLP de la directiva (o métrica EU60) fue superado hasta en casi 70 veces al año en estaciones de Madrid antes de la pandemia, y cerca de un 20 % de las estaciones a nivel nacional superaban el VO equivalente. Durante la pandemia, los niveles de EU60 presentaron un descenso considerable, y solo un 5 % de las estaciones superaron el VO equivalente. Es importante destacar que, durante los dos años de pandemia, no se registraron superaciones de este umbral normativo en la costa oriental de España (a excepción de las Islas Baleares en 2021), un hecho sin precedentes desde que se empezó a medir de forma continua este contaminante en 1994. Los descensos en los niveles de  $O_3$  fueron moderados pero generalizados, alcanzando hasta el 72 % de las estaciones, y se hicieron más pronunciados en los principales hotspots de esta métrica: Madrid, el interior del Guadalquivir, el norte de Barcelona y el interior de la Comunidad Valenciana (Figura 3.6b-a).



**Figura 3.6.** Variación espacial de los valores EU60 (o días de superación del objetivo a largo plazo de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para las MDA8) en (a) 2015-2019, (b) 2020-2021 y (c) 2022-2023. Más de 25 días de promedio en tres años de superación de este umbral, implican una superación del valor objetivo de la Directiva 2008/50/CE, que se reducirá a 18 ocasiones en la nueva directiva de calidad del aire, todavía no implementada. Resto del pie de figura, común al pie de la Figura 3.5.

En el periodo de post-pandemia, aunque los niveles de EU60 aumentaron respecto al periodo de pandemia, los valores fueron inferiores a los registrados en pre-pandemia, con un 49 % de las estaciones mostrando descensos y un 10 % de las estaciones a nivel nacional superaron el VO equivalente (Figura 3.6c) -la mitad que en pre-pandemia-. Las mayores reducciones se detectaron en Andalucía, el interior de la Comunidad Valenciana y, en menor medida, en Madrid. No obstante, algunas estaciones en el centro urbano de Madrid registraron valores superiores a los de la pre-pandemia (Figura 3.6c-a).

Otras métricas, situadas en la parte superior de la distribución de concentraciones (como 4MDA8 y número de superaciones del Umbral de Información, no mostradas aquí), exhibieron incrementos notables en ciertas zonas durante el periodo de post-pandemia, alcanzando niveles superiores a los de pre-pandemia. En particular, se identificaron aumentos importantes en varias estaciones de la franja Cantábrica (Asturias, Cantabria y País Vasco) y en Madrid para la métrica 4MDA8.

En líneas generales, se observa una pronunciada disminución de los niveles de  $O_3$  en 2020 y 2021, siendo las reducciones más evidentes en el centro, mitad este y, especialmente, en el litoral Mediterráneo, donde por primera vez desde que hay registros, no se superaron los umbrales para la protección a la salud de la directiva europea, aunque se siguieron superando los valores guía de la OMS. Esta disminución se ha atribuido a una meteorología desfavorable para la producción y acumulación de  $O_3$ , como también sugieren los resultados de normalización meteorológica durante 2020 presentado en Querol et al. (2021); y, especialmente, a la reducción sin precedentes de las emisiones de precursores a diversas escalas espaciales asociada a la pandemia. La disminución de emisiones a escala local y regional (especialmente del tráfico rodado y marítimo), así como a escala hemisférica (lo que redujo el transporte a larga distancia de  $O_3$  y precursores y/o los niveles de fondo de  $O_3$ ), resultó en una menor frecuencia e intensidad de episodios, especialmente en hotspots. Sin embargo, también se observaron aumentos localizados de  $O_3$  en entornos típicamente contaminados y/o fuera de la temporada de  $O_3$ .

En el periodo de post-pandemia (2022–2023), las concentraciones de  $O_3$  aumentaron en comparación con las del periodo de pandemia, aunque no alcanzaron los niveles previos a la pandemia. Esto ocurrió a pesar de las condiciones meteorológicas, que, a priori fueron favorables para la producción y acumulación de  $O_3$ , con múltiples olas de calor intensas que superaron récords de duración e intensidad. Este comportamiento puede explicarse, al menos parcialmente, por la reducción de emisiones de precursores a nivel nacional, evidenciada en las estimaciones de emisiones de  $CO_2$ , lo cual probablemente esté relacionado con la adopción significativa de energías renovables en el país. Las variaciones de  $O_3$  fueron diversas en el territorio, y en algunos puntos de Madrid y la franja Cantábrica, ciertas métricas superaron los niveles de pre-pandemia. Aunque, en general, se observa una mejora en los niveles de  $O_3$  en la zona Mediterránea y en la cuenca del Guadalquivir, la cuenca de Madrid continúa registrando niveles elevados de  $O_3$ , con algunos casos específicos de deterioro. Finalmente, en la parte inferior de la distribución de concentraciones y en entornos urbanos, los niveles de  $O_3$  siguieron en aumento, manteniendo la tendencia observada tanto antes como durante la pandemia.

### 3.4. Regionalización del problema del ozono

En esta subsección se comparan los niveles de diversas métricas y valores normativos para cada comunidad autónoma española, tomando como referencia los registros de la estación con los valores más altos en el promedio 2015–2019. Estos resultados se integran con el análisis diagnóstico de la contaminación por  $O_3$  presentado en secciones previas y con la literatura existente sobre la fenomenología de episodios de  $O_3$  en España. El objetivo es regionalizar las cuencas aéreas en función del patrón de contaminación por  $O_3$  e identificar las áreas más problemáticas, para priorizar la implementación de políticas de reducción. La Tabla 3.1 muestra un resumen de la comparativa realizada.

Los resultados muestran que Cantabria, La Rioja, Islas Canarias, Galicia y Asturias presentan **concentraciones promedio de  $O_3$  entre abril y septiembre** (temporada de  $O_3$ ) notablemente más bajas ( $67\text{--}75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) que el resto de CCAA (desde  $81\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en el País Vasco hasta  $102\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en la Comunidad Valenciana y Cataluña).

En cuanto al promedio **de los valores MDA8 de los 6 meses con niveles superiores de  $O_3$** , todas las CCAA superan los Valores Guía de la OMS<sup>4</sup> de  $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con valores de  $81\text{--}94\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para el primer

<sup>4</sup> La OMS establece dos Valores Guía para el  $O_3$  (OMS, 2021), (I) durante los seis meses seguidos con mayores niveles MDA8 (*peak season*), no superen  $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de promedio, aquí se han calculado los promedios abril–septiembre en 2015–2019, (II) ninguna MDA8 debería superar los  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en más de 3 o 4 ocasiones al año

grupo de CCAA mencionadas más arriba, y 101-102 (País Vasco-Navarra) hasta 115-116  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Andalucía, Comunidad Valenciana y Madrid).

Los valores de concentración del **percentil 93,2 de los valores MDA8**, equivalente a la superación del VO de la Directiva 2008/50/CE si es superior a 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y del **número de días al año con MDA8 superior a 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** , equivalente al número de superaciones del OLP de la Directiva y, si este número de superaciones es mayor a 25 días al año, equivale a superación del VO, muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles de muy elevados a elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
  - Madrid (141  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 72 superaciones al año)
  - Cataluña (135  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 54 superaciones al año)
  - Comunidad Valenciana (131  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 64 superaciones al año)
  - Andalucía (131  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 59 superaciones al año)
  - Castilla-La Mancha (127  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 47 superaciones al año)
  - Extremadura (125  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 40 superaciones al año)
  - Castilla y León (123  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 32 superaciones al año)
  - País Vasco (122  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 30 superaciones al año)
  - Baleares (122  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 27 superaciones al año)
  - Aragón (121  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 26 superaciones al año)
- CCAA con niveles elevados, próximos a la superación de los valores legislados para ambos parámetros:
  - Navarra (120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 24 superaciones al año)
  - Murcia (119  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 25 superaciones al año)
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero que exceden claramente los 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  recomendados por la OMS (valor octohorario en percentil 99, es decir 3-4 días de superación por año):
  - La Rioja (114  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 15 superaciones al año)
  - Galicia (111  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 14 superaciones al año)
  - Asturias (106  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 5 superaciones al año)
  - Canarias (105  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 7 superaciones al año)
  - Cantabria (103  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 3 superaciones al año)

Los **valores de exposición a la población SOMO35**, cuyo valor crítico es 6.000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ , clasificaría a la mayoría de las CCAA de una manera similar a la que lo haría la descrita para el percentil 93,2 y el número de superaciones anuales del OLP. Se observan rangos de 7.647-11.598 (Extremadura-Madrid), 6.937-8.612 (Navarra-Murcia) y 4.484-5.480 (Cantabria-La Rioja)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ , respectivamente para los 3 grupos distinguidos.

Las **superaciones del umbral horario de información a la población de 180  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** , son marcadamente superiores en Cataluña (18 horas·año<sup>-1</sup>), Castilla-La Mancha (10 en estaciones bajo la influencia del penacho de Madrid, y 9 en Puertollano) y Madrid (10), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2-4), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (~ 1). El resto de las CCAA registra menos de una superación anual de promedio.

---

(percentil 99).

**Tabla 3.1.** Comparativa de los indicadores de  $O_3$ , usando para cada métrica el valor calculado como media 2015-2019 para la estación que registra el valor más alto de cada comunidad autónoma. Las columnas indican, de izquierda a derecha: Concentración media para abril- septiembre, nueva métrica OMS como media de los 6 meses consecutivos con concentraciones más elevadas (abril a septiembre en esta tabla), AQT40 para vegetación, SOMO35, número de superaciones del objetivo a largo plazo de protección a la población, media del percentil 93,2 de los valores MDA8 (que equivale a superación del Valor Objetivo si es  $> 120 \mu\text{g m}^{-3}$ ),  $4^{\circ}$  valor más elevado de las MDA8, y superaciones horarias anuales del umbral de información de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$ . En cada caso se indica el nombre y tipo de estación en la que se ha registrado cada valor máximo. El tipo se clasifica según estaciones rurales (R) urbanas (U) y suburbanas (S); de fondo (B) o fondo regional (BREM), industriales (I) y de tráfico (T), por lo que existen los tipos RB, RBREM, RI, RT, SB, ST, SI, UB, UT y UI.

Finalmente, los **valores AOT40 para la protección de la vegetación**<sup>5</sup>, —con valores de 18.000 y 6.000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$  para el valor objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de la directiva, respectivamente—, siguen también una diferenciación similar pero más marcada:

- 33.420–27.597  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Comunidad Valenciana, Andalucía, Cataluña y Madrid
- 25.110–21.911  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Baleares, Castilla La Mancha, Aragón y Castilla y León y Murcia
- 19.465–15.256  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , Extremadura, Navarra, País Vasco y La Rioja
- 7.627–5.096  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$ , para Galicia, Canarias, Asturias y Cantabria

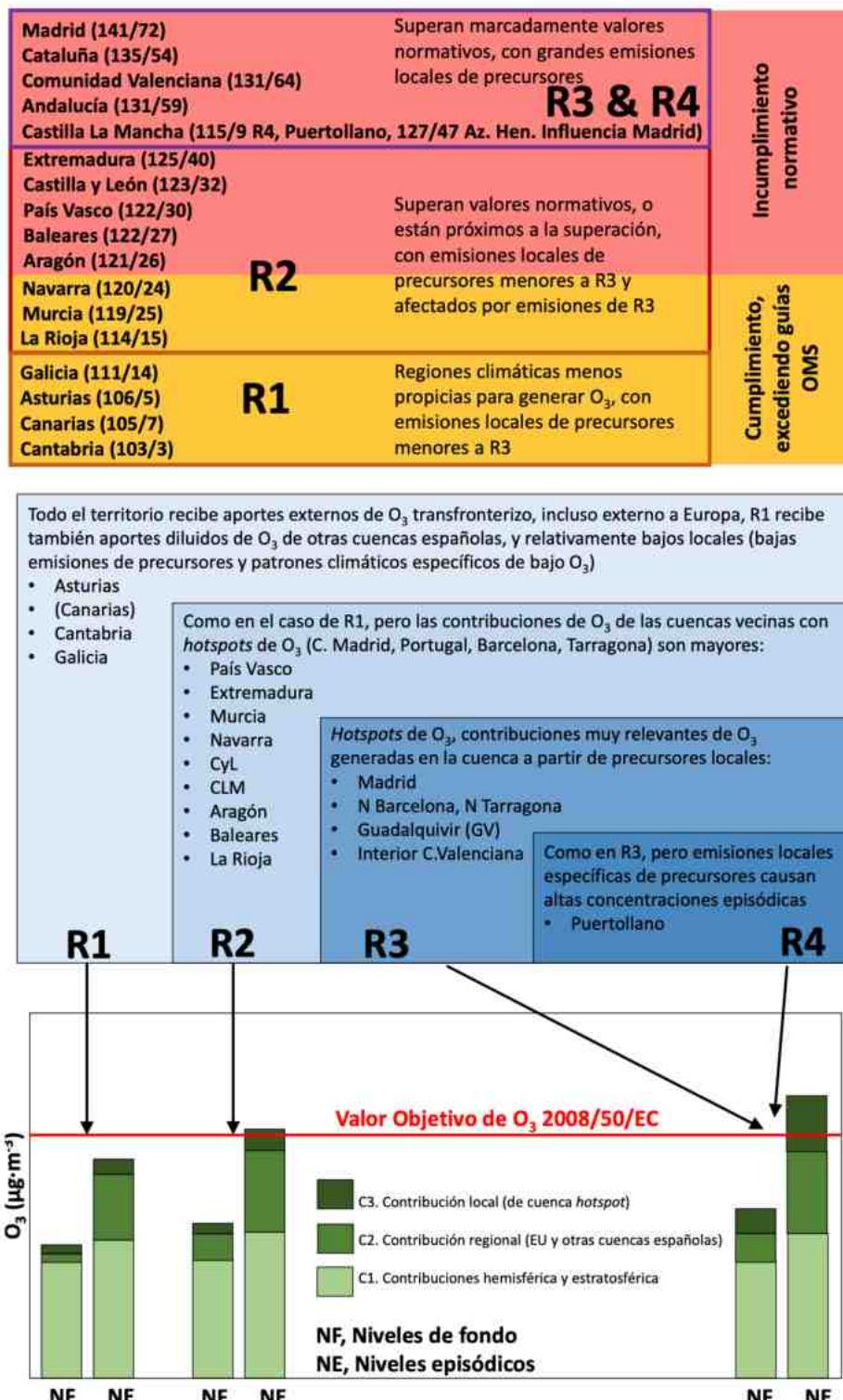
A partir de los resultados presentados en este capítulo y los antecedentes en la fenomenología de los episodios de  $\text{O}_3$  (ver siguiente capítulo), se propone una clasificación en regiones tipo, en vista a la necesidad de implementar medidas políticas para su reducción (Figura 3.7 y Tabla 3.2). Esta regionalización clasifica las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por  $\text{O}_3$ :

- **R1** comprende las Islas Canarias y regiones del Norte y Noroeste peninsular que registran los niveles más bajos de  $\text{O}_3$  en el país. Los aportes de  $\text{O}_3$  son principalmente externos, procedentes del transporte atmosférico transfronterizo, incluyendo: intrusiones estratosféricas, contribuciones diluidas de otras cuencas aéreas españolas (excepto en las Islas Canarias), y contribuciones locales reducidas, ya que las condiciones climáticas en estas regiones no favorecen la producción y acumulación de  $\text{O}_3$ . En estas regiones, los valores normativos no son normalmente superados.
- **R2** incluye las Islas Baleares y algunas zonas del noreste y del interior, como Valle del Ebro y parte de las mesetas centrales —básicamente zonas próximas a los hotspots de  $\text{O}_3$ , indicadas a continuación—, que tienen los mismos aportes que R1, pero reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con hotspots de  $\text{O}_3$ . Los valores normativos son ocasionalmente superados.
- Las regiones **R3** comprenden los hotspots de  $\text{O}_3$ , que incluyen las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana. Los valores normativos son sistemáticamente superados y la producción local de  $\text{O}_3$  puede ser relevante durante episodios.
- Por último, **R4**, considerada como un caso particular de R3, comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, donde hay emisiones locales importantes y condiciones habituales que limitan la dispersión de contaminantes y provocan episodios de  $\text{O}_3$  agudos a lo largo de todo el año, superando el umbral de información, pero sin superar el valor objetivo.

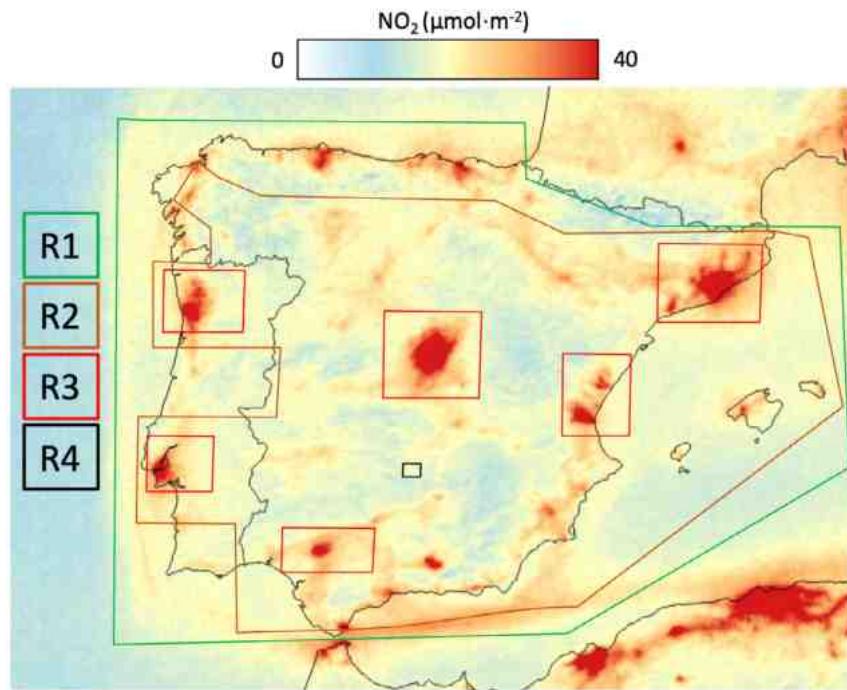
R3 y R4 son los hotspots de  $\text{O}_3$  y por lo tanto son las áreas prioritarias para la implementación de políticas de reducción de emisiones de precursores. En estas regiones, la correcta gestión de emisiones de precursores a escala local y regional puede resultar en disminuciones significativas de los niveles de  $\text{O}_3$  durante episodios (Querol et al., 2016; Pay et al., 2019).

<sup>5</sup> Aunque la Directiva recomienda utilizar medidas de estaciones rurales o suburbanas de fondo para la evaluación de AOT40, aquí se han utilizado estaciones de todos los tipos a modo indicativo.

**Tabla 3.2.** Clasificación de las CCAA en regiones R1-R4 en función de los niveles de  $O_3$  promedio en el periodo 2015-2019, en base a las concentraciones MDA8 registradas en la estación de calidad del aire con los valores más elevados. Entre paréntesis, se indican: valores del percentil 93,2 de las MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) / número de días al año con MDA8 superior al objetivo a largo plazo (OLP) de protección a la salud de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Un percentil 93,2 >  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  equivale a superación del Valor Objetivo (VO). La información mostrada es solo indicativa: los datos mostrados se han calculado en el periodo de cinco años comprendido entre 2015 y 2019, y la Directiva establece superación en promedio de tres años.



A modo ilustrativo, la Figura 3.8 muestra un mapa estival de abundancia de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica —utilizado habitualmente como proxy de emisiones de NOx (Lu et al., 2021)— del satélite *TROPospheric Monitoring Instrument* (TROPOMI-ESA), herramienta satelital de alta resolución usada para medir componentes traza atmosféricos (Veefkind et al., 2012; Van Geffen et al., 2019), donde las zonas de mayor  $\text{NO}_2$  en la Península Ibérica (excluyendo el Norte y Noroeste), coinciden con regiones R3, los extremos norte y noroeste coinciden con R1, y las zonas entre regiones R3, definen las regiones R2.



**Figura 3.8.** Variabilidad espacial de los niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, obtenido de observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras de  $\text{NO}_2$  que, de otro modo serían más difíciles de detectar. Las regiones tipo R1-R4 definidas en el texto están representadas a modo esquemático en el mapa. Mapa de qgis.com.





## 4. Fenomenología de episodios de contaminación de ozono en cuencas atmosféricas españolas

Como se ha descrito en el capítulo 3 de este documento y tal como ya apuntaron Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2023), los episodios más agudos de contaminación por  $O_3$  se registran principalmente en la Cuenca de Madrid y el Norte de Barcelona. En menor medida, también se registran en regiones colindantes a las dos zonas anteriores, así como en la Cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la Comunidad Valenciana, norte de Tarragona, y en las zonas fronterizas con el Norte de Portugal. Las emisiones de precursores de  $O_3$  locales/regionales urbanas e industriales generadas en la cuenca de Madrid y en las zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla (áreas emisoras), contribuyen marcadamente a la formación de episodios de  $O_3$  en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de estos contaminantes (o áreas receptoras). Entre estas zonas receptoras se pueden nombrar la Plana de Vic, los Montes de Toledo, la Sierra de Guadarrama, Guadalajara, el interior de la Comunidad Valenciana y del Guadalquivir, entre otras. Ello no significa que el problema resida exclusivamente en estas emisiones, sino que el  $O_3$  formado a partir de ellas se suma a los elevados niveles de fondo, producto, entre otros aportes, del transporte desde fuera de España o de otras CCAA; y esta contribución genera máximos de  $O_3$  localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros). A estas zonas las denominaremos *hotspots* de  $O_3$ .

Por otro lado, las zonas colindantes a ellas y al Norte de Portugal como el Oeste y Sur de Castilla y León, Norte de Castilla-La Mancha, Extremadura, y Cuenca del Ebro, pueden recibir también aportes de  $O_3$ —aunque más diluidos— y registrar episodios de  $O_3$ , pero de una intensidad inferior a las citadas anteriormente. Finalmente, la Cornisa Cantábrica presenta niveles de  $O_3$  inferiores, debido a una climatología específica, la cual no favorece la producción ni la acumulación de este contaminante, por lo que los aportes de  $O_3$  son principalmente externos a sus cuencas.

Una vez finalizada la regionalización del territorio basada en los patrones de contaminación por  $O_3$  descrita en el anterior capítulo, se han realizado y remitido al MITERD informes que recogen resultados de investigaciones sobre la fenomenología de episodios de contaminación por  $O_3$  en diversas cuencas aéreas españolas, abarcando todos los tipos de regiones definidas en el capítulo anterior, de R1 a R4.

Concretamente, incluyen: Madrid (R3), Barcelona-Vic (R3), Guadalquivir (R3), Andalucía Oriental (R3-R2), Castilla y León (R2), Castellón costa a interior (R3), Puertollano (R4) y País Vasco (R1). En un informe adjunto al presente documento se incluye un resumen de los resultados principales (**INFORME ANEXO A2**). Además, se adjuntan informes anexos individuales para cada cuenca (**INFORMES A2.1 a A2.7**).

En el presente documento se presenta resumida la fenomenología que causa los episodios de  $O_3$  en cada una de estas zonas del territorio español, y se identifican los parámetros y escenarios principales que los inducen.

### 4.1. Cuenca de Madrid

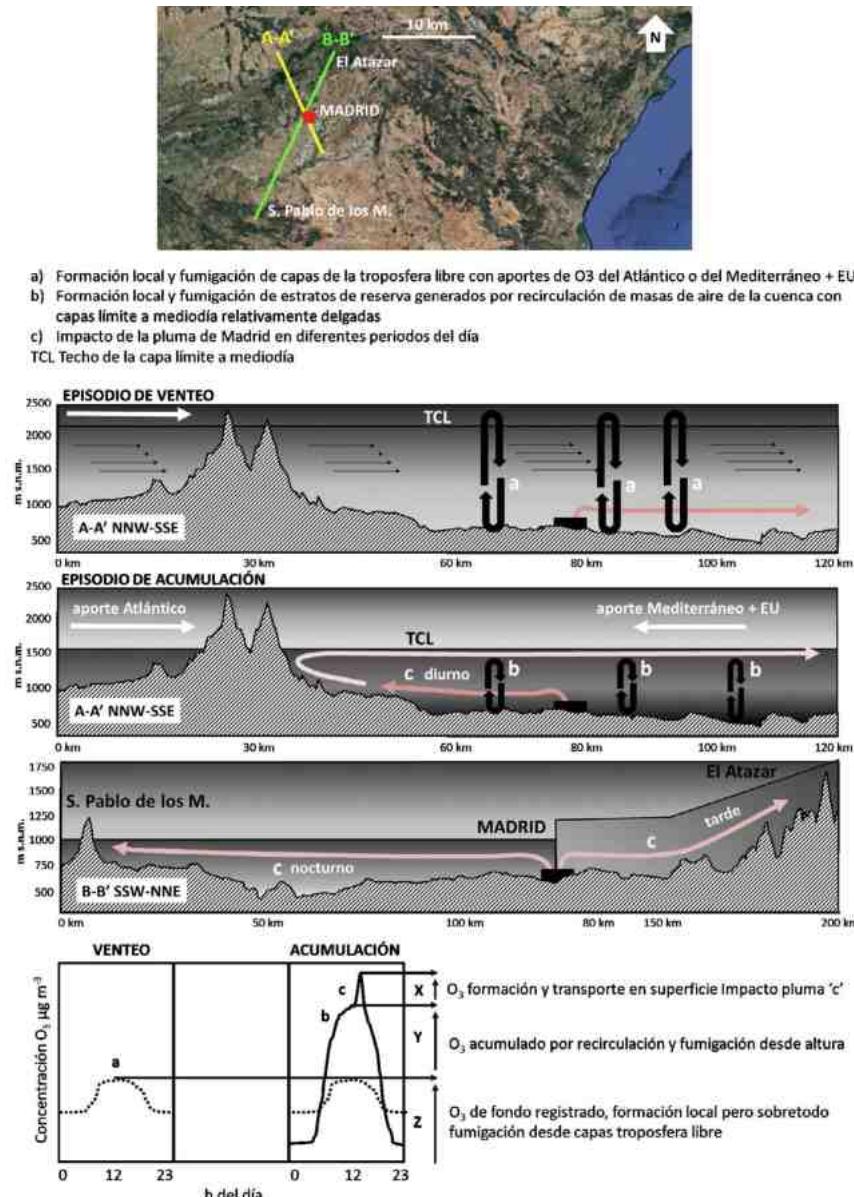
La fenomenología de los episodios de  $O_3$  en la cuenca atmosférica de Madrid se describe en detalle en informes entregados al MITERD, a la Comunidad de Madrid y al Ayuntamiento de Madrid, además

de en Plaza et al. (1997), Diéguez et al. (2009a y 2014) y más recientemente en Querol et al. (2018). Todos estos trabajos concuerdan en que los episodios de  $O_3$  en la Cuenca están relacionados en parte con precursores emitidos en la misma y modulados por la compleja dinámica atmosférica regional. Los perfiles verticales (hasta 1.200 m s. n. m.), obtenidos mediante globos cautivos e instrumentación miniaturizada, así como los sondeos libres de  $O_3$  de AEMET, durante julio de 2016, mostraron la complejidad de los procesos de transporte-transformación y distribución resultante del  $O_3$  en espacio y tiempo en la zona.

Recientemente, De la Paz et al. (2024) han mostrado que, en consonancia con estudios anteriores, los niveles de  $O_3$  están dominados por contribuciones no locales, que representan alrededor del 70 % de las concentraciones medias en toda la cuenca. No obstante, los precursores emitidos por fuentes locales, principalmente del tráfico rodado, desempeñan un papel clave durante los episodios de contaminación de  $O_3$ , con contribuciones de hasta  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de las medias horarias. El impacto potencial de las medidas locales es mayor en condiciones meteorológicas desfavorables asociadas con patrones de acumulación regional.

La mayor frecuencia e intensidad de episodios se registran en julio. El modelo conceptual presentado por Querol et al. (2018) para los episodios de  $O_3$  muestra que en verano ocurre una concatenación de episodios cortos con relativamente bajo  $O_3$  (periodos de ventilación) que separan episodios más largos con altas concentraciones (periodos de acumulación). Durante ambos tipos de episodios, la fumigación a la superficie desde capas altas con elevadas concentraciones en  $O_3$  aporta una fracción relevante a las concentraciones de  $O_3$  superficial. El  $O_3$  en estas capas elevadas proviene principalmente del transporte atmosférico a gran escala en los episodios de viento, mientras que en los episodios de acumulación proviene de estratos o capas de reserva generados por recirculación vertical. El modelo conceptual para el desarrollo de episodios agudos se muestra en la Figura 4.1, y sus principales características se resumen a continuación.

- Los **episodios de acumulación** son activados por una capa de mezcla relativamente más delgada de lo normal ( $< 1.500$  m s. n. m. al mediodía) para esta época estival, con vientos sinópticos ligeros y el desarrollo de vientos anabáticos a lo largo de la vertiente Sureste de la Sierra de Guadarrama, situada al W y NW de la cuenca, y que alcanza elevaciones superiores a los 2.400 m s. n. m. Este grosor relativamente bajo de la capa de mezcla es menor que la altura de la Sierra. El desarrollo de las brisas de valle y ladera provoca la recirculación vertical de masas de aire atrapadas por la capa límite y la orografía que causan, por un lado, el enriquecimiento en  $O_3$  en la troposfera inferior y, por otro la formación de capas de reserva desde las que se fumiga la superficie por la convección diurna ('b' en la Figura 4.1).
- Esta recirculación se produce con un penacho de contaminación nocturna ('c nocturno' en Figura 4.1) que transporta  $O_3$  y precursores, desde las zonas emisoras en dirección SW (Montes de Toledo) en conjunción con vientos de derrame de las laderas de la Sierra de Guadarrama que tienen componente NE. A medida que se calientan las vertientes sureste de Guadarrama y se desarrollan las brisas de ladera, el penacho gira en sentido horario hacia el NW-N-NE ('c diurno' en Figura 4.1), inyectando  $O_3$  y precursores en altura que, si la capa límite es baja, se recirculan verticalmente. Al mismo tiempo este penacho afecta a El Pardo, Colmenar Viejo, y, a última hora de la tarde, al Atazar ('c tarde' en Figura 4.1). Finalmente, con los vientos de derrame nocturnos continúa el giro de los vientos en sentido horario y se restablece el régimen de transporte nocturno, hacia el SW. En los episodios de acumulación, los perfiles verticales de  $O_3$  se caracterizan por una 'barriga', con los máximos de  $O_3$  a bajas alturas, paralela al perfil de partículas ultrafinas, acumulándose en la cuenca y en capas bajas.
- Durante los **episodios de viento**, los vientos sinópticos son más intensos, y el techo de la capa límite suele superar los 2.000 m s. n. m. de altura, alcanzando capas con alto  $O_3$  transportadas desde el Atlántico o el Mediterráneo y Europa, que por fumigación afectan la superficie ('a' en Figura 4.1). En este tipo de episodios, a diferencia de los anteriores, los perfiles verticales de  $O_3$  se caracterizan por un aumento en las concentraciones con la altura.



**Figura 4.1.** Modelo conceptual de los episodios de viento (bajo  $O_3$ ) y acumulación ( $O_3$  muy alto) en la cuenca atmosférica de Madrid. Superior: mapa que indica las líneas de sección orográfica representadas en los cortes mostrados en la parte central de la figura. Inferior: esquema de ciclos de concentración de  $O_3$  diarios para ambos tipos de episodio.

Así pues, en episodios agudos de  $O_3$  se distinguen (I) los aportes en altura desde áreas remotas (hemisféricos, estratosféricos y europeos) que, por fumigación convectiva diurna, afectan a la superficie (contribución 'Z' en la Figura 4.1 inferior), (II) la fumigación desde estratos de reserva inyectados por recirculación de masas de aire de la cuenca atrapadas por la capa límite y la orografía (aportes 'Y' en Figura 4.1 inferior), y (III) el transporte en superficie del penacho de Madrid (aportes 'X' en Figura 4.1 inferior), que gira en sentido horario desde el SW nocturno al norte a mediodía y noreste por la tarde. Las contribuciones relativas de estos aportes a las concentraciones absolutas de  $O_3$  varían muy marcadamente en el tiempo y el espacio, pero, para episodios agudos, el aporte puramente local/regional por recirculación de masas de aire de la cuenca y por impacto del penacho ('X'+Y') se considera muy relevante.

Si los análisis de sensibilidad por modelización demuestran que la reducción de precursores específicos tendría un efecto importante en la reducción de los picos de  $O_3$ , entonces las estrategias de reducción (extensión geográfica, tiempo, etc.) necesarias para disminuir las componentes 'Z', son muy

diferentes a las necesarias para disminuir 'X' e 'Y'. Las medidas para disminuir 'Z' deben aplicarse a escala estatal, europea y hemisférica, mientras que las de 'X'+'Y' tienen escala de cuenca aérea.

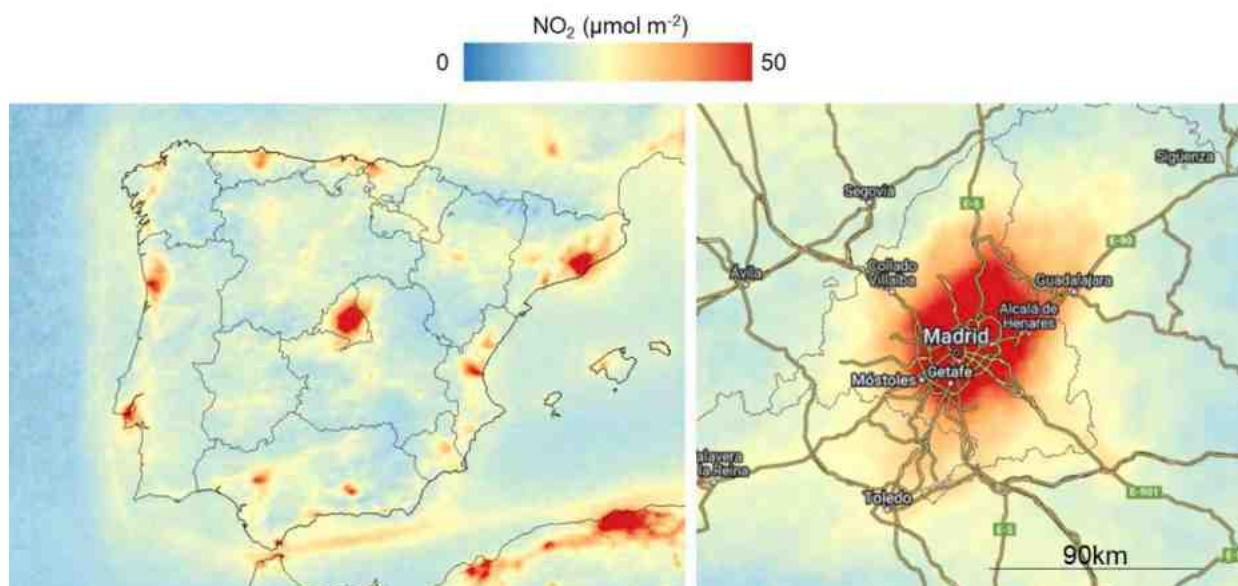
Para implementar estrategias para reducir 'X'+'Y' se pueden adoptar medidas estructurales de reducción de precursores de abril a septiembre, o bien pronosticar los escenarios meteorológicos que desencadenan episodios de acumulación de verano en Madrid (altas temperaturas, vientos sinópticos débiles y techo de capa límite a mediodía  $< 1.500$  m s. n. m.), para aplicar medidas unos días antes y durante el episodio.

El modelo conceptual descrito para episodios de  $O_3$  en la cuenca de Madrid confirma la relevancia de las recirculaciones verticales, además del elevado fondo atmosférico de  $O_3$ , y la presencia de múltiples fuentes de precursores en la cuenca que Millán et al. (1997, 2000), Gangoiti et al. (2001), Millán (2014) y Diéguez et al., (2009a, 2014) describieron, controlado en este caso por condiciones sinópticas específicas y altura de la capa límite. Así, Otero et al. (2016) demuestran que, en Europa Central, la temperatura más alta es el parámetro más estadísticamente relacionado para los episodios de  $O_3$ , mientras que en la cuenca occidental mediterránea es el nivel de  $O_3$  registrado el día anterior (reflejando la recirculación).

En base a los resultados del análisis de las series temporales y las interpretaciones realizadas, concluimos que:

- La cuenca de Madrid, junto a la de Barcelona-Vic, registra los episodios más agudos en España de contaminación por  $O_3$ , con el mayor número de superaciones anuales por estación del valor objetivo de protección a la salud, y el segundo lugar en cuanto a las superaciones del umbral de información a la población.
- Los episodios más agudos se registran durante episodios de acumulación de  $O_3$  en los que se generan procesos de recirculación vertical de masas de aire en condiciones de capas de mezcla relativamente bajas ( $< 1.500$  m) a mediodía e intensos procesos de fumigación desde los estratos de reserva. Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.
- Los episodios terminan con escenarios de viento con flujos generalmente de componente Oeste y Noroeste que limpian la atmósfera de la cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el S y SE de la Península y el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b).
- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de  $O_3$  a las concentraciones superficiales registradas en el área de estudio:
  - **Producción local** de  $O_3$  a partir de precursores emitidos en la cuenca, con máximos a las 12h UTC.
  - **Transporte horizontal** de  $O_3$  en la masa de aire contaminada, desplazándose desde el área metropolitana de Madrid hacia el norte por la mañana y hacia el noreste por la tarde. Estos aportes se manifiestan en máximos de concentración, detectados de forma progresiva a lo largo del día, incrementándose con la distancia desde el área emisora, entre las 11 y 12h UTC y las 16 y las 18h UTC, en zonas como El Atazar.
  - **Fumigación vertical** de  $O_3$  desde estratos de reserva y  $O_3$  de fondo troposférico, ambos en altura, hasta la superficie. En esta cuenca continental se registran alturas de capa de mezcla elevadas que favorecen estos procesos de fumigación. Este aporte genera un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
  - En concreto, durante episodios de acumulación, **la recirculación vertical de masas de aire** ricas en  $O_3$  al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde Madrid a Guadarrama por las brisas diurnas, por interacción con la orografía de la sierra y con alturas de capa de mezcla a mediodía  $< 1.500$  m, lo que genera atrapamiento de las circulaciones y transporte de nuevo hacia la cuenca formando estratos de reserva. Cuando la altura de la capa de mezcla supera la altitud de la sierra de Guadarrama estos procesos no se favorecen, lo que resulta en episodios de  $O_3$  mucho menos intensos o incluso en su ausencia.
  - **Aportes regionales** de  $O_3$  y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.

- Aportes de un fondo elevado de  $O_3$  en la troposfera libre debido a **flujos hemisféricos**.
- Aportes de  $O_3$  a la troposfera libre por **intrusiones de masas de aire estratosféricas**.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales/horizontales y locales/regionales/hemisféricas/estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día. Cada una de ellas contribuye a las concentraciones de  $O_3$  en superficie con diferentes proporciones, que pueden variar en gran medida en el tiempo y en el espacio dentro de la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de  $O_3$  más intensos, la contribución local (de la Cuenca y de la recirculación) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los umbrales normativos (Pay et al., 2019).
- Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de  $O_3$  están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de  $O_3$ , se debe realizar un esfuerzo para reducir la emisión de precursores y con ello disminuir su intensidad.
- Tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de  $NO_x$  y COVs en el área metropolitana de Madrid, pueden dar lugar a reducciones relevantes de  $O_3$ , tanto en zonas de fondo regional como El Atazar y San Pablo de los Montes, como en la zona metropolitana de Madrid, tal y como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado asociada a las restricciones del COVID-19 (Querol et al., 2021).
- El mapa de  $NO_2$  en columna troposférica obtenido por mediciones satelitales de TROPOMI-ESA muestra un área extensa ( $> 3.000 \text{ km}^2$ ) con concentraciones elevadas de  $NO_2$  sobre esta cuenca (Figura 4.2). Esta alta concentración de  $NO_2$ , combinada con las emisiones del denso tráfico, la generación eléctrica, un importante aeropuerto y de quemas agrícolas de biomasa, contribuyen sin duda a los episodios agudos de  $O_3$  en esta región.
- Los principales COVs precursores con mayor contribución al potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) de  $O_3$  en la Cuenca de Madrid son, según lo expuesto en el capítulo 5, de este documento son: o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etiltolueno, propilbenceno e isómeros de trimetilbenceno. Se sugiere actuar para reducir preferencialmente las concentraciones de estos COVs.



**Figura 4.2.** Variabilidad espacial de los niveles de  $NO_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, calculado en base a observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $50 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras. Mapa de qgis.com, etiquetas de Google.

## 4.2. Barcelona–Plana de Vic

### 4.2.1. Dinámica de episodios en la Plana de Vic

La Plana de Vic, situada unos 50 km al norte de Barcelona, registra frecuentemente intensos episodios estivales de  $O_3$ . Junto con la Cuenca de Madrid, el Valle del Guadalquivir, y la Cuenca de Puerto Llano, es una de las zonas más problemáticas para este contaminante (Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2016; Massagué et al., 2023).

La compleja orografía de la región protege la zona de las advecciones atlánticas y masas de aire continentales, pero también dificulta la dispersión de contaminantes (Baldasano et al., 1994). Los valles de los dos ríos principales de la zona (Llobregat y Besòs) fluyen perpendicularmente al mar y enmarcan la ciudad de Barcelona. Estos valles desempeñan un papel crucial en la formación de los patrones de flujo de aire. El Área Metropolitana de Barcelona (AMB) se extiende a través de las depresiones Pre-Costeras y Costeras y es un área densamente poblada y altamente industrializada, con intensas emisiones provenientes del tráfico rodado, aéreo y marítimo y de la industria, entre otros sectores. Durante el verano, el acoplamiento de los vientos de ladera y las brisas marinas puede provocar la penetración de masas de aire contaminadas con  $O_3$  y sus precursores hasta 160 km hacia el interior, canalizadas desde el AMB hacia el norte por la compleja orografía de la zona. Estas masas de aire —que habrán sufrido transformaciones a productos secundarios como el  $O_3$  mediante reacciones fotoquímicas—, son inyectadas a grandes altitudes (2.000–3.000 m s. n. m.) por las sierras prepirenaicas y pirenaicas. En el flujo de retorno de estas hacia el mar, estas masas de aire descienden por subsidencia compensatoria y el resultado es un conjunto de capas de reserva enriquecidas en  $O_3$  apiladas a distintas alturas sobre la zona costera.

En ausencia de forzamientos sinópticos convectivos, es común el desarrollo de una baja térmica sobre la Península Ibérica, que obliga a la confluencia de los vientos superficiales desde las zonas costeras hacia la meseta central. En la costa por la noche predomina la brisa terral y los vientos fluyen hacia el mar seguidos del hundimiento de masas de aire enriquecidas en  $O_3$  y/o precursores, que pueden ser transportadas nuevamente por la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Toll y Baldasano, 2000; Gangoiti et al., 2001; Gonçalves et al., 2009; Millán, 2014; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019). Esta recirculación vertical de las masas de aire da lugar a episodios estivales regionales de  $O_3$  en el Mediterráneo occidental. Además, pueden existir contribuciones externas de  $O_3$ , como el transporte hemisférico o intrusiones estratosféricas (Kalabokas et al., 2007, 2008, 2017; Querol et al., 2017, 2018).

La Figura 4.3 muestra el modelo conceptual de desarrollo de episodios agudos de  $O_3$  en la cuenca Barcelona–Vic, basado en los trabajos de Millán et al. (1997, 2000, 2002), Toll y Baldasano (2000), Gangoiti et al. (2001), Gonçalves et al. (2009), Millán (2014), Valverde et al. (2016), Querol et al. (2017) y Massagué et al. (2019). Estos episodios suelen desarrollarse en verano, especialmente en julio, cuando las condiciones atmosféricas están dominadas por circulaciones de mesoscala. En esta época del año, la circulación de brisas de mar y de montaña que transportan masas de aire marinas hacia el interior se intensifica. Este proceso arrastra precursores y  $O_3$  desde la costa hacia el interior a través de los valles del Besòs y Congost hacia la Plana de Vic, y, a últimas horas de la tarde, hacia el Prepirineo (transporte 'a1' en la Figura 4.3). En este sector, la intersección del transporte superficial con la orografía provoca la inyección de masas de aire enriquecidas en  $O_3$  y precursores en altura (> 2 km). En altura, el viento dominante proviene del oeste y noroeste y transporta estas masas de aire hacia el mar, formando estratos de reserva ricos en  $O_3$  (transporte 'b') que están desacoplados de la circulación en superficie. Por la noche, el terral transporta las masas de aire hacia el mar a través de la cuenca (transporte 'c'), y el  $O_3$  se deposita o consume por titración y ozonólisis, registrándose niveles muy bajos de  $O_3$  ('d' en Figura 4.3).

Sobre el mar los estratos de reserva ricos en  $O_3$  se hunden por subsidencia compensatoria (transporte 'd'), de manera que enriquecen en  $O_3$  la masa de aire marina que al día siguiente vuelve a arrastrar la contaminación de la costa hacia el interior (transporte 'a2'). Además, a esas masas de aire marinas se les añaden las contribuciones de  $O_3$  y precursores regionales desde Marsella, Tarragona, Italia

y transporte marítimo (transporte 'e') que pueden ser más o menos relevantes, dependiendo de la situación meteorológica y la actividad antropogénica.

Al día siguiente (día 2), el intenso calentamiento del terreno debido a la fuerte radiación solar genera otra vez  $O_3$  en la cuenca y también a escala regional desde horas tempranas. La actividad convectiva asociada a este calentamiento hace incrementar la altura de la capa de mezcla y produce la fumigación ('f') desde los estratos de reserva ('b') y el fondo troposférico (en ocasiones enriquecido por intrusiones estratosféricas) ('g'). Este efecto es mayor en la Plana de Vic con respecto al AMB, donde el crecimiento de la capa de mezcla es menor (Soriano et al., 2001; Querol et al., 2017).

Esto da lugar a fuertes aumentos en las concentraciones de  $O_3$  con un máximo a las 12 h UTC ('II' en Figura 4.3), reflejando tanto la fumigación como la generación regional de  $O_3$ . Este mismo día, la brisa transporta otra vez las masas de aire desde el mar tierra adentro ('a2'), creando otra vez el hundimiento compensatorio de los estratos de reserva envejecidos (incluido el  $O_3$ ) y de masas de aire de la troposfera libre enriquecidas en  $O_3$  por aportes hemisféricos, regionales y/o intrusiones estratosféricas (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). Esta masa de aire arrastrada por las brisas diurnas, que contiene  $O_3$  recirculado y aportes externos ('a2'), alcanza la Plana de Vic entre las 13 y 15 h UTC, generando un segundo máximo de  $O_3$  ('III' en Figura 4.3) más pronunciado que el antecedente, generado por producción y fumigación ('II'). Este máximo se registra en el Prepirineo sobre las 16-18 h UTC.

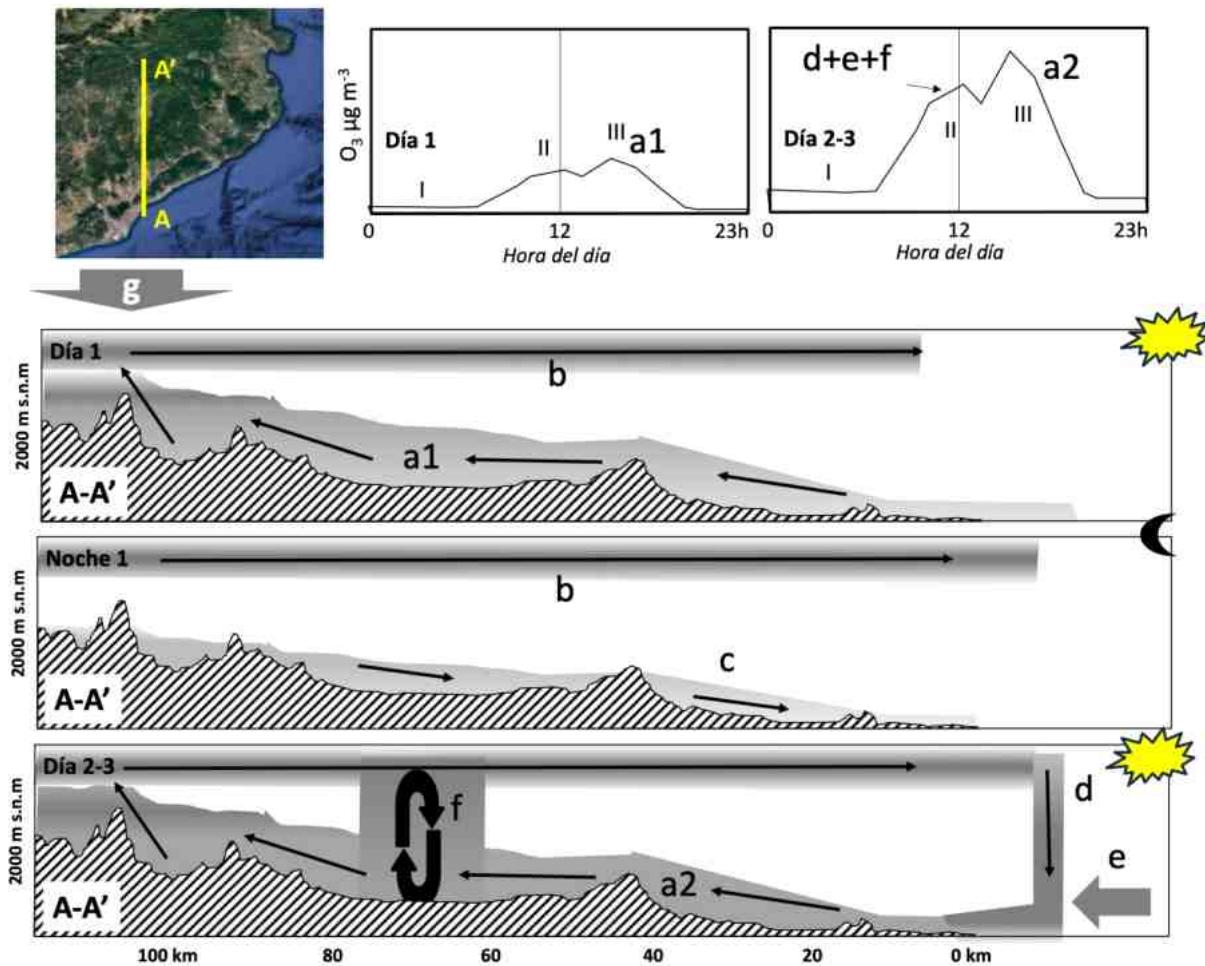
Si este escenario denominado como **episodios de acumulación**, al igual que en las cuencas del Guadalquivir, Madrid y de la costa de la Comunidad Valenciana, perdura varios días, el segundo pico diurno suele producir las superaciones del valor objetivo de protección a la salud humana, y del umbral de horario de información. La duración de estos episodios suele ser de entre 3 y 7 días, y finaliza con procesos denominados de **episodios de viento** de la cuenca, en donde las circulaciones de escala sinóptica, generalmente del oeste y noroeste limpian la atmósfera envejecida mediante el transporte de las masas contaminantes hacia el Mediterráneo y el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b). Cuando este viento cesa, pueden desarrollarse nuevos episodios de contaminación.

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

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

Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de  $O_3$  están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera (Vautard et al., 2007; Guerova et al., 2007; Querol et al., 2016; Guo et al., 2016). Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor agravan la severidad de los episodios de  $O_3$ , se debe realizar un esfuerzo para reducir las emisiones de precursores para disminuir su intensidad.

Massagué et al. (2019) determinaron un potencial máximo de disminución de  $O_3$ , mediante la aplicación de medidas de reducción de emisión de precursores a corto plazo, a escala de la cuenca, de  $49 \mu\text{g O}_3\cdot\text{m}^{-3}$  (alrededor de un 32 %) de las concentraciones diurnas promedio. Las medidas implementadas estructuralmente entre junio y julio (cuando se registran con mayor frecuencia los episodios), en lugar de episódicamente, podrían resultar en importantes disminuciones adicionales de  $O_3$  porque no solo se reduciría el  $O_3$  local proveniente del penacho del AMB, sino también el  $O_3$  recirculado y, por lo tanto, la intensidad de la fumigación de  $O_3$  en Plana de Vic. En consecuencia, es muy probable que, tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de NOx y COVs en el AMB den como resultado reducciones evidentes de  $O_3$  en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado asociada a las restricciones por el COVID-19 (Querol et al., 2021).

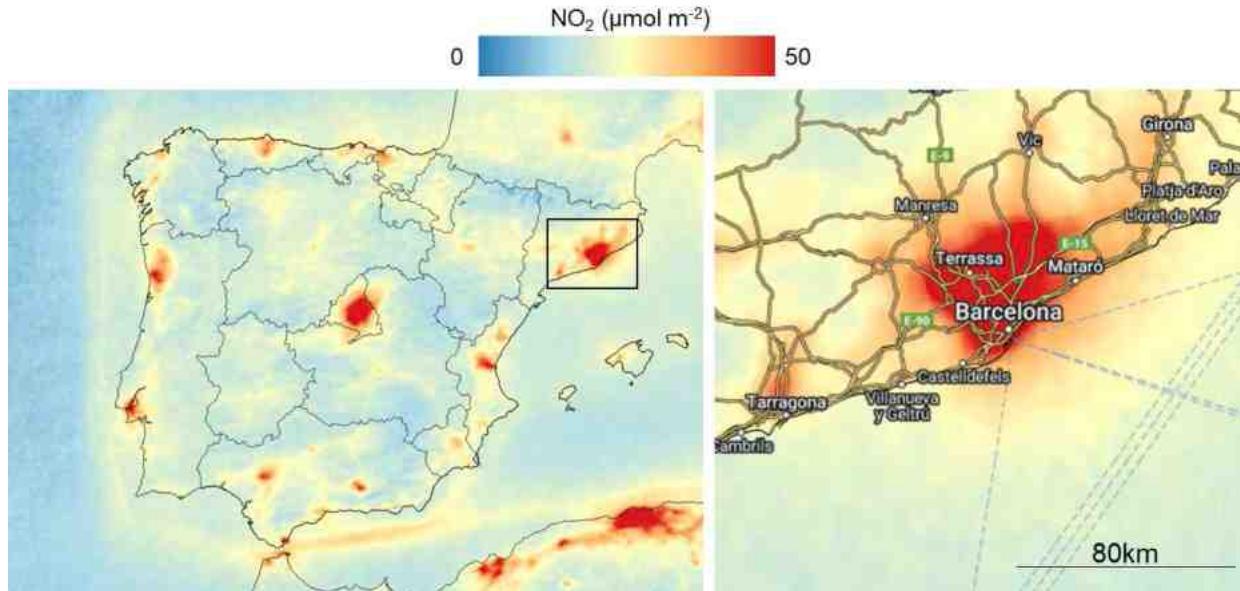


**Figura 4.3.** Modelo conceptual de generación de episodios estivales de  $O_3$  en la Cuenca de Barcelona-Vic. Superior izquierda: mapa que indica la línea de sección orográfica representada en el esquema inferior. Superior derecha: esquema de ciclos diarios de concentración de  $O_3$ . Ver definición de 'a' a 'g' y 'T' a 'III' en el texto.

En base a los resultados del análisis de las series temporales y las interpretaciones realizadas, concluimos que:

- En la Cuenca de Barcelona-Vic, considerando las estaciones situadas en la Plana de Vic, se registran los episodios más agudos de contaminación por  $O_3$ , con el mayor número de superaciones anuales por estación del umbral de información a la población de toda España, y uno de los más altos en cuanto a superación del umbral de protección a la salud.
- Los episodios más agudos se registran en episodios de acumulación de  $O_3$  en la Cuenca, en los que además de los aportes sucesivos de  $O_3$  y precursores desde la costa a Vic, se producen procesos de recirculación vertical de masas de aire e intensos procesos de fumigación desde estratos de reserva inyectados en altura, que acumulan y concentran el  $O_3$ . Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.
- Se han llegado a registrar superaciones del umbral de alerta de  $O_3$  en condiciones de acumulación, a las cuales se han añadido contribuciones de  $O_3$  y precursores importantes a nivel regional (Marsella, Tarragona, y tráfico marítimo), que son transportadas hacia la costa barcelonesa por circulaciones sinópticas y posteriormente arrastradas hacia el interior por las brisas marinas.
- Los episodios terminan con escenarios de viento con flujos generalmente de componente oeste y noroeste que limpian la atmósfera de la cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el Mediterráneo y el Norte de África (Gangoiti et al., 2006b).

- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de  $O_3$  a las concentraciones superficiales registradas en el área de estudio:
  - **Producción local** de  $O_3$  a partir de precursores emitidos en la Cuenca, con máximos a las 12h UTC.
  - **Transporte horizontal** de  $O_3$  en la masa de aire contaminada por el área metropolitana hacia el norte transportada y canalizada hacia los valles del Besòs-Congost, con máximos entre las 13 y 15h UTC en la Plana de Vic, y 16-18h UTC en el Prepirineo.
  - **Fumigación vertical** de  $O_3$  ubicado en altura desde estratos de reserva y de fondo troposférico, hasta la superficie. Esta fumigación es favorecida en la Plana de Vic, donde la altura de la capa de mezcla es más elevada. Este aporte tiene un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
  - **Recirculación vertical** de masas de aire ricas en  $O_3$  al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde la costa por las brisas diurnas, inyección vertical por interacción con la orografía prepirenaica; transporte de retorno en altura hacia el este y sureste por flujos dominantes de Oeste y Noroeste; hundimiento de estos estratos de reserva en el mar por subsidencia compensatoria; y arrastre hacia el interior de nuevo con las brisas diurnas del siguiente día.
  - **Aportes regionales** de  $O_3$  y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.
  - Aportes de un fondo elevado de  $O_3$  en la troposfera libre debido a **flujos hemisféricos** de gran escala.
  - Aportes de  $O_3$  a la troposfera libre por **intrusiones de masas de aire estratosféricas**.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que estas las múltiples posibles contribuciones de  $O_3$  se producen simultáneamente a lo largo del día y cada una de ellas contribuye a las concentraciones de  $O_3$  en superficie con diferentes proporciones, que pueden variar en gran medida en el tiempo y en el espacio dentro de la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de  $O_3$  más intensos, la contribución local y regional podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).
- Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de  $O_3$  están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de  $O_3$ , se debe realizar un esfuerzo para reducir las emisiones de precursores y así disminuir su intensidad.
- Tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de  $NO_x$  y COVs en el AMB y las comarcas del Vallés Oriental y Occidental, pueden dar lugar a reducciones evidentes de  $O_3$  en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio de 2020 y 2021, por la reducción de emisiones del tráfico rodado, puerto y aeropuerto (Querol et al., 2021).
- El mapa de  $NO_2$  en columna troposférica obtenido por mediciones satelitales TROPOMI-ESA muestra una gran área ( $> 3.000 \text{ km}^2$ ) con concentraciones elevadas de  $NO_2$  sobre esta cuenca (Figura 4.4). Estos elevados niveles de  $NO_2$ , combinados con las emisiones de un tráfico rodado y marítimo intensos, de varias centrales térmicas, aportes industriales de dos cementeras, una gran metalurgia, entre otras, contribuyen sin duda a los episodios agudos de  $O_3$  en esta cuenca.



**Figura 4.4.** Variabilidad espacial de niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, calculado en base a observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras. Mapa de qgis.com, etiquetas de Google.

- Los COVs de esta cuenca se caracterizan por una alta proporción de OCOVs producidos por la oxidación de HCOVs debido a los altos niveles de  $\text{O}_3$  existentes. Estos OCOVs, a su vez, tienen un potencial de formación de  $\text{O}_3$  superior a los HCOVs oxidados. Por tanto, los altos niveles de  $\text{O}_3$  y la oxidación de HCOVs retroalimenta la formación de nuevo  $\text{O}_3$ . Otro producto de esta oxidación es la formación de compuestos particulados orgánicos secundarios que incrementan regionalmente los niveles de PM2.5.
- Los principales COVs precursores (con mayor contribución al PMFO) de  $\text{O}_3$  en Barcelona–Vic según los resultados del capítulo 5 de este documento, son: propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p-xileno, heptanal, etilbenceno, butanal, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, nonanal y butano. Se sugiere actuar sobre sus emisiones para reducir preferencialmente sus concentraciones. Así mismo, la mayor contribución de aldehídos y ésteres, respecto a otras cuencas, puede deberse en parte a emisiones industriales primarias, además de la oxidación de COVs para generar aldehídos y cetonas.

#### 4.2.2. Dinámica de episodios en la ciudad de Barcelona

Se ha realizado también un estudio específico de los episodios de contaminación severos de  $\text{O}_3$  en la ciudad de Barcelona para conocer la fenomenología de los mismos. Las concentraciones de  $\text{O}_3$  en la ciudad de Barcelona no son particularmente altas en términos generales (Querol et al., 2016; Massagué et al., 2023). Esto se debe, en parte, a la destrucción química de  $\text{O}_3$  en entornos urbanos, causada por emisiones intensas de compuestos consumidores de  $\text{O}_3$  (Monks et al., 2015). Como resultado, las superaciones de los límites legales establecidos por la Directiva Europea son poco frecuentes. Sin embargo, desde al menos el año 2000, se detectaron superaciones del Umbral horario de Información ( $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en los veranos de 2015, 2018 y 2019 (Gencat, 2022). Estos episodios expusieron a una de las zonas más densamente pobladas del país a concentraciones excepcionalmente altas de  $\text{O}_3$ , lo que justifica una investigación detallada de estos eventos.

El objetivo de la investigación es el estudio en profundidad de los factores que desencadenaron dichos episodios, utilizando una combinación de herramientas como análisis de trayectorias (*backward* y *forward*), simulaciones de modelos fotoquímicos (CAMx) alimentados por modelos meteorológicos de mesoescala (WRF), datos de reanálisis meteorológicos y análisis-interpretación de datos experimentales de concentraciones y meteorología. Los resultados, publicados recientemente en

Massagué et al. (2024b), sugieren que los tres episodios fueron causados por una compleja combinación de factores, con las contribuciones de  $O_3$  en algunos casos estimadas, que incluyen:

- **Acumulación previa de  $O_3$  en las zonas costeras adyacentes a la ciudad.** Esta acumulación es parcialmente atribuible a procesos de recirculación vertical y acumulación habituales en la región (Querol et al., 2017) tal como se describe en la sección anterior, ocurridos en los días previos al episodio. Esta contribución se combina con el aporte regional de  $O_3$ , bien transportado por vientos persistentes del este en condiciones de Tramontana inhibida antes de los episodios de 2015 y 2019, o bien por la presencia de  $O_3$  en niveles medios de la troposfera a escala de me- so-escala, como se observó durante el episodio de 2018 (ver Torre-Pascual et al., 2023). Además, las temperaturas más altas de lo habitual durante los tres episodios (declaradas como olas de calor en los episodios de 2018 y 2019), podrían haber intensificado las concentraciones de  $O_3$  a través de varios mecanismos (Porter y Heald, 2019).
- **Efecto fin de semana.** Los tres episodios se registran en sábado (y/o domingo), lo que probablemente causa una disminución de la destrucción química de  $O_3$  por titración debido al habitual cambio en el patrón de emisiones contaminantes a la atmósfera durante el fin de semana con respecto a la semana laboral. Ello se traduce en un aporte de  $O_3$  estimado en  $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- **Presencia de condiciones de Tramontana durante el episodio.** Estas condiciones, descritas por Gangoiti et al. (2001), pueden inhibir o debilitar las habituales brisas veraniegas además de forzar la convergencia sobre la ciudad de masas de aire contaminado de diversas fuentes como se explicará en el siguiente factor, incluido el penacho metropolitano local. En todos los casos estas condiciones también inducen la movilización del  $O_3$ , previamente acumulado a lo largo del área costera (ver primer factor) hacia la ciudad.
- **Convergencia multirregional de masas aéreas contaminadas.** Este factor causa la convergencia en la ciudad masas de aire contaminadas que son originadas en al menos dos de las siguientes áreas fuente: (I) el sur de Francia o Europa continental, transportadas a través del Golfo de León (contribución estimada de  $+20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $O_3$ ), (II) el interior del Mediterráneo, incluyendo emisiones de tráfico marítimo ( $+30-35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y (III) regiones costeras del este de España como Tarragona, Castellón e incluso de la propia ciudad de Barcelona. ( $+25-30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

La combinación de los dos últimos factores mencionados implica una contribución de al menos  $45-65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $O_3$  proveniente de áreas externas que convergen en la ciudad. Estos aportes se suman al efecto fin de semana, que se estima en  $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y a los niveles de fondo, que ya han iniciado una acumulación durante los días anteriores a los episodios.

Algunos de los factores identificados en este estudio se han podido verificar mediante el análisis de mediciones de concentración de contaminantes en estaciones específicas de calidad del aire, así como a través de los resultados de modelización fotoquímica. Ejemplos de estos factores incluyen la posible acumulación de contaminantes debido a la recirculación de masas de aire en los días previos al episodio, y la proximidad a los fines de semana o días festivos, cuando los cambios en las emisiones pueden dar lugar al efecto de fin de semana. Además, con el fin de anticipar este tipo de episodios, se han analizado factores meteorológicos relacionados, como olas de calor o temperaturas inusualmente altas, el debilitamiento o inhibición de brisas, el estancamiento en altitudes altas y la presencia de vientos de Tramontana en la cuenca del Mediterráneo occidental.

Por ello, esta investigación no solo identifica los factores clave que parecen desencadenar este tipo de episodios, sino que también proporciona información relevante para predecir su posible aparición, lo que permitirá mejorar la capacidad de gestión anticipada.

### 4.3. Valle del Guadalquivir

En esta cuenca se registran habitualmente episodios de superación de los valores normativos de protección a la salud de  $O_3$  de la Directiva, evidenciando una contaminación de carácter crónico, espe-

cialmente en las zonas del interior, con hasta casi 60 superaciones del objetivo a largo plazo (Querol et al., 2016; Massagué et al., 2023). En la ciudad de Sevilla, el patrón de contaminación por  $O_3$  tiene un carácter más agudo, donde en el centro urbano se supera el umbral horario de información más de 2 veces al año de promedio (2015–2019). Sin embargo, en ambos casos, la frecuencia e intensidad de episodios de  $O_3$  es inferior a las de otras cuencas como la de Madrid, o la de Barcelona–Plana de Vic.

**En episodios en esta cuenca**, como indicaron In 't Veld et al. (2021), **aparecen habitualmente procesos de recirculación/acumulación, análogos a los reportados y descritos en detalle para otras cuencas atmosféricas, especialmente en la costa oriental Mediterránea** (Millán et al., 2002, 1997; Gangoiti et al., 2001). El modelo conceptual de la Figura 4.5 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de  $O_3$  durante episodios en el Guadalquivir para un periodo de acumulación de tres. Este modelo está basado en los resultados de las campañas realizadas para MITERD y Junta de Andalucía, que han sido recientemente publicados (in 't Veld et al., 2021; Massagué et al., 2021).

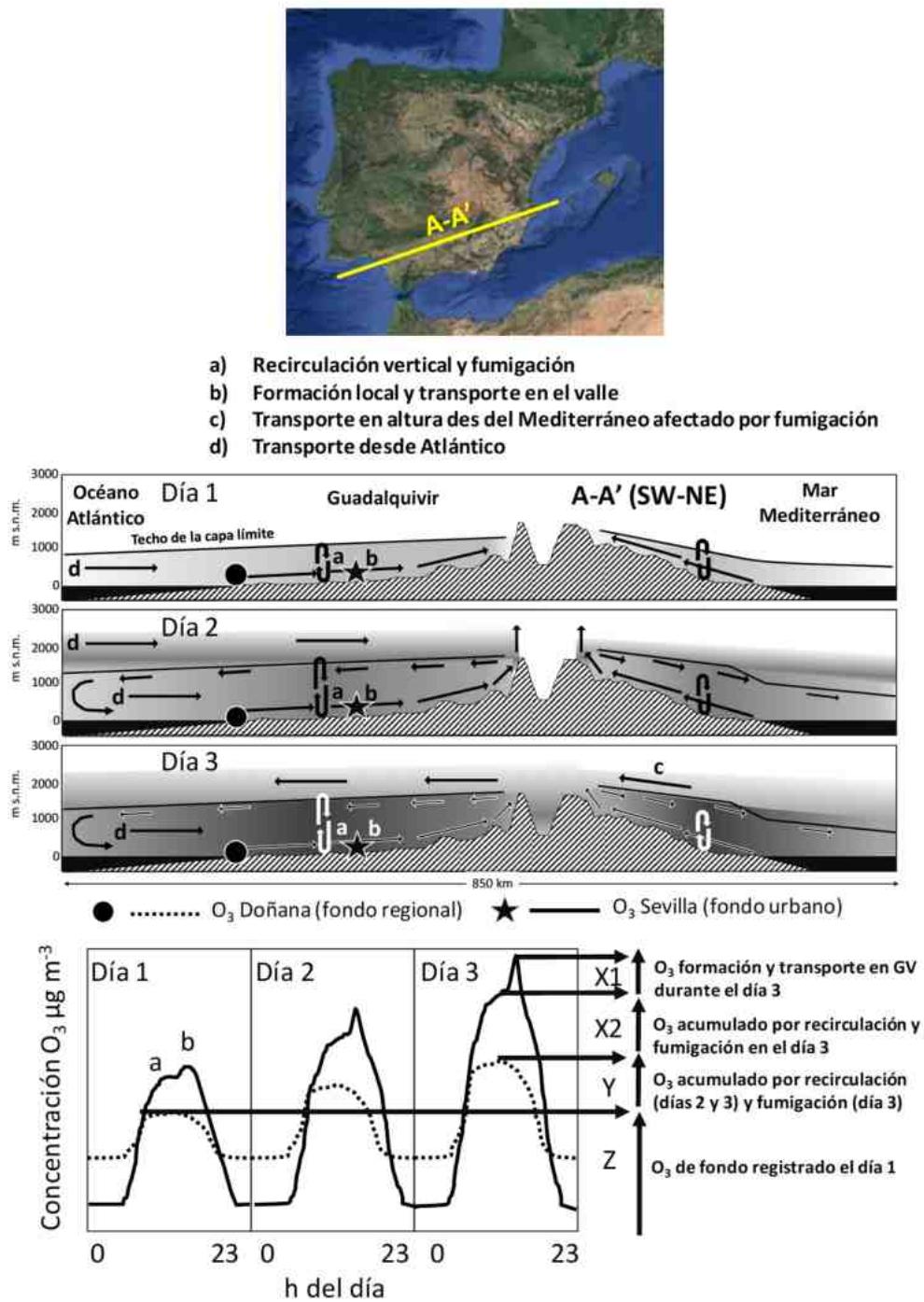
Los mayores niveles de  $O_3$  en la cuenca se suelen registrar en julio. En este mes, los forzamientos sinópticos están debilitados, a nivel sinóptico, por el anticiclón de las Azores y a nivel de meso-escala, por las bajas térmicas ibérica y saharianas. En estas circunstancias se desarrollan circulaciones de brisa y de valle que transportan los contaminantes provenientes de aportes de  $O_3$  de fondo atlántico y de la producción diurna de  $O_3$  a partir de precursores emitidos en la cuenca hacia el interior. Esto se produce en el inicio (día 1) de los episodios de  $O_3$ . La intersección de esta circulación de brisas con la orografía escarpada de las cabeceras de los valles genera chimeneas en la longitudinal de las crestas de las sierras más importantes, a través de las cuales se inyectan masas de aire en altura (1–3 km s.n.m). Cuando la capa de mezcla queda a una altura inferior que la topografía en la cabecera del Valle, las masas de aire superficiales que circulan hacia la cabecera quedan atrapadas por debajo del límite la capa de mezcla y se recirculan en altura en dirección hacia la costa y allí, descienden por subsidencia compensatoria, enriqueciendo en  $O_3$  las masas de aire marinas que el segundo día de episodio (día 2) acceden al Valle con el desarrollo de brisas. El  $O_3$  recirculado en altura durante el día 1, puede fumigar intensamente la superficie durante el día 2, especialmente en áreas interiores, donde la capa de mezcla puede alcanzar un gran desarrollo vertical. En el litoral, en cambio, los procesos de convección son menos intensos debido al enfriamiento de la brisa marítima.

Adicionalmente, coincidentes con esta fumigación o después de la misma, las masas de aire provenientes de la costa contaminadas por las emisiones urbanas e industriales de las áreas de Huelva y Sevilla pueden alcanzar las zonas interiores del Valle, aumentando la intensidad de estos episodios de  $O_3$ . Cuando estos ciclos se mantienen a lo largo de varios días, el  $O_3$  acumulado por la recirculación, fumigación y transporte de meso-escala en el mismo día, puede producir episodios agudos. Además de la acumulación por recirculación pueden producirse aportes en altura y superficie desde el Atlántico (hemisférico, fuentes de tráfico marítimo, costa portuguesa, residuos de aportes estratosféricos, etc.) y en altura desde el Mediterráneo, que por fumigación pueden afectar también los niveles de  $O_3$  en superficie.

Estos episodios terminan cuando la intensificación de determinados flujos sinópticos vetea las cuencas y transporta las masas de aire contaminadas hacia otras áreas (muy frecuentemente, el Norte de África, Gangoiti et al., 2006b).

En la Figura 4.5, la sección A–A' del mapa representa un corte orográfico a escala que ilustra los distintos aportes de  $O_3$ : a) recirculación vertical y fumigación b) transporte en superficie y formación local; c) transporte en altura desde el Mediterráneo, que puede afectar en superficie por fumigación; y d) transporte en altura y en superficie desde el Atlántico. El modelo asume la existencia de aportes hemisféricos, atlánticos y del Mediterráneo, destacando además la contribución relevante de los aportes del propio valle como resultado de la acumulación por procesos de recirculación vertical de masas de aire. El gráfico inferior esquematiza los ciclos diarios de  $O_3$  que se registrarían en una estación de fondo urbano en Sevilla y en una de fondo regional de Doñana en un episodio hipotético de tres días de duración en el que estos procesos tuvieran lugar en la cuenca. En el esquema, aparecen las distintas contribuciones generadas a escala local/regional y recirculadas/acumuladas en la misma área.

La componente 'Z' representa la contribución de los niveles de fondo de  $O_3$  en el estuario del Guadalquivir en el inicio de un episodio, la componente 'Y' es la parte de  $O_3$  acumulada como fondo regional en el interior del Valle a lo largo del episodio debido a la recirculación vertical de masas de aire de días anteriores, y 'X' (' $X_1$ ' + ' $X_2$ '), representa la contribución de  $O_3$  aportado local/regionalmente el mismo día. En esta componente, ' $X_2$ ' representa el aporte del mismo día por formación en superficie y por fumigación desde capas altas ('a', desde estratos de reserva o aportes del atlántico o Mediterráneo), mientras que ' $X_1$ ' representa la formación y el aporte por superficie mediante brisas u otras circulaciones de mesoscala ('b' en Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios en el Valle del Guadalquivir. Superior: mapa que indica la línea de sección orográfica representada en los cortes mostrados en la parte central de la figura. Inferior: esquema de ciclos de concentración de  $O_3$  diarios.

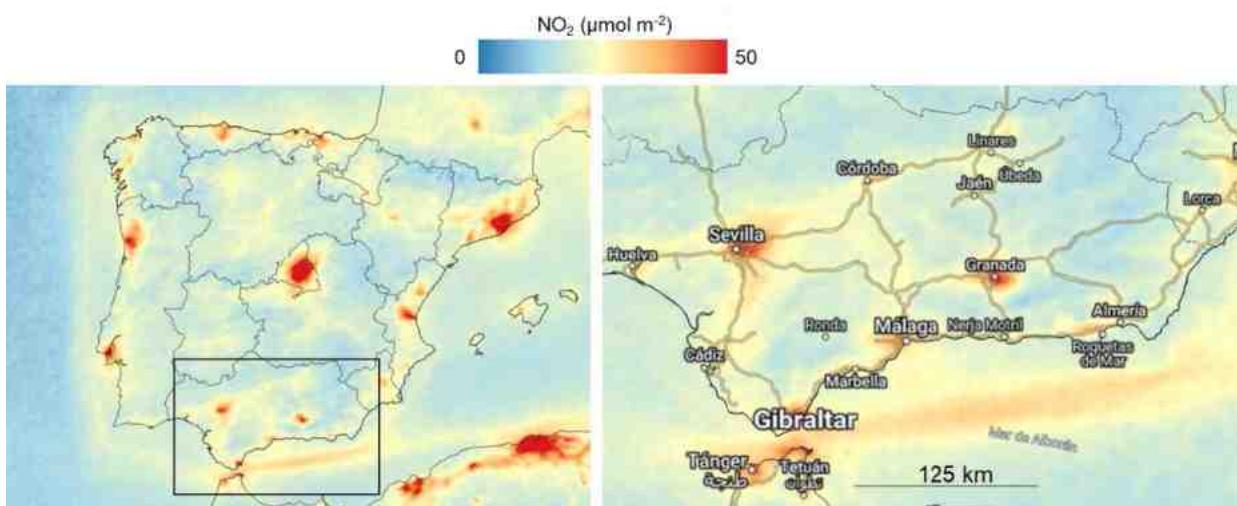
Consideramos que las medidas más efectivas para reducir el  $O_3$  son estructurales (permanentes, al menos durante la estación de  $O_3$ ). Sin embargo, la implementación de medidas de reducción de emisiones locales/regionales de precursores durante la ocurrencia de episodios podría ser efectiva, como sugieren los resultados de Pay et al. (2019) mediante simulaciones y Massagué et al. (2021) mediante análisis observacional. Estas serían aplicadas idealmente desde un día antes de su inicio, el cual podría ser anticipado por predicción meteorológica hasta su final”.

En Massagué et al. (2021), se han estimado las contribuciones de  $O_3$  durante episodios agudos ocurridos en Sevilla. Para ello, se analizaron 11 de los 19 episodios agudos ocurridos durante 2010—2018 en la ciudad para los que había disponibilidad de datos experimentales. En estos eventos hubo superaciones del umbral de información horario de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $O_3$  en Sevilla, junto con procesos de recirculación/acumulación a lo largo del Valle. Los resultados muestran que la aportación de  $O_3$  de fondo antes del inicio de los episodios representa un 53 % de la MDA8 promedio ( $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y por tanto  $83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Por otro lado, la contribución de  $O_3$  local/regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire comprende un 22 % de la MDA8 promedio ( $34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y la contribución diaria local/regional alcanza de media un 25 %, ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Esto implica una contribución máxima local/regional promedio del 47 % ( $74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del valor medio de las MDA8 ( $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), lo que representa el **potencial máximo** de reducción de  $O_3$  mediante la implementación de medidas de reducción de precursores en el caso de poder predecir las condiciones meteorológicas que provocan procesos de recirculación de masas de aire en la cuenca. En este escenario, dichas medidas tendrían que ser implementadas el día antes del inicio del episodio y hasta el final del mismo o, idealmente, durante el mes de julio o durante la temporada de  $O_3$ . Estos cálculos no han considerado las limitaciones relacionadas con la no linealidad del  $O_3$  con respecto la relación COVs/NO<sub>x</sub>, entre otras, pero estas contribuciones son compatibles con los resultados de Pay et al. (2019) para esta cuenca.

En base a los resultados del análisis de las series temporales y las interpretaciones realizadas, concluimos que:

- En el Valle del Guadalquivir se registran sistemáticamente episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $O_3$ , especialmente en zonas del interior. El umbral horario de información se supera ocasionalmente en Sevilla ciudad. Sin embargo, tanto la frecuencia como la intensidad de estos episodios es inferior a las registradas en Madrid, y Plana de Vic (Barcelona).
- La menor intensidad y frecuencia de los episodios en el Guadalquivir se debe probablemente a los niveles regionales de NO<sub>x</sub> inferiores y a las grandes dimensiones de la cuenca (150 km de valle en la zona SW y casi 400 km de cabecera a desembocadura), que favorecen la dilución del  $O_3$ .
- A las **altas contribuciones de  $O_3$  de fondo** (hemisférico, estratosférico, atlántico, europeo y de la costa mediterránea sur español) se superpone una importante **contribución local/regional procedente de episodios de acumulación por recirculación** vertical de masas de aire durante estos episodios.
- La formación de  $O_3$  a nivel de la cuenca aérea contribuye decisivamente a las superaciones de umbrales normativos, con una aportación de hasta casi el 50 % de los niveles promedio de  $O_3$  durante los episodios más agudos ocurridos en Sevilla.
- Los niveles de  $O_3$  más altos registrados en julio se deben probablemente a que, en este periodo más cálido, se favorecen los episodios de recirculación vertical de masas de aire y la fumigación por el crecimiento de la capa de mezcla, frente a los de viento (advección sinóptica).
- Como ya anticiparon estudios del CEAM (Diéguez et al., 2009), y han demostrado las medidas de COVs de la campaña de 2019 (capítulo 5), los alrededores de Sevilla pueden tener un régimen de generación de  $O_3$  más tendente a ser dominado por NOx (al contrario que la mayor parte de las ciudades) debido a los altos niveles de COVs derivados de focos industriales regionales cercanos. Los niveles de COVs registrados en campañas de dosimetría pasiva son muy elevados comparados con otras zonas estudiadas, incluso con otras en las que existen complejos petroquímicos, como Castellón o Porto 2020. En 2021, los niveles de COVs en el Guadalquivir, especialmente entre Monturque y Huelva, se redujeron a un 38 % de los registrados en 2019, alcanzando valores comparables a los registrados en Barcelona–Vic, Madrid y Castellón en 2021.

- Dentro de la cuenca, los niveles de  $\text{NO}_2$  regional estivales (TROPOMI-ESA) son claramente superiores en Sevilla (Figura 4.6), pero muy inferiores a los observados en Madrid y Barcelona, tanto en intensidad como en extensión de las áreas afectadas. Además, se observan niveles relativamente altos en todo el Valle del Guadalquivir, incluso en zonas rurales.
- Se sugiere aplicar medidas de reducción de los COVs con potencialmente alta capacidad de generación de  $\text{O}_3$  en el Valle del Guadalquivir que, según lo expuesto en el capítulo 5 son: Eteno, etanol, propeno, o,m,p-xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4-trimetilbenceno, etiltolueno, butano y biacetil. Además, la hexanona muestra elevados niveles en el área de Jaén. Teniendo en cuenta que este compuesto tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, podría estar relacionado con las plantas orujeras.
- Las mediciones de BC, PM y  $\text{O}_3$  aerotransportadas realizadas en julio de 2019 mostraron la relevancia de la quema de biomasa agrícola en el Valle para la generación de  $\text{O}_3$ , tanto por los COVs como por los NOx emitidos (in 't Veld et al., 2021). Se recomienda prohibir estas quemas para mitigar su impacto.



**Figura 4.6.** Variabilidad espacial de niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, calculado en base a observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras. Mapa de qgis.com, etiquetas de Google.

## 4.4. Puertollano

Un número reducido de estaciones de calidad del aire de solo tres cuencas aéreas españolas registran al año más de 3 días con superación del umbral de información, alguna de las cuales suele superar dicho umbral múltiples veces durante el día. Dichas cuencas aéreas y estaciones son: norte de Barcelona (Tona, tipo fondo regional,  $> 8$  días), Puertollano (Campo de Fútbol, 8 días) y Madrid (El Atazar, tipo fondo regional  $\sim 5$  días). Cuando se considera el número absoluto de superaciones horarias del umbral de información, las estaciones del norte de Barcelona destacan con respecto a las otras dos cuencas, con hasta 18 superaciones al año (Tona) en comparación con las 10 y 9 de El Atazar y Puertollano, respectivamente. Ello se debe a que, considerando todo el periodo 2008-2019, los eventos de superación del umbral de información en Puertollano son generalmente cortos. La mayoría (80 %) solo duran una hora, un 14 % duran 2 horas y, solo ocasionalmente (3-4 %), alcanzan las 3 o 4 horas de duración. En las otras dos cuencas, especialmente en la estación de Tona, los episodios de mayor duración son habituales ya que más de la mitad duran entre 2 y 3 horas, y se han llegado a dar episodios de hasta 6 horas seguidas con concentraciones de  $\text{O}_3$  mayores al umbral de información.

Otra diferencia en la fenomenología de los episodios extremos en Puertollano y los ocurridos en Madrid o el eje Vic-Barcelona es la estacionalidad de estos. En El Atazar y Tona, casi la totalidad de superaciones se dan en los meses de verano (junio a agosto; 95-97 % de las ocasiones), siguiendo el

misma patrón que la mayor parte de estaciones españolas cuando registran niveles altos de  $O_3$  (Querol et al., 2016; Gaudel et al., 2018). En esta época de verano coinciden circunstancias como: (I) las condiciones óptimas para la formación de  $O_3$ , (II) la mayor frecuencia e intensidad de brisas de mar y montaña que pueden transportar precursores de  $O_3$  a sotavento de grandes focos de emisión y/o  $O_3$ , y (III) la mayor frecuencia e intensidad de procesos convectivos y de recirculación/acumulación de contaminantes, entre otros factores (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Castell et al., 2008; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018).

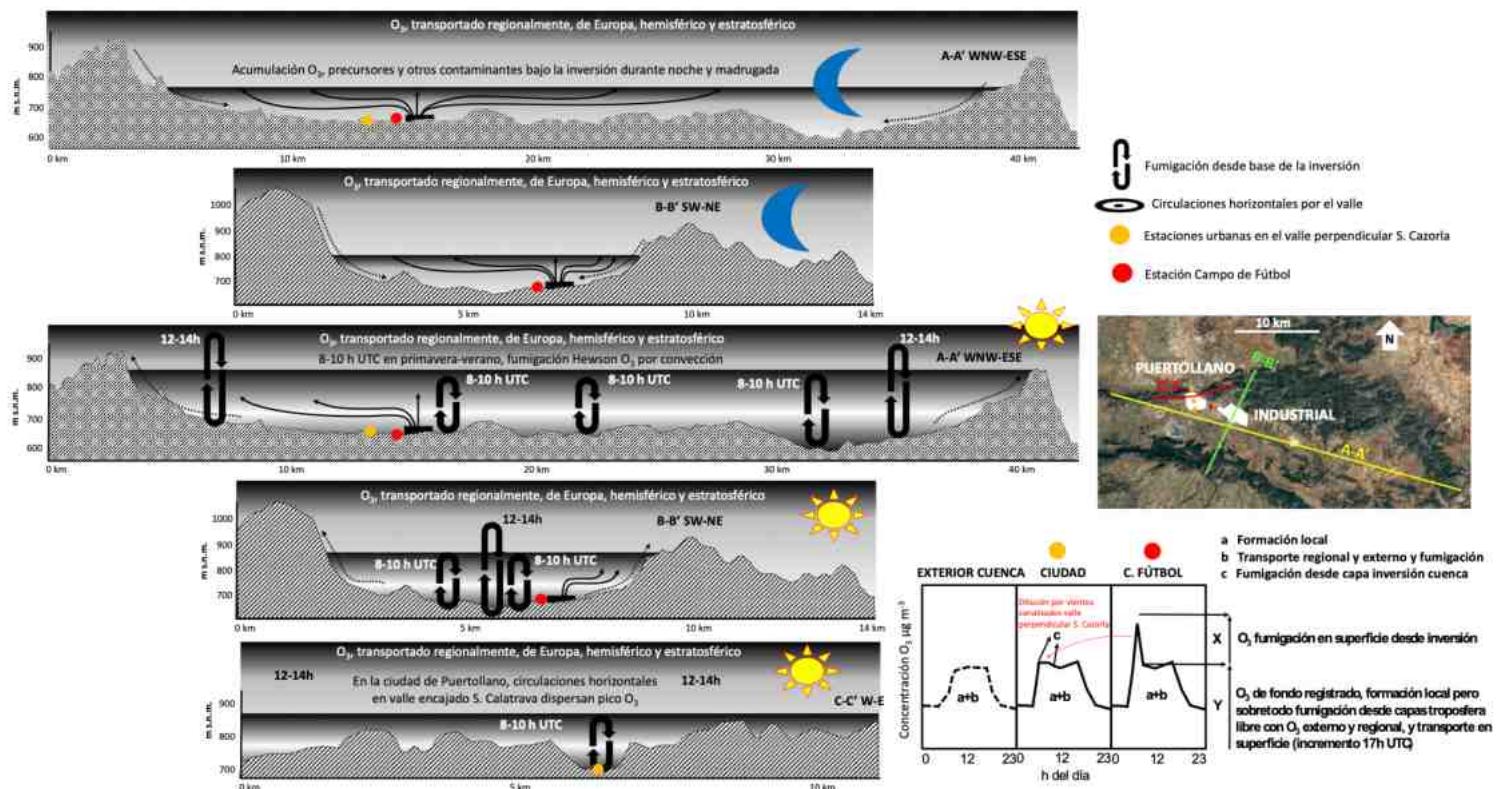
En cambio, en Puertollano, las superaciones se dan durante todo el año, incluyendo los meses de invierno. De esta manera, en la estación de Campo de Fútbol, en verano solo se dan una cuarta parte de los días de superación del umbral de información (en Tona y El Atazar > 95 %), y durante el resto de los meses, dicha proporción varía entre el 4 y el 10 %, excepto en octubre, donde se observa un marcado máximo (22 %), muy por encima del resto de meses del año. Este máximo en octubre está gobernado por años en los cuales la mayor parte de dichas superaciones se han dado en este mes, como por ejemplo 2009, 2011, 2014, 2017 y 2019, todos con más de 4 días con concentraciones horarias superiores al umbral de información.

A lo largo de 2008–2019, se han dado también 25 superaciones del umbral de alerta y casi la mitad de estas han ocurrido también en octubre. Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con todavía relativamente intensa radiación solar que generaría el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo *Hewson* desde la inversión térmica, pero retrasados en el día, pues para romper dicha inversión por convección, son necesarias más horas con alta radiación que en los meses de verano. Así, los picos de  $O_3$  no se registran a medio día o por la tarde, como en el resto de las cuencas, sino en horas de comienzo de desarrollo convectivo por calentamiento solar en la superficie que rompen la inversión térmica y fumigan el  $O_3$  acumulado (8h UTC en verano, 10h UTC en primavera y otoño y 12–13h UTC en invierno). Es importante destacar que en el periodo 2002–julio de 2008, Diéguez et al. (2009b), observaron en Campo de Fútbol un patrón de superaciones del umbral de información diferente al indicado aquí, en el que las superaciones del UI se daban en mayor número en verano, con lo cual se denota un claro cambio de frecuencia estacional, cuyas causas desconocemos y sería necesario investigar.

El modelo conceptual de la Figura 4.7 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de  $O_3$  durante los episodios de  $O_3$  en Puertollano. Esta cuenca viene delimitada al sur y norte por dos sierras que se disponen Este-Oeste (E-W) que alcanzan los 1000 m s. n. m. en esta zona, mientras que las fuentes de emisión de precursores se ubican en el valle entre ambas a 650–700 m s. n. m. (Figura 4.7). Hacia el este y el oeste el valle va incrementando altura hasta los 900 m s. n. m. (Figura 4.7). Además, la ciudad de Puertollano (700 m s. n. m.) se ubica en un valle Norte-Sur (N-S) que corta la Sierra de Calatrava y se ve afectada por flujos longitudinales y transversales que ayudan a dispersar los contaminantes. Sin embargo, el sector este de la Cuenca, donde se ubican la estación de Campo de Fútbol y las instalaciones industriales, está mucho menos afectado por estas circulaciones y más afectado por episodios de estancamiento potentes.

En ambos sectores de la cuenca (centro-valle, y Este), por la noche se produce un consumo de  $O_3$  en superficie por deposición y ozonólisis que reduce marcadamente los niveles de  $O_3$  (Figura 4.7). Las emisiones de precursores de  $O_3$ , en gran parte industriales, quedan confinadas en una cuenca muy cerrada, en donde se desarrollan frecuentemente inversiones térmicas que impiden la dispersión de los contaminantes, que se acumulan en la base de las mismas (Figura 4.7). Allí se genera y acumula  $O_3$  a primeras horas del día, formando estratos con altos niveles de  $O_3$  y otros contaminantes ( $SO_2$ ,  $NO_2$ , CO, entre otros). Cuando la radiación solar es suficientemente intensa para producir celdas de convección que rompan la inversión térmica, se producen fumigaciones de tipo *Hewson* (Millán 2009; Diéguez et al., 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014) desde la base de la inversión, con impactos en superficie muy cortos (generalmente 1 h) pero muy intensos (Figura 4.7). Esta fumigación se produce a diferentes horas a lo largo del año, sobre 8h UTC en verano (con mayor intensidad de la radiación) y a las 12–13h UTC, en meses fríos, donde se necesita más tiempo para generar estas condiciones de rotura de la inversión y fumigación (Figura 4.7).

En la ciudad, debido a la mayor dispersión horizontal asociada al valle, estos picos no se dan o se dan con una intensidad muy inferior a la zona este (Campo de Fútbol). En verano, el calentamiento progresivo hace crecer la capa de mezcla muy marcada y rápidamente hasta varios kilómetros de espesor. Este crecimiento de la capa de mezcla, por un lado, diluye sus contaminantes (incluido el  $O_3$ ) terminando con los episodios agudos de  $O_3$ , pero, por otro lado, alcanza masas atmosféricas más altas que transportan  $O_3$  desde otras cuencas de Iberia, de Europa, o hemisférico y estratosférico. Este segundo flujo de  $O_3$  desde capas altas y la generación de  $O_3$  del mismo día genera una meseta de altas concentraciones a partir de las 9h UTC en verano, hasta las 17 h UTC (Figura 4.7). Se observa también en este periodo entre 9-17h UTC en verano un ligero incremento con picos tardíos (17 h, Figura 4.7) que indican que además del flujo vertical hay un transporte en superficie de  $O_3$  por masas de aire externas a la cuenca.



**Figura 4.7.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios agudos en Puertollano. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en el mapa. A-A' longitudinal a lo largo del Valle de Ojalén, B-B' perpendicular a la Sierra de Calatrava, y C-C' en un corte del núcleo urbano.

En base a los resultados del análisis de las series temporales y las interpretaciones realizadas, concluimos que:

- En Puertollano, la contaminación por  $O_3$  está fuertemente influenciada por las emisiones del área petroquímica. Esta tiene un carácter agudo, ya que no se registran superaciones de los valores objetivo ni objetivo a largo plazo de la Directiva, pero sí se registran habitualmente superaciones del umbral horario de información y, ocasionalmente, del de alerta.
- Al contrario de otras zonas con problemas de  $O_3$  en España, los máximos no se restringen a primavera y verano, sino que se producen superaciones de los umbrales horarios durante todo el año, especialmente en el mes de octubre.
- Las superaciones se producen en un ámbito geográfico muy limitado, se registran especialmente en una estación (Campo de Fútbol) y exhiben un fuerte gradiente decreciente en estaciones situadas a pocos kilómetros.

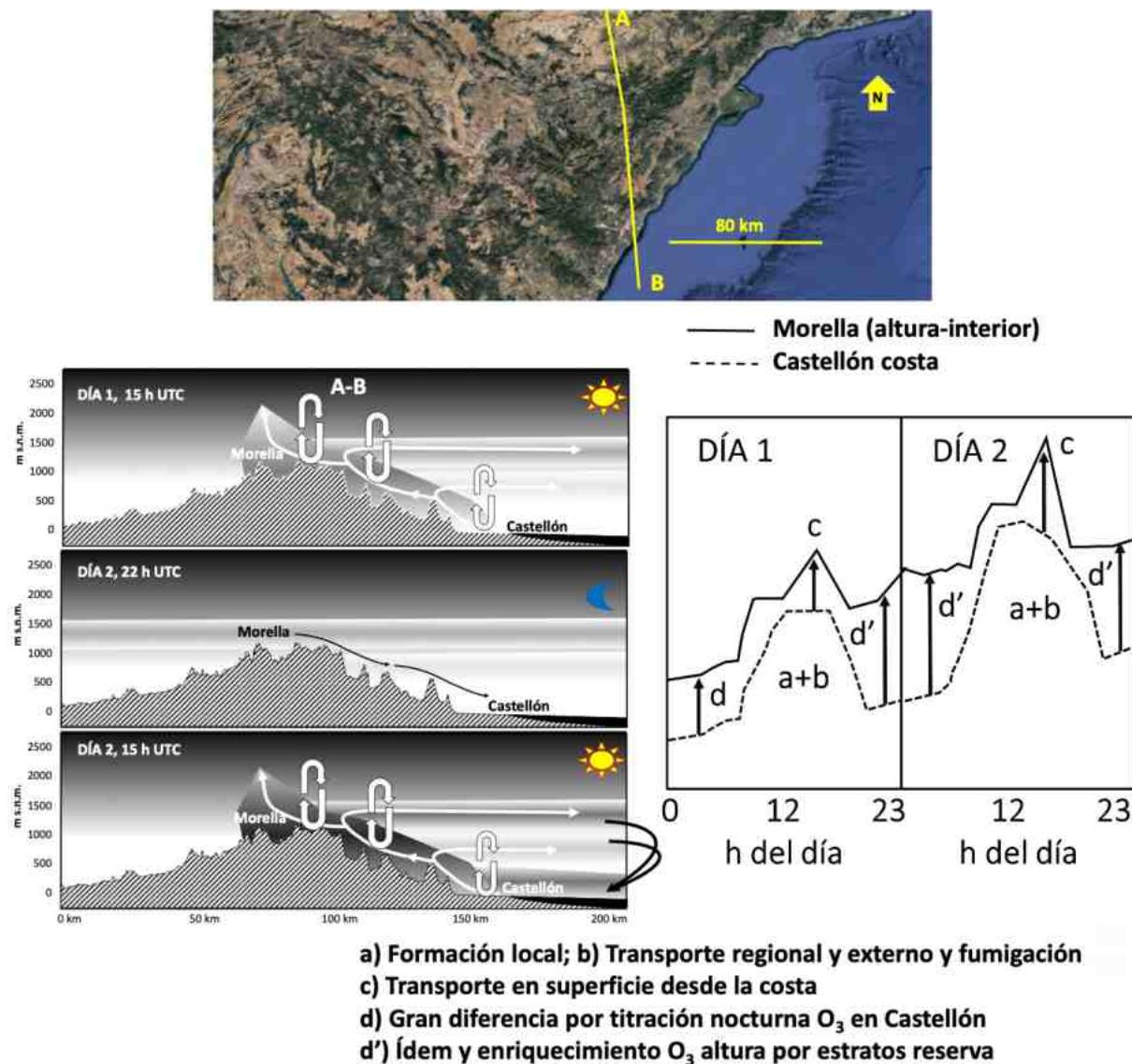
- La fenomenología de episodios está asociada a la acumulación de  $O_3$  en la base de la inversión térmica marcada formada con frecuencia en la cuenca, y posterior fumigación en superficie desde estos estratos cuando la radiación solar calienta la superficie y genera el crecimiento convectivo de la capa de mezcla. Estos procesos convectivos son los causantes de la fumigación y generan los episodios de  $O_3$  de corta duración a las 8-9 h (UTC) de la mañana en verano, 10-11 h en primavera y otoño y 12-13 h en invierno, dependiendo de la radiación solar necesaria para romper la inversión en cada época del año.
- El origen de los episodios de  $O_3$  agudos tienen causas básicamente locales (industria local), y que de no producirse estos, los niveles de  $O_3$  no superarían los umbrales horarios de la legislación. Esto se puede inferir a partir de (I) la existencia de una diferencia marcada entre el número de superaciones registradas en la estación del Campo de Fútbol, encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión, frente a las registradas en las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, (II) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica.

## 4.5. Cuencas de Levante

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

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

En la Figura 4.8 se presenta el modelo conceptual asociado a los episodios de  $O_3$  en el levante marcados por el desarrollo de flujos meso-escalares. Estos flujos contribuyen al confinamiento de la masa aérea en varios aspectos: (I) por una parte tienen un alcance espacial limitado, por lo que el proceso de transporte y dispersión de los contaminantes se ve constreñido en la franja costera, penetrando hacia el interior aprovechando la orografía del terreno (Figura 4.8); (II) en parte las propias cadenas montañosas prelitorales actúan como líneas de convergencia que favorecen las ascendencias del frente de brisa, con la consiguiente inyección de las emisiones costeras hacia niveles altos, donde se organizan los flujos de retorno hacia la costa. Así, los contaminantes, retornan hacia las zonas de partida, mientras sigue su proceso de transformación generando estratos elevados (Salvador et al., 1999; Gangoiti et al., 2001) (Figura 4.8).



**Figura 4.8.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O<sub>3</sub> durante los episodios agudos en Castellón-Interior. Superior: mapa que indica la línea de sección orográfica representada en los cortes mostrados en la parte inferior izquierda de la figura. Inferior derecha: esquema de ciclos de concentración de O<sub>3</sub> diarios.

Esta incorporación del material superficial se produce a alturas variables, de acuerdo con el desarrollo de las celdas de brisa, que se van intensificando con el calentamiento diurno, alcanzando progresivamente una mayor extensión horizontal y alcance vertical.

El sistema circulatorio que se alimenta durante las horas diurnas bajo el fuerte calentamiento solar del terreno invierte el sentido del flujo durante la noche, mucho más débil, dejando niveles enriquecidos de foto-oxidantes en estratos a diferentes alturas que han regresado hacia el mar con los flujos de retorno. Los derrames nocturnos en superficie intensifican la deposición del O<sub>3</sub>, dando lugar a los habituales mínimos nocturnos de los registros (Millán et al., 2000). Los estratos de reserva en altura, enriquecidos durante las jornadas previas, pueden fumigarse hacia la superficie con el inicio del calentamiento matinal, y el subsecuente desarrollo de la capa de mezcla, generando un fuerte incremento de las concentraciones con la onda diurna, a la vez que aportan una atmósfera rica en productos intermedios de reacción (envejecida) que estimulará la transformación de las nuevas emisiones frescas de precursores durante la incipiente fase diurna (Millán et al., 2000; Gangoiti et al., 2001) (Figura 4.8).

El esquema anterior que determina un confinamiento dinámico de las emisiones producidas en una masa aérea que se dispersan bajo circulaciones locales/regionales de brisa se ve frecuentemente

favorecido en estas latitudes por un escenario meteorológico persistente durante el periodo estival. Este escenario está caracterizado por las altas presiones atlánticas que se extienden hacia el territorio peninsular y cuenca mediterránea occidental. Esta situación, proporciona un entorno propicio para la acumulación de  $O_3$  en las capas superficiales en tanto que favorece la insolación, estimulando las reacciones fotoquímicas. También se acompañan frecuentemente de vientos generales muy flojos (gradientes de presión muy débiles) permitiendo el desarrollo de vientos locales, que dominan el movimiento atmosférico en superficie. Además, la convergencia costera, ocasionalmente organizada a escala peninsular como una baja térmica, alimenta la formación de estratos en altura con los productos de reacción inyectados desde los niveles inferiores, que retornan hacia el mar a la vez que se hunden con la subsidencia general. Esto último limita el desarrollo de la capa de mezcla superficial, frecuentemente constreñida por varias inversiones superiores, a la vez que posibilita la reentrada de una masa ya envejecida con los procesos de fumigación vertical y a través de la componente marítima de la mañana siguiente (Gangoiti et al., 2001).

El hundimiento atmosférico sobre la costa/mar en repuesta a las ascendencias a lo largo del propio frente de brisa de las celdas costeras, potencialmente organizadas en un sistema circulatorio de mayor escala (baja ibérica), intensifica la subsidencia sobre el mar más frío, limitando la capacidad de dilución vertical de las emisiones superficiales, contribuyendo al mencionado confinamiento dinámico de la masa de aire, que se va enriqueciendo progresivamente con los productos de transformación fotoquímica ( $O_3$ ), mientras se mantienen condiciones de escasa renovación general. Al mismo tiempo, este hundimiento va intensificando una estructura de inversiones en altura, muy estables, correspondientes a los diferentes retornos inyectados por las células costeras que van alcanzando desarrollos crecientes a lo largo del día, que mantienen niveles elevados de contaminantes fotoquímicos. Los procesos de fumigación durante el día de los estratos enriquecidos en altura pueden poner en superficie niveles elevados de  $O_3$  procedentes de los mecanismos de recirculación mencionados o bien aportados por el transporte en niveles altos desde otras zonas (p.ej. desde el interior mesetario con la circulación general de poniente), favorecidos por la confinación de los estratos y su descenso en el proceso general de subsidencia reforzada durante el periodo diurno (Gangoiti et al., 2001).

Las condiciones nocturnas invierten el gradiente térmico, con el mar ahora relativamente frío, actuando como zona de convergencia de la componente terrenal costera, menos intensa que la diurna. En ausencia de forzamientos a gran escala, el efecto de bloqueo térmico limita la penetración del penacho litoral mar adentro, con la consiguiente acumulación de la masa recirculada sobre una franja costera no muy extensa. Al mismo tiempo, la convergencia sobre el mar induce una circulación antihoraria que favorece un desplazamiento general de los contaminantes hacia el sur, posibilitando el aporte superficial de  $O_3$  y otros productos intermedios de transformación originados en otras zonas.

La retirada estival del frente polar hacia latitudes septentrionales, con el refuerzo de las altas presiones atlánticas, favorece situaciones de poco gradiente general sobre la vertiente mediterránea que estimulan el desarrollo de brisas locales, persistentes frecuentemente durante varios días (típicamente semanal) alimentando el escenario de acumulación fotoquímica descrito. La dinámica se rompe con la irrupción de alguna situación sinóptica de vientos intensos que renuevan la masa aérea, limpiando la baja atmósfera de contaminantes poniendo fin a los eventos de altos niveles de  $O_3$  (Gangoiti et al., 2006b).

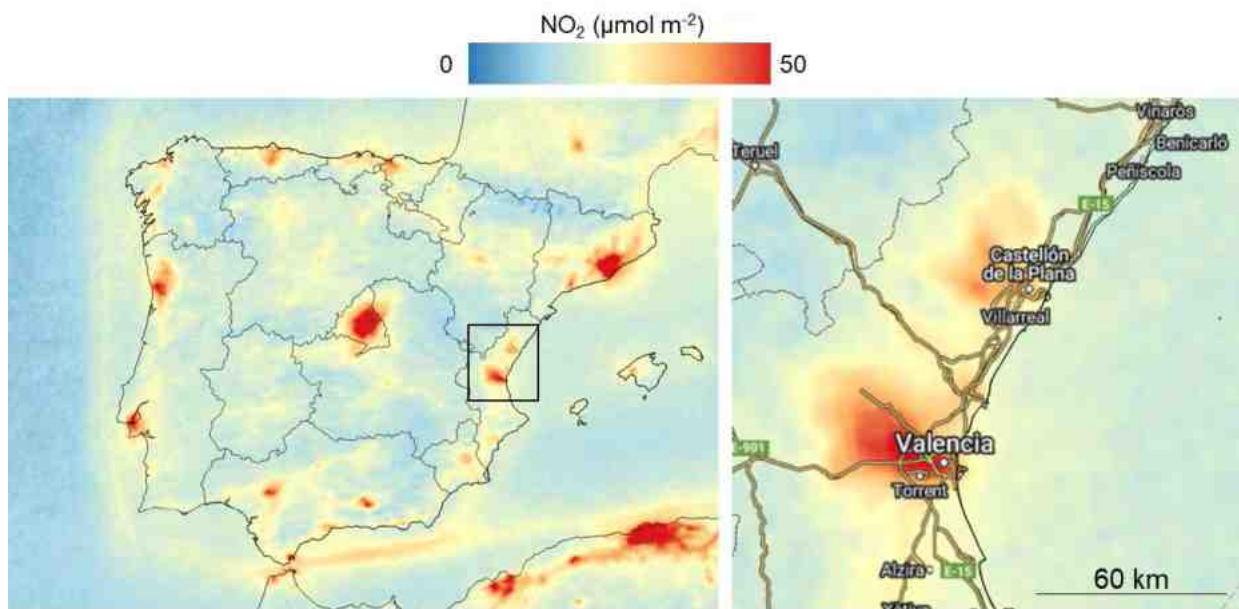
Estacionalmente la mayor frecuencia de episodios de elevada contaminación (en términos de superaciones del valor objetivo de protección a la salud) no se producen en los meses más centrales del verano (julio, agosto), sino preferentemente en junio. En términos del modelo descrito se justificaría por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

Los episodios agudos de contaminación fotoquímica documentados (en términos de superaciones del umbral de información a la población) son poco frecuentes, muy locales y de corta duración, lo que sugiere condiciones muy particulares y poco generalizables ligadas a la dinámica descrita (en

muchos casos, interpretable en términos de un estrato enriquecido que alcanza el emplazamiento en cuestión).

La Figura 4.9 muestra los niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica (TROPOMI), donde se observa claramente cómo las emisiones costeras de  $\text{NO}_x$  enriquecen marcadamente el interior con  $\text{NO}_2$  de fondo regional, a través del transporte atmosférico activado por las brisas marítimas.

Además, según los resultados del capítulo 5 de este documento, las campañas de 2020 y 2021 de medidas de COVs en Castellón e Interior y el inventario de emisiones de la Comunidad Valenciana muestran que los COVs que más aportan al PMFO (para las cuales se propone aplicar medidas de reducción) son: Tolueno, o,m,p-xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, butanal, heptanal, estireno, butano, 1,2,4-trimetilbenceno, ciclopentano y metil-isobutil-cetona.



**Figura 4.9.** Variabilidad espacial de niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, calculado en base a observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras. Mapa de qgis.com, etiquetas de Google.

## 4.6. Castilla y León

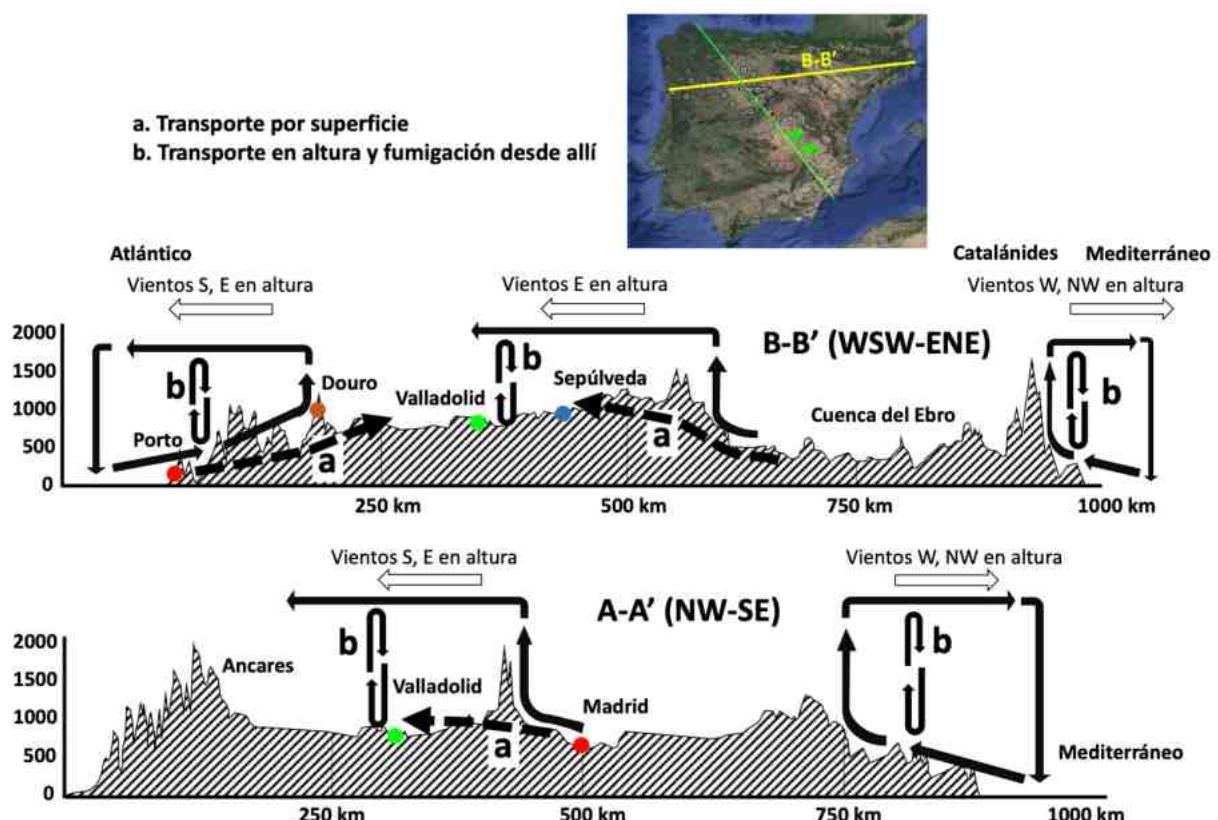
En esta cuenca atmosférica se registran episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $\text{O}_3$ , pero con una frecuencia e intensidad muy inferiores a las cuencas de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras. Las mayores concentraciones se registran en estaciones del sur de la cuenca. En esta cuenca, además de las contribuciones de  $\text{O}_3$  formado localmente y de las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes. Destacan las contribuciones desde la Cuenca de Madrid por Segovia-Ávila, y, en menor medida, desde la región de Oporto por el norte de Portugal, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:

- Las altas concentraciones mostradas en diagramas polares de  $\text{O}_3$  (rosas de vientos con concentración de  $\text{O}_3$ , que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
- La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de  $\text{O}_3$  o de los episodios de contaminación más intensos.

- Los picos retardados en tiempo dentro del día, que indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de  $O_3$  entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

El modelo conceptual de la Figura 4.10 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de  $O_3$  durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior, así como los distintos aportes de  $O_3$ , siendo 'a': transporte por superficie y 'b': transporte en altura y posterior fumigación.

La literatura científica relevante respecto a los episodios de  $O_3$  en España, muestra la gran importancia que tiene la inyección en altura (varios kilómetros) de masas de aire cargadas en  $O_3$  y precursores en las crestas de las cordilleras, y subsidencia en la parte anterior a la inyección para compensar el volumen de aire de masa ascendente. Una vez transportadas a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del oeste y noroeste recirculan hacia el Mediterráneo las masas inyectadas, donde posteriormente se hunden y se suman a la entrada de la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2002 y Gangoiti et al., 2001). En el caso de los aportes del penacho de Madrid, este aporte es también posible por el efecto de brisa de ladera de la Sierra de Guadarrama, que tira del penacho y lo inyecta en altura, y cuando los vientos dominantes a la altura de la inyección (2000-2500 m s. n. m.) son de dirección sur o sureste favorecen el transporte en capas altas de esas masas de aire enriquecidas en  $O_3$  sobre Castilla y León. El  $O_3$  en estas capas elevadas impacta en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local) (proceso 'b' en Figura 4.10 al norte de Madrid). Además, hay indicios claros de aportes por superficie (proceso 'a'). La misma situación podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie.



**Figura 4.10.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior. Los procesos 'a' representan los distintos aportes de transporte por superficie y los 'b' representan los procesos de aporte por fumigación de  $O_3$  en superficie proveniente de masas de aire en altura enriquecidas con  $O_3$ .

La importancia y la fenomenología de los aportes de  $O_3$  desde la cuenca de Madrid fueron ya descritas por un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR cómo se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada cuenca, que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia.

En el caso de los accidentes orográficos que separan Castilla y León de Portugal, esta inyección se produce con masas de aire atlántico cargadas en  $O_3$  y precursores desde Oporto, pero a la altura donde se inyectan, la dirección del viento en altura suele ser Sur, Sureste y Este durante estos episodios, por lo que las masas de aire ricas en  $O_3$  se transportan hacia el Atlántico y, difícilmente pueden cubrir en altura a Castilla y León para que sean fumigadas. Por tanto, de existir aporte desde esta región, se produce con mucha probabilidad solo por superficie en determinados episodios en donde la brisa marina atlántica, las brisas de ladera, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y probablemente bajas velocidades de viento a 1000–1500 m s. n. m. posibilitan el paso de masas de aire en superficie desde Portugal.

Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no se dispone de perfiles verticales de  $O_3$  ni meteorológicos sobre Castilla y León que las pudieran ratificar o descartar. En base a los resultados del análisis de las series temporales y las interpretaciones realizadas, concluimos que:

- Castilla y León registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de  $O_3$ , pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.
- La formación de  $O_3$  a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs y NOx.
- Aparte de unas posibles considerables contribuciones de  $O_3$  de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de  $O_3$  desde la Cuenca de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, pueden ser importantes cuando los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Porto al Oeste, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) por el Noreste.
- Los registros de  $O_3$  superiores en julio se deben probablemente a que en este periodo más cálido se favorecen más las inyecciones verticales de masas de aire desde otras cuencas y de fumigación por crecimiento de la capa de mezcla frente a los de viento (advección sinóptica).
- Los niveles de  $NO_2$  en columna troposférica (TROPOMI-ESA) en Castilla y León son sensiblemente inferiores a los de las cuencas anteriores (Figura 4.11).
- Para la reducción de la frecuencia e intensidad de episodios de contaminación por  $O_3$  el margen de mejora mediante actuaciones ambientales sobre precursores en el interior de Castilla y León es menor que en otras cuencas descritas anteriormente. Aun así, se sugiere aplicar medidas de reducción de NOx y de los COVs con potencialmente alta capacidad de generación de  $O_3$  en Castilla y León, según resultados del capítulo 5 de este documento: Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p-xileno, etilbenceno, isómeros de trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, butanal, estireno, propeno y biacetil. Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son estos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en Castilla y León.
- Por otra parte, la discrepancia entre los PMFO obtenidos por los inventarios de emisión y las mediciones en aire ambiente han sido las mayores de todas las cuencas estudiadas.

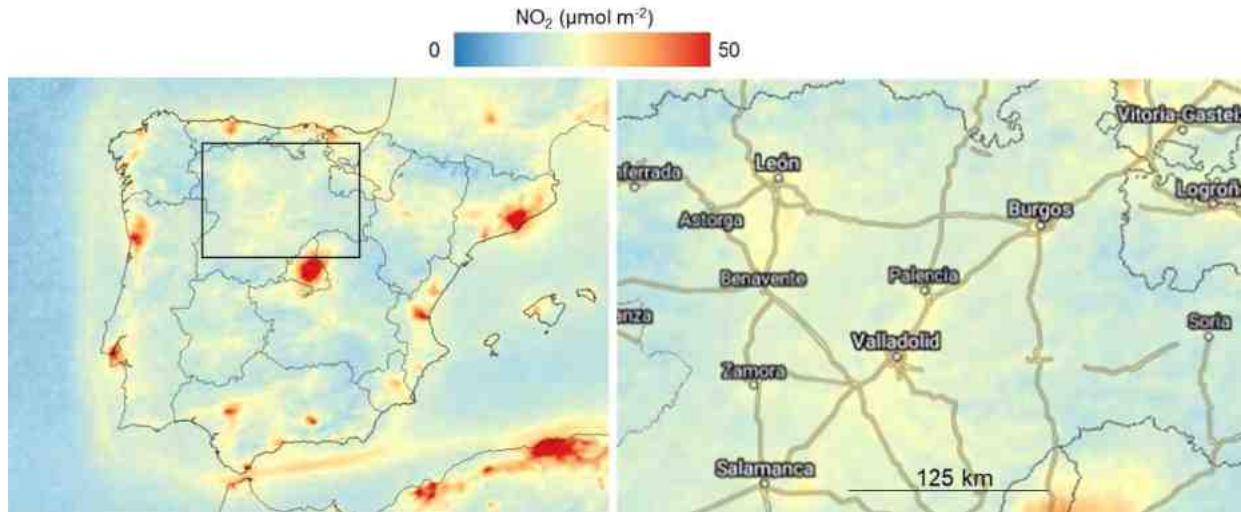


Figura 4.11. Variabilidad espacial de niveles de  $\text{NO}_2$  en columna troposférica de TROPOMI-ESA (promedio de verano del 2019, calculado en base a observaciones diarias a las 13:45 hora local). La concentración máxima en la escala se ha fijado relativamente baja ( $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) para enfatizar las fuentes emisoras. Mapa de qgis.com, etiquetas de Google.

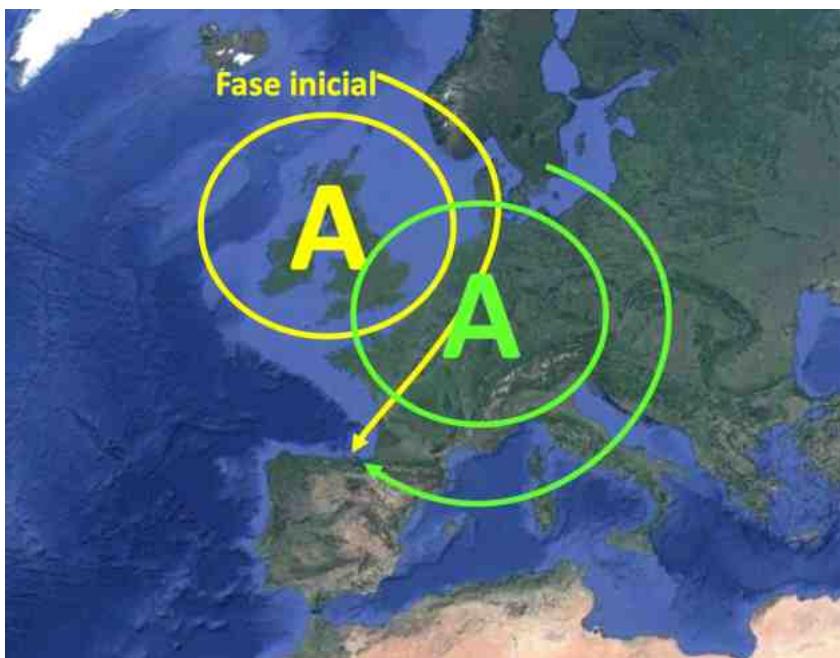
## 4.7. País Vasco

Las concentraciones de  $\text{O}_3$ , en la Cornisa Cantábrica y, en especial en el País Vasco, son relativamente bajas comparadas con las registradas en el resto de España. Así, los datos de 2008-2019 muestran que la mayoría de las estaciones de la red registran  $< 15$  días año $^{-1}$  con valores de MDA8 superiores a  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (valor de protección de la salud). Aunque el País Vasco cumple el valor objetivo de las MDA8s incumpliría, como casi toda Europa, los valores guía de la OMS establecidos en  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La fenomenología de episodios de  $\text{O}_3$  en la Cornisa Cantábrica ha sido objeto de estudios detallados desde los años 1980 por parte de los grupos de I+D integrados por el Dr. M. Millán, Dr. L. Alonso, Dr. M. Navazo y Dr. G. Gangoiti, y colaboradores. En esta sección, presentamos el modelo conceptual de episodios de  $\text{O}_3$  en esta zona en base a los estudios de meteorología de  $\text{O}_3$  realizados por dichos grupos, especialmente de los trabajos realizados y dirigidos por el Dr. G. Gangoiti.

Alonso et al. (2000) muestran en el estudio MECAPIP que los niveles de  $\text{O}_3$  elevado en verano sobre la Cornisa Cantábrica se concentran entre 1.200 y 2.000 m s. n. m. con vientos de componente norte y noreste, siendo pues una fracción importante del  $\text{O}_3$  en altura transportado desde zonas externas.

Gangoiti et al. (2002) muestran claramente que determinados episodios de  $\text{O}_3$  en el País Vasco se generan por circulaciones favorecidas por un anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas y su posterior desplazamiento hacia el este (Figura 4.12). Esta situación, persistente durante típicamente 4 días, hacen incrementar los niveles de  $\text{O}_3$  a niveles de  $100\text{--}160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Aunque no se descartan contribuciones locales, se evidencia un aporte de  $\text{O}_3$  muy potente desde fuera del País Vasco. También evidencian que los mecanismos de transporte dependen de la posición y evolución del sistema de alta presión sobre Europa: durante la última fase del episodio típico, concurrente con las concentraciones más altas, detectaron tanto contribuciones desde el Sur de Francia, como de estratos residuales sobre el Valle del Ebro. En el mismo trabajo atribuyen estos aportes de  $\text{O}_3$  del Ebro a la acumulación de contaminantes del propio Valle del Ebro (convección diurna y mezcla durante el día anterior), pero también a contaminantes transportados desde el Mediterráneo occidental siguiendo el régimen de brisa marina.



**Figura 4.12.** Anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su desplazamiento hacia el Este y Sureste causando transporte de masas de aire hacia el Norte de Iberia por el Golfo de Vizcaya o a través del Mediterráneo y la Cuenca del Ebro.

Gangoiti et al. (2006a) investigan dos episodios de  $O_3$  de junio 2001 y 2003 en los que se superó el umbral de información horario de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en estaciones urbanas y rurales del País Vasco. En ambos episodios, se evidencia el efecto del citado anticiclón de bloqueo sobre la Islas Británicas, que facilita un incremento muy marcado del  $O_3$  de fondo por transporte del mismo, el cual es importado de Europa continental y del Mediterráneo occidental, como en otros episodios descritos en Gangoiti et al. (2002). Se enfatiza aquí las importantes contribuciones externas desde 17 zonas industriales y urbanas de la Europa atlántica occidental y del Mediterráneo occidental. Se distinguen aquí también fases de acumulación separadas por fases de viento. En las primeras fases de acumulación se incrementa el  $O_3$  de fondo debido a los aportes de masas de aire de la Costa Atlántica Francesa y del Canal de la Mancha. En la fase de concentraciones pico son el Mediterráneo occidental, el Sur de Francia, el Valle del Ebro y, ocasionalmente la Cuenca de Madrid, las áreas fuente principales del  $O_3$  y/o precursores. Detectan también procesos de transporte diurno y nocturno con vientos sobre el mar de componente noreste aportando masas de aire de la Europa Atlántica y transporte nocturno en capas residuales desacopladas de la superficie sobre el continente: Sur de Francia, Valle del Ebro y la Meseta, que al día siguiente fumigan las superficies por convección.

Las aportaciones desde el Valle del Duero y la Cuenca de Madrid suceden dentro de esta última fase pico de concentración y previo al barrido Oeste-Este en la Cornisa Cantábrica. El Anticiclón queda sobre el Mediterráneo occidental y las bajas presiones al Oeste de Iberia fuerzan vientos del SW que afectan a la mitad Oeste y/o Noroeste de la Península y que pueden transportar el penacho de Madrid sobre el Valle del Duero hacia el País Vasco.

El proceso es similar al final de los clásicos episodios de acumulación en la Cuenca de Madrid (Querol et al. 2018), que arrancan con noreste y terminan con suroeste. Con los vientos noreste, sus emisiones impactan sobre Extremadura y salen por el Tajo hacia Portugal y con los de sur se mueven hacia el Duero inicialmente y después con flujo del SW pueden transportarse hacia el País Vasco. Los anticiclones superficiales pueden seguir la evolución de la Figura 4.12, pero también pueden seguir trayectorias más hacia el sur, afectando inicialmente al suroeste francés (vientos del Noreste sobre el País Vasco) y luego al Mediterráneo occidental (Sureste), previo al viento prefrontal ocasionado por las vaguadas atlánticas (suroeste) que pueden afectar a un número variable de regiones de la Península.

Valdenebro et al. (2011) caracterizan los episodios de  $O_3$  en el Norte de Iberia causados por el citado anticiclón de bloqueo, mostrando su influencia no solo sobre el País Vasco sino sobre otros sectores de

la Península. Para ello, analizan dos nuevos episodios que incrementaron muy marcadamente los niveles de  $O_3$  de fondo en todo el Norte de Iberia y Suroeste de Francia. Se describen episodios de acumulación de 7 a 10 días de duración, con fases de incremento, pico y disipación. Así mismo, se describe cómo estas masas de aire envejecido desde Europa se exportan hacia el Atlántico (fase inicial de incremento), pero también hacia el Norte de África (fase de disipación) a través de un corredor sobre la Costa Este de la Cornisa Cantábrica, en la fase inicial, a través del Sur de Francia y el Valle del Ebro hacia el Mediterráneo.

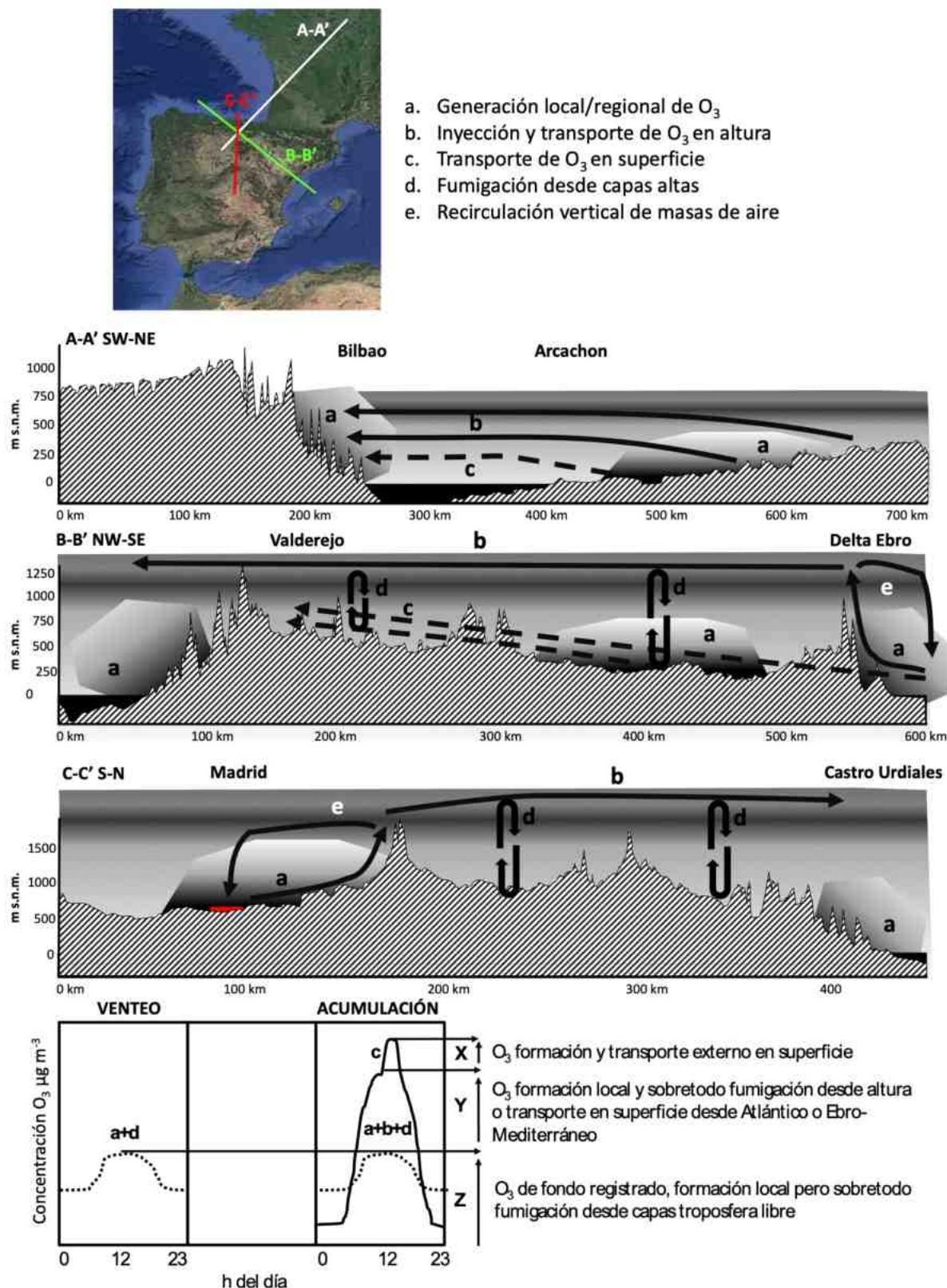
De la Torre (2021) analiza en detalle dos episodios de  $O_3$  en El País Vasco y cuantifica los aportes. El primero de ellos es un típico episodio como los descritos arriba, con aportes desde Francia y el Valle del Ebro-Mediterráneo. El fondo de  $O_3$  desde Francia por el mar aumenta de 70 a 110  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a lo largo de 2-3 días de fase de acumulación (subida característica de los episodios). A estos aportes elevados se les añade una ligera producción local a partir de precursores propios, y se genera el episodio ( $>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Al final de esta fase de aportes desde Francia, el fondo entra por el Valle del Ebro con vientos sureste y también por el Duero con vientos suroeste y cesa la entrada francesa por el mar. Por otro lado, el Ebro y el Duero aportan un fondo similar (106-113  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) al francés, que termina fumigando en la zona sur del País Vasco (incluido Valderejo), y con las aportaciones locales el episodio se mantiene al menos un día más. El segundo episodio se produce en condiciones mucho menos frecuentes, ya que se inicia directamente con vientos del Sur sobre el País Vasco, tras la acumulación de  $O_3$  varios días sobre la Península en troposfera media-baja (generado en gran parte por emisiones de precursores dentro de España). En este escenario, entran directamente masas de aire con concentraciones de  $O_3$  de 110  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  desde el Sur, con origen muy mezclado, pero se incluye de manera relevante el penacho de Madrid.

La Figura 4.13 muestra el modelo conceptual de episodios de  $O_3$  basado en los trabajos citados en el País Vasco. Se distingue un aporte local/regional de  $O_3$  ('a' en Figura 4.13), poco relevante, asociado a una mayor ventilación atmosférica y a unas condiciones climáticas predominantes poco favorables a la producción y acumulación de  $O_3$ , entre otros factores.

En verano, con el anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su posterior desplazamiento hacia el este, se favorecen circulaciones atmosféricas que transportan masas de aire envejecido durante varios días sobre la Europa Atlántica, con altos niveles de precursores y  $O_3$ , a través del Golfo de Vizcaya, hacia el norte peninsular, tanto en altura como en superficie ('b' y 'c' en Figura 4.13) los cuales pueden generar un fondo de  $O_3$  de 100-115  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El  $O_3$  regional local generado en el País Vasco durante estos días con alta radiación solar, supone una proporción mucho menor que el importado, pero suficiente para causar la superación del objetivo a largo plazo de los valores MDA8 (120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). El anticiclón se desplaza hacia el este o sureste y ello causa un cambio de origen de masas de aire que alcanzan el País Vasco, sobre todo del sur, con masas de aire que han envejecido unos días antes en el Mediterráneo y en la Cuenca del Ebro y que son arrastradas por flujos de levante que se canalizan por el Ebro hasta alcanzar el norte de Iberia ('b' Figura 4.13). Este transporte se produce en altura en estratos de reserva, que luego fumigan la superficie por convección diurna ('d' Figura 4.13), pero también en ocasiones por transporte en superficie ('c' Figura 4.13) que llegan a causar los máximos registrados a las 18 h UTC, 20 h local, claramente asociados a este transporte regional por superficie.

Con la proximidad de vaguadas atlánticas, al final de estos episodios, los vientos, inicialmente del Sur y luego del SW sobre la mitad occidental de Iberia, transportan masas de aire envejecido sobre el Duero con altos niveles de  $O_3$ , y una alta contribución de precursores y  $O_3$  de la cuenca aérea de Madrid (Figura 4.13). Este arrastre, como se ha descrito para Castilla y León, puede producirse tanto en superficie, originando los picos de  $O_3$  de las 18 UTC en verano, como por inyección en altura a través de la Sierra del Guadarrama y transporte hacia el Noreste. Este proceso genera capas altas de  $O_3$  que luego fumigan la superficie sobre el País Vasco, Cantabria, Castilla y León y Navarra.

Los resultados del análisis de COVs (ver siguiente capítulo 5) y determinación de PMFO en Vizcaya muestran que destacan por su contribución al PMFO los hidrocarburos aromáticos tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, y octeno; los aldehídos formaldehído, butanal, acetaldehído, hexanal, propanal, pinonaldehído y pentanal, y la hidroxiacetona, pero también la suma de terpenos (m-cimeno, canfeno, a-pineno y limoneno). Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son estos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en el País Vasco.

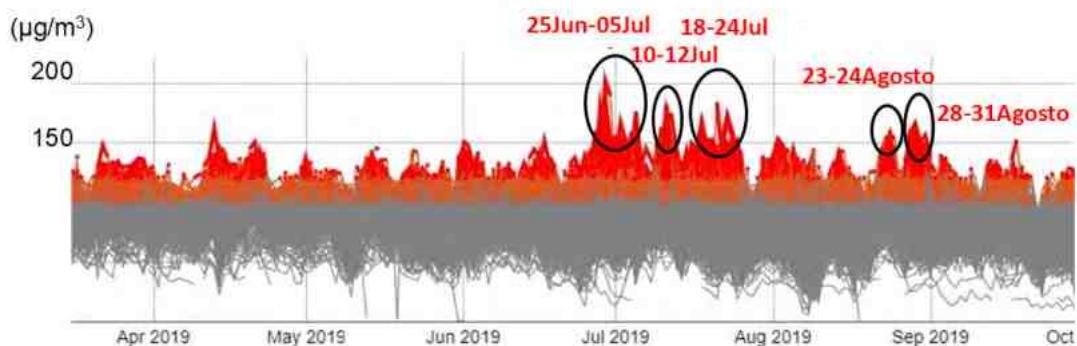


**Figura 4.13.** Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O<sub>3</sub> durante los episodios en el País Vasco. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte central de la figura. Inferior: esquema de ciclos de concentración de O<sub>3</sub> diarios.

## 4.8. Contribuciones propias y externas por comunidades autónomas

Las simulaciones realizadas por el BSC con el modelo MONARCH para cuantificar los cambios en las concentraciones de  $O_3$  en el escenario de reducción de emisiones previsto en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y en el I Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) para 2030, fueron descritas en el Informe de Bases Científicas (marzo, 2023). Este Escenario Planificado (EP) debía arrojar reducciones apreciables de  $O_3$  respecto al Escenario Base (EB), que caracteriza las emisiones antropogénicas en España para el año 2019, partiendo de las emisiones reportadas por el *Sistema Español de Inventario de Emisiones* proporcionadas por el MITERD. Esta fuente de información se combinó con el inventario de detalle disponible en el modelo HERMESv3 del BSC para simular el periodo de mayores concentraciones de  $O_3$  de 2019 en España (junio-agosto).

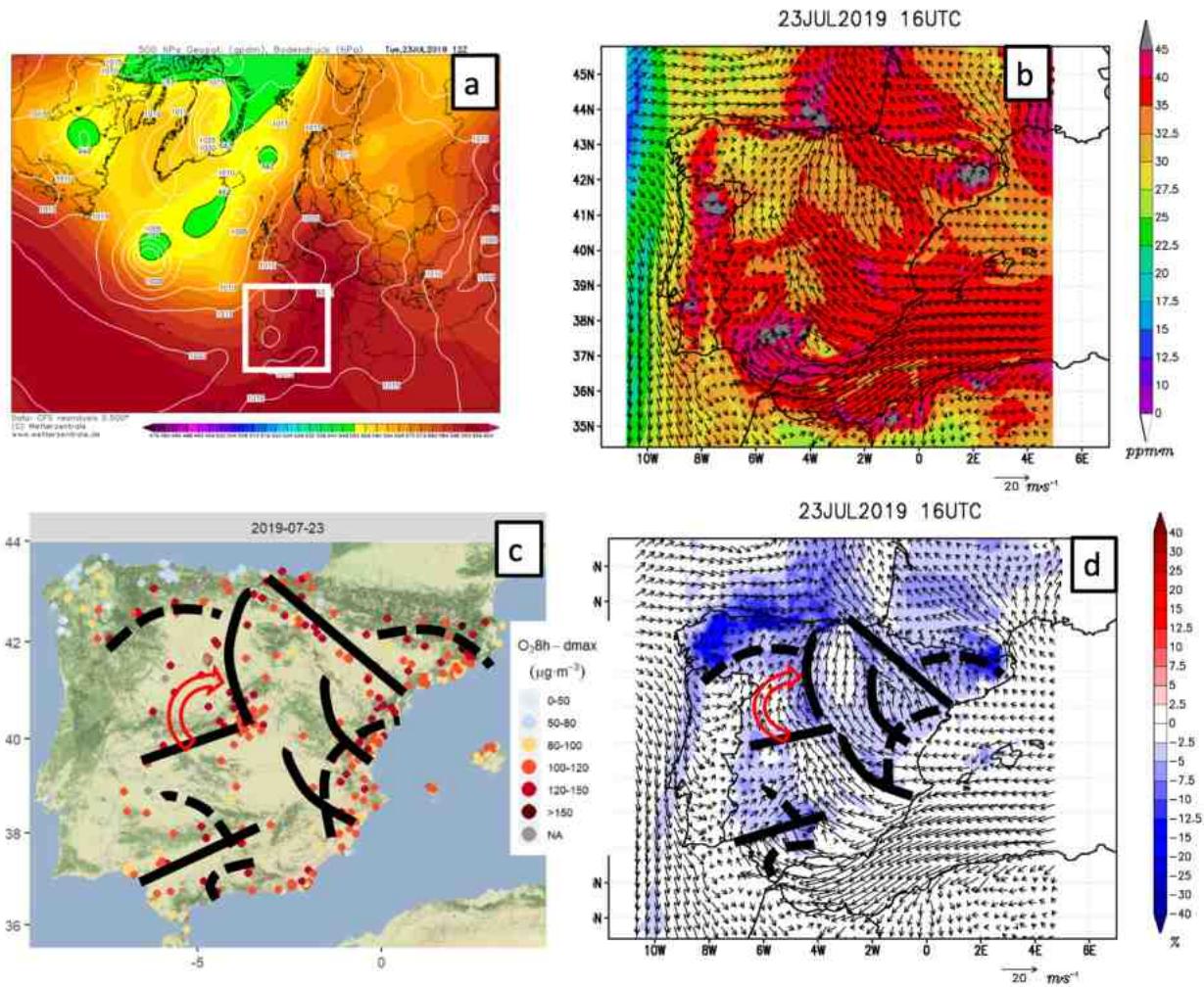
La Figura 4.16 muestra las MDA8 de  $O_3$  en las 433 estaciones reportadas en la página web del ministerio durante el periodo abril-septiembre de 2019. Se han marcado los periodos con concentraciones por encima de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante días consecutivos y en múltiples estaciones. Los meses de junio a agosto acumulan los episodios más severos y persistentes que agrupan un total de 27 días de 5 episodios que afectan a una extensión amplia y muy variable del territorio.



**Figura 4.14.** Máximos octohorarios diarios (MDA8) de  $O_3$  desde el 4 de abril al 30 de septiembre de 2019 de todas las estaciones de  $O_3$  (433) en la página Web del Ministerio. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos-historicos.html>

La comparación entre la simulación con emisiones del EB de junio a agosto de 2019 y las observaciones mostró que el desempeño se ajusta a los estándares establecidos por la comunidad científica para la modelización de calidad del aire. Con esta comparación válida para la evaluación preliminar del modelo, el análisis de las simulaciones con emisiones reducidas del EP mostraba que las contribuciones nacionales a los niveles de  $O_3$  son mayores durante los episodios de alta contaminación. Estas contribuciones representan una contribución promedio del 15 % al  $O_3$  MDA8 entre junio y agosto en todo el territorio, aunque esta contribución varía en función del lugar y la situación meteorológica. Así, tal como se ha en el capítulo 2 de este informe, en zonas afectadas por precursores emitidos desde hotspots urbanos y durante episodios con fuerte producción fotoquímica local de  $O_3$ , se estimó que la contribución nacional puede llegar hasta un 40-50 % del  $O_3$  MDA8 en días específicos (p. ej. en estaciones de Castilla-La Mancha y Comunidad de Madrid).

Con el fin de identificar el origen de las reducciones de las concentraciones simuladas entre ambos escenarios de emisión, se ha realizado un análisis de los 27 días incluidos en los episodios marcados en la Figura 4.16. Los tipos de representaciones utilizadas en la evaluación de cada día de los episodios se muestran en la Figura 4.17: (a) los datos de meteorología sinóptica, (b) las concentraciones simuladas de  $O_3$  integradas en el estrato 0-500 m, (c) las concentraciones MDA8 de las estaciones de vigilancia, y (d) la variación (%) de las concentraciones integradas del estrato 0-500 m para la simulación con emisiones EP respecto a EB.



**Figura 4.15.** (a) Altura del nivel geopotencial de 500 hPa (decámetros) en color y presiones reducidas a nivel del mar en líneas de contorno (hPa) a las 12 UTC del día 23 de Julio de 2019 (datos de reanálisis CFS obtenidos de [www.wetterzentrale.de](http://www.wetterzentrale.de)). La península ibérica queda dentro del recuadro en blanco. (b) concentraciones simuladas de  $O_3$  integradas en la vertical hasta 500 m (ppm·m) sobre el suelo y viento promedio para el mismo estrato 0–500 m estimados por MONARCH en el periodo de formación máxima de  $O_3$  (16 UTC) con emisiones de escenario base EB. (c) Concentraciones máximas octohorarias de  $O_3$  medidas en las estaciones de vigilancia para el mismo día 23 de Julio con ejes de transporte de  $O_3$  que siguen la dirección de viento (líneas continuas negras), frentes de  $O_3$  perpendiculares al viento (líneas de trazo) y giro mañana-tarde del penacho de Madrid que corresponden con las (b) manchas de transporte de  $O_3$  y las (d) reducciones (azul)-incrementos (rojo) de concentraciones (%) del escenario de emisiones reducidas y escenario base que se muestran en porcentaje (%)

Se ha contado además con la totalidad de las representaciones horarias de los paneles (b) y (d) para identificar las zonas de impacto/reducción coincidentes con valores elevados ( $>100-120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) MDA8 en las estaciones de vigilancia: la utilización de valores integrados (0–500 m) para el reconocimiento de impactos responde a la mejor trazabilidad del transporte específico a lo largo de todo el día, desde cada área fuente sin los problemas de la titración nocturna que dificultan la identificación de la continuidad del transporte en los penachos de  $O_3$ .

Las reducciones significativas de concentración ( $> 10-15 \%$ ) marcadas en color azul intenso (Figura 4.17-d) en zonas de bajas concentraciones (costa de Galicia y Asturias en la Figura 4.17-c) tienen menor valor que las que afectan a zonas con concentraciones elevadas, con las estaciones marcadas en rojo: no contribuyen a mejorar el cumplimiento de los valores legislados. De forma alternativa, la reducción del impacto del penacho de Madrid que afecta al bajo Tajo (norte de Extremadura y

Cáceres) durante la mañana y a la cuenca del bajo Duero (Segovia-Ávila-Valladolid) por la tarde, se produce en regiones con muy altas concentraciones (Figura 4.17c) y la reducción puede contribuir a mejorar el cumplimiento con los valores legislados.

Por otro lado, en la Figura 4.17d se aprecian amplias zonas en blanco, sin reducción significativa (< 2,5 %) en Portugal (interior) y costa SE de la península que, sin embargo, parecen afectadas por valores relativamente altos MDA8 en sus estaciones de vigilancia. En este caso, se puede deducir que son las emisiones externas o al menos no contempladas en el escenario de emisión, las principales responsables de los valores registrados.

Tras el análisis de las reducciones de concentración en las áreas receptoras a sotavento de las zonas principales de emisión a partir de las simulaciones con el EP, se ha confeccionado la Tabla 4.3, que muestra en cada celda el porcentaje de días (del total de 27 con episodios severos en 2019 en todo el territorio de España) en los que las diferentes áreas receptoras mejorarían de forma significativa sus concentraciones, como resultado de las reducciones de las emisiones de precursores en sus principales áreas-fuente de origen nacional. La tabla no registra todas las fuentes que impactan durante cada día sino las más evidentes-intensas, atendiendo a las trazas de las reducciones (manchas azules) simuladas. La diagonal de la tabla, desde el borde superior izquierdo, muestra regiones con reducción de concentraciones achacables a emisiones propias y en algunos casos, las reducciones son importantes.

Estos son los casos de Madrid, Barcelona, Bajo Guadalquivir (Huelva-Cádiz), entre otros, con reducciones significativas por encima del 70 % de los días de episodio. **De aquí se deduce la importancia de la reducción de las emisiones propias en las concentraciones en estos entornos urbanos.** Son siempre zonas donde las recirculaciones locales son frecuentes.

Por otro lado, áreas alejadas de los principales centros de emisión que, sin embargo, tienen intensos episodios de O<sub>3</sub>, muestran mejoras apreciables en una mayoría de días como es el caso del "Bajo Tajo" (norte de Extremadura-Cáceres) o el "Bajo-Duero" (Segovia-Ávila-Valladolid). Ambas regiones sometidas a impactos de las áreas-fuente de Madrid y Toledo.

Algo similar se da en el sur de Extremadura-Badajoz, bajo la influencia de las emisiones de Sevilla y del Bajo Guadalquivir-Huelva (que además tienen también un impacto local importante como se ha descrito arriba). Destacan también los impactos mutuos entre el Bajo y Alto Ebro, los de Barcelona en la zona norte definida en la Tabla como "Gerona-Barcelona-N", que incluye el eje de transporte Barcelona-Vic y por último cabe mencionar la zona del alto Tajo e interior de Castellón y Valencia bajo sus propias emisiones costeras. Todas estas zonas alejadas de los principales centros de emisión mostrarían mejoras apreciables en situaciones episódicas.

Sumidderos/Fuentes	Barcelo	Madrid	Valencia	Sevilla	Toledo	Costa Andal-Med	Bajo-Guadq	Bajo-Ebro	Casti-Val-Costa	Alica-Murc-Galicia	Asturias	Cantabri	PV-cost	PV-interior
<b>Barcelona</b>	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Madrid</b>	0	89	0	0	48	0	0	4	0	0	0	0	0	0
<b>Valencia</b>	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Sevilla</b>	0	0	0	74	0	0	70	0	0	0	0	0	0	0
<b>Toledo</b>	0	0	0	0	78	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Costa Andaluza-Mediterranea</b>	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	4	0	0	0
<b>Bajo-Guadquivir</b>	0	0	0	0	85	96	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Alto-Guadquivir(cord-Jaen)</b>	0	0	0	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Bajo-Duero (Segov-Avila-Valld)</b>	0	74	0	44	0	0	93	0	0	0	0	4	15	19
<b>Alto-Duero</b>	0	19	0	0	11	0	0	30	0	0	0	0	4	4
<b>Gerona-Barcelona-N</b>	74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Bajo-Ebro</b>	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Alto-Ebro</b>	16	0	0	0	0	0	0	70	70	0	0	0	0	0
<b>Bajo-Tajo (N-Extr-Caceres)</b>	0	59	0	0	56	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Alto-Tajo</b>	0	22	74	0	0	0	0	0	70	0	0	0	0	0
<b>Bajo-Guadiana (S-Extr-Badajoz)</b>	0	0	0	41	0	0	48	0	0	0	0	0	0	0
<b>Alto-Guadiana (Ciudad Real)</b>	0	0	22	15	0	0	30	0	0	11	59	0	0	0
<b>Castellon-Valencia-Costa</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	22	0	0	0
<b>Castellon Valencia interior</b>	0	0	74	0	0	0	0	0	15	0	81	0	0	0
<b>Alicante-Murcia-costa</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	0	0	0
<b>Alicante Murcia-interior</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	81	0	0	0
<b>Galicia</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	7	0
<b>Asturias</b>	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	7	22	0
<b>Cantabria</b>	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	19	4
<b>Pais Vasco-costa</b>	0	4	0	0	0	0	4	11	19	0	0	4	7	26
<b>Pais Vasco-interior</b>	7	15	0	0	0	0	7	37	37	0	0	0	0	37

**Tabla 4.3.** Porcentaje de días (sobre un total de 27 con episodios severos de O<sub>3</sub> en España durante el periodo junio-agosto de 2019), en los que las áreas fuente (horizontal-superior) se detectan impactando en las receptoras (vertical-izquierda) coincidiendo con la presencia de estaciones con concentraciones MDA8 superiores a 100  $\mu\text{g m}^{-3}$  y donde se estiman reducciones de concentración superiores a 10-15 % en el escenario de emisión EP respecto al EB.



## 5. Compuestos Orgánicos Volátiles(COVs)objetivo

En el presente capítulo se integran los informes de las campañas de mediciones de COVs con dosímetros pasivos en los meses de julio 2019, 2020, 2021, 2022 realizadas en múltiples zonas de interés que cubren R1 a R3; a saber, Comunidad de Madrid 2021 y 2022, Barcelona-Vic 2019 y 2022, valle del Guadalquivir 2019 y 2021, Castilla y León 2020, Castellón-Interior 2020 y 2021, Aragón 2022, País Vasco 2022, La Rioja 2022 y Navarra 2022.

Además, se incluyen los resultados de la campaña de julio 2023 en donde se realizaron mediciones de COVs en las proximidades de focos de emisión seleccionados (gasolineras, petroquímicas, puertos, talleres de vehículos y pintura, y una papelera), y los de julio 2024 donde se realizaron medidas en emplazamientos de tráfico de varias ciudades de España.

A partir de los datos medios de concentración de cada COV en cada campaña se ha obtenido su potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO), multiplicando este por su valor de *Maximal Incremental Reactivity* (MIR) específico (Venecek et al., 2018). Los resultados de las diferentes campañas se describen y discuten detalladamente en los **INFORMES ANEXOS A3.1 a A3.4** adjuntos al presente documento.

Por otro lado, se ha obtenido el cálculo del PMFO en base a los inventarios de emisiones de cada COV por comunidad autónoma. Se ha calculado el PMFO, multiplicando los valores de emisión por el MIR (trabajo detallado en el **INFORME ANEXO A3.5**).

Finalmente, se han comparado los PMFOs obtenidos por medidas de campañas y por inventario de emisiones y se consensua una lista de COVs con mayores contribuciones a los PMFOs mediante las dos vías de cálculo (**INFORME ANEXO A3.6**).

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 vista a la reducción de emisiones de precursores de  $O_3$ , para cada una de las cinco zonas estudiadas. Finalmente se ha obtenido 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, los COVs pueden tener origen tanto natural (biogénico) como antrópico, y es evidente que el Plan Nacional de Ozono solamente puede actuar sobre las emisiones antrópicas. Sin embargo, es necesario también conocer las concentraciones de COVs biogénicos con alto PMFO en una región para poder modelizar la generación de  $O_3$ .

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

Así pues, la mayoría de los 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 deltolueno (HCOV primario) mediante el radical hidroxilo (OH) genera radicales orgánicos (que son precursores de  $O_3$ ) y productos de reacción, entre ellos, los aldehídos metilgioxal/gioxal y butendial (Wu et al., 2014). La oxidación del  $\alpha$ -pineno (HCOV biogénico) da lugar a pinonaldehído, acetona, formaldehído, ácido fórmico y nitratos (Peeters et al.,

2001). Hay que considerar que tanto el tolueno como el  $\alpha$ -pineno pueden oxidarse también por  $O_3$ . Estas reacciones de ozonólisis generan rápidamente radicales OH que, a su vez, reaccionan rápidamente con ambos COVs y generan los mismos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos citados en cada caso. Tolueno y  $\alpha$ -pineno tienen ambos un MIR de 4.02 g  $O_3$   $g^{-1}$  COV. Su oxidación con el radical OH da lugar a radicales orgánicos que generan  $O_3$  al interactuar con NO pero, además, generan aldehídos y cetonas, muchos de ellos con un MIR muy superior o similar al de los HCOVs originales, como 11.2, 8.8, 7.6 y 4.0 g  $O_3$   $g^{-1}$  COV para metilgioxal, gioxal, formaldehído y pinonaldehído, respectivamente (Venecek et al., 2018).

Por todo lo expuesto, las mediciones de OCOVs en aire ambiente en las campañas contienen, tanto contribuciones de COVs primarios como secundarios, mientras que los inventarios de emisión solo primarios. Además, las mediciones en aire ambiente se realizaron en el mes de julio, reflejando las concentraciones de HCOVs y OCOVs del periodo de máxima formación de  $O_3$ .

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 EE. UU. Y, probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa. Es por ello que se decidió hacer campañas de medida de COVs en las proximidades de focos relevantes de emisión.

## 5.1. Metodología de medición de COVs en las campañas de julio 2019-2024

La Figura 5.1 muestra de forma gráfica la cobertura geográfica de las campañas de mediciones, así como la localización de los puntos de medida. Las localizaciones exactas, las concentraciones de COVs obtenidas y los PMFOs de cada COV por campaña se pueden consultar en los informes entregados al respecto a MITERD.

Los niveles medios (11 a 16 días según campaña) de  $O_3$  y  $NO_2$  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 de **julio de 2019, 2020, 2021 y 2022** se realizaron cubriendo los siguientes periodos con los emplazamientos señalados (Figura 5.1):

- Guadalquivir 2019 (GU19): de 27 de junio a 12 de julio de 2019, 21 emplazamientos entre Huelva y Úbeda.
- Guadalquivir 2021 (GU21): de 28 de junio a 14 de julio de 2021, 14 emplazamientos entre Huelva y Villanueva del Arzobispo.
- Barcelona-Vic 2019 y 2022 (B19 y B22): de 3 a 17 de julio de 2019, y de 1 al 18 de julio 2022, 16 emplazamientos (8 en 2022) entre Barcelona y Sant Pere de Torelló.
- Porto-Castilla y León 2020 (CyL20): de 13 a 25 de julio 2020, 18 emplazamientos entre Porto y Sepúlveda.
- Castellón-Interior 2020 y 2021 (CS20 y CS21): de 14 a 24 de julio 2020 y de 28 de junio a 14 de julio 2021, 19 emplazamientos entre Benicàssim y Vilafranca-Cirat.
- Madrid 2021 (M21): de 28 de junio a 14 de julio 2021, 13 emplazamientos entre El Atazar y San Pablo de los Montes, y Segovia y Orusco de Tajuña.

- Zaragoza 2022 (Z22): de 1 al 18 de julio de 2022, 8 emplazamientos en la provincia, incluyendo la ciudad.
- Huesca 2022 (HU22): de 1 al 18 de julio de 2022, 3 emplazamientos en la provincia.
- Teruel 2022 (TE22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la provincia.
- Bilbao (BI22): del 1 al 18 de julio de 2022, 5 emplazamientos desde las proximidades del complejo petroquímico hasta el límite con Álava.
- Álava 2022 (VI22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la provincia.
- La Rioja (LR22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional.
- Navarra (N22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en la zona sur.
- Interior de Valencia (V22): del 1 al 18 de julio de 2022, 2 emplazamientos de fondo regional en el interior de la provincia.
- Tarragona e interior (T22): del 1 al 18 de julio de 2022, 3 emplazamientos desde las proximidades de la refinería hacia el interior de la provincia.
- Lleida (LL22): del 1 al 18 de julio de 2022, 1 emplazamiento en Alcarràs.

Los dosímetros de las distintas campañas fueron instalados y retirados en las mañanas del primer y último día, respectivamente, por diferentes equipos de trabajo que operaron de manera simultánea.

Entre el **1 y 20 de Julio de 2023** se realizaron mediciones próximas a focos de emisión, las cuales incluyen:

- Puertos de Barcelona, Huelva y Valencia.
- Clústeres petroquímicos de Castellón y Huelva.
- Clúster químico del W de Tarragona.
- Gasolineras de Valencia y Castellón.
- Papelera de Zaragoza.
- Talleres de automóviles en Castellón, Sariñena, Valencia y Zaragoza.
- Fondo urbano de Castellón.

Finalmente, en julio de 2024, dado que se habían obtenido concentraciones muy elevadas de COVs en una estación de tráfico se decidió centrar las medidas en estaciones de tráfico. Para ello se realizaron las medidas entre el **10 y 22 de julio de 2024** en los siguientes emplazamientos:

- Barcelona: Street canyons con mucho tráfico (C/ Valencia 610b y C/ Entença 101).
- Bilbao: Street canyons con mucho tráfico (C/ Autonomía 14), con menos tráfico (C/ María Díaz de Haro 58-60).
- Castellón: Street canyons (C/ Asensi) y tráfico abierto Ronda Circunvalación 12100.
- Madrid: estación de tráfico Escuelas Aguirre.
- Valencia: Puente de Ademuz 45 y Gran Vía Fernando el Católico 77, dos lugares de tráfico relativamente abiertos, el primero muy ventilado, el segundo más cerrado.
- Zaragoza: Estación tráfico Avda. Soria (relativamente ventilado), y street canyon estación tráfico Centro.

Una vez recogidos los dosímetros, se enviaron al Centro de Estudios del Mediterráneo (CEAM) y tras realizar la desorción térmica para unos compuestos y química para H VOCs y O VOCs respectivamente, los niveles de COVs se analizaron mediante Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS) y Cromatografía Líquida-Espectrometría de Masas (LC-MS).

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

las mediciones de un equipo PTR-MS transportado a la zona de estudio, o bien el uso de sistemas activos (bombas y trampas) para muestreo y su posterior análisis en laboratorio.

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

- El método de dosimetría pasiva de COVs es un método semi-cuantitativo y no presenta la precisión y exactitud de los métodos de referencia utilizados en calidad del aire. Así pues, dan niveles de concentración, pero con un error asociado más elevado que en los métodos de referencia.
- El método utilizado no permite determinar las concentraciones de HCOVs de pequeño tamaño < C5. No se pueden determinar mediante este método COVs relevantes para la formación de  $O_3$ , como son isopreno, eteno, propeno, buteno o etanol ya que son compuestos demasiado volátiles para ser adsorvidos por los dosímetros seleccionados.
- El carácter pasivo de las muestras permite realizar una perfecta zonificación de los contaminantes, pero no permite 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 compuesto semejante, bien por falta del standard o por falta de existencia en botellas de calibración, es por ello que se asumen coeficientes de difusión y factores de calibración a un conjunto de especies, haciendo que su determinación sea semi-cuantitativa.
- Los factores de difusión Q (que tienen en cuenta tanto la difusión, como otros parámetros no están determinados para todas las especies ni para todos los rangos de tiempos de exposición (5 o 15 días). En caso de no estar determinado experimentalmente, se ha utilizado el factor Q del compuesto estructuralmente más similar de los que sí tenían valor de Q experimental. En el caso de las cetonas, para las cuales no hay ningún valor de Q de referencia, se ha optado por realizar un promedio entre los aldehídos semejantes.

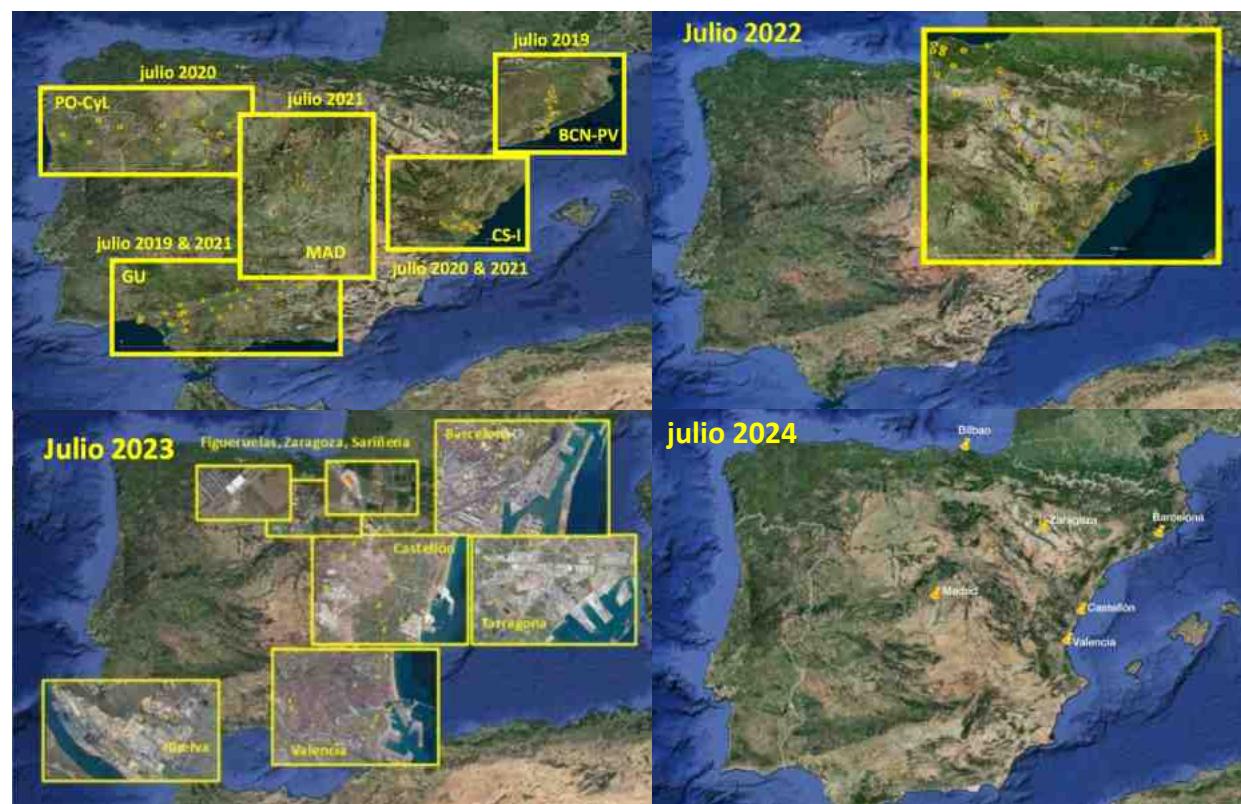


Figura 5.1. Zonas donde se realizaron las campañas de muestreo y análisis de  $O_3$ ,  $NO_2$  y COVs en julio de 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 y 2024.

## 5.2. Cálculo del Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO)

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

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

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

## 5.3. PMFO de los COVs analizados en las campañas de julio 2019–2022

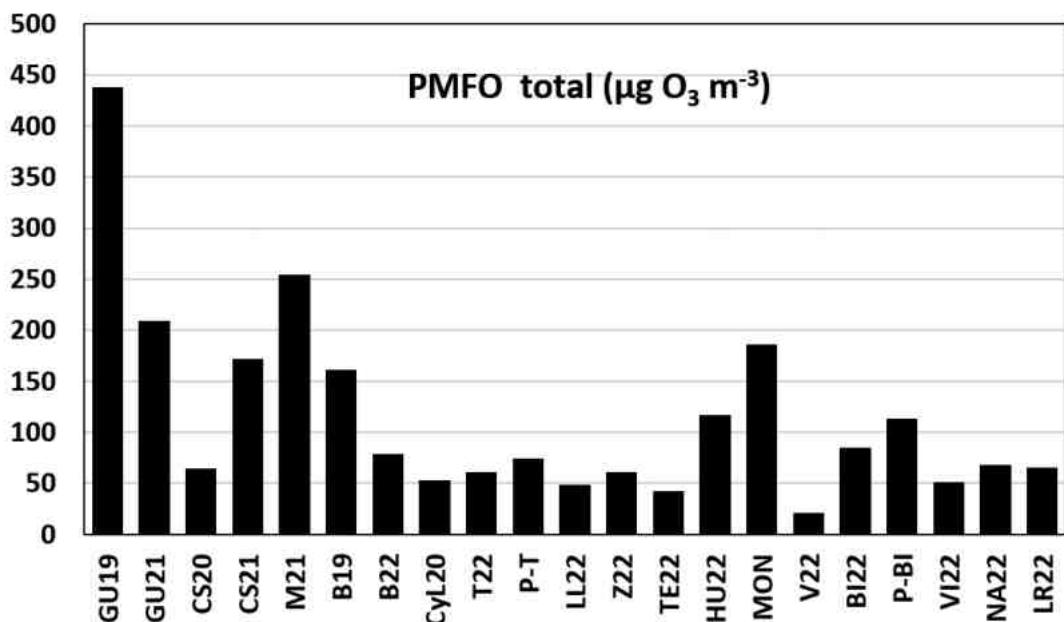
### 5.3.1. PMFO total

Las Tablas 5.1 a 5.3 y Figuras 5.2 a 5.5 resumen los resultados medios de los PMFOs obtenidos en cada campaña. Estos muestran que el PMFO total obtenido es extraordinariamente alto en GU19, alcanzando 438 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> como media, con valores de 399-873 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en los sectores de Huelva-Sevilla-Córdoba (HU-SE-CO), con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O<sub>3</sub>, y valores mucho más bajos en el sector Jaén (JA), con el PMFO próximo a 100 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> (Figuras 5.2 y 5.3). Los valores de GU19 se han descartado del análisis por mostrar resultados muy anómalos.

En las campañas de M21, GU21, CS21 y B19, los valores alcanzados de PMFO fueron también muy elevados, pero marcadamente inferiores a los de GU19, con 254, 209, 172 y 162 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, respectivamente. Los valores obtenidos para las ciudades de Madrid y Barcelona en 2021 y 2019, respectivamente, fueron de 355 y 222 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, y alrededor de 180 en las ciudades de Sevilla (GU21) y Castellón (CS21). Finalmente, en las campañas CS20 y CyL20 se obtuvieron los valores de PMFO más bajos, con 65 y 53 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, excediendo los 90-70 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> en los sectores costeros de ambas campañas, donde se ubican complejos petroquímicos y ciudades (Castellón y Porto, con 137 y 135 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>, dentro de las ciudades).

En 2022, los valores de PMFO fueron marcadamente más bajos para B22 (79 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), T22 (61 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), LL22 (49 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), Z22 (61 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), TE22 (42 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), BI22 (85 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), VI22 (51 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), NA22 (68 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) y RI22 (66 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>), con respecto a las campañas 2019–2021. Sin embargo,

los valores de PMFO en HU22 alcanzaron  $132 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , debido a los elevados valores registrados en Monzón ( $186 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Cabe resaltar que los niveles PMFO alrededor de las refinerías de Muskiz-Abanto-Zierbena y de Tarragona alcanzaron 113 y  $75 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .



**Figura 5.2.** Comparación de los Valores de Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO) medios obtenidos para cada una de las siete campañas de medidas de COVs.

Obviamente, estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O<sub>3</sub>, dado que el PMFO refleja el O<sub>3</sub> máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O<sub>3</sub> que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el GU19 con mayor PMFO que en B19, la advección atlántica de masas de aire con bajo O<sub>3</sub> y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O<sub>3</sub> en el Guadalquivir, mientras que en el eje Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el sureste de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO<sub>x</sub>, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican solamente la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub> con los COVs locales/regionales, que es muy inferior a la real, ya que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O<sub>3</sub>, como isopreno, buteno o propeno.

**Tabla 5.1.** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV y campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JA, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior AL/C, alcancos; ALQ, alquenos; HAP, hidrocarburos aromáticos; TER, terpenos; CET, ésteres; EST, cetonas; ACA, aldehídos; ALD, aldehídos; ACA, ésteres; ALD, aldehídos; OOH, alcoholos. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Venecek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; B/A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019. NA, indica que no disponemos de valores MIR para la especie específica y por tanto no se puede determinar el PMFO.

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2019						2020						2021						2022						
					HU	SV	CO	JA	HU	SE	CO	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I		
<b>Total PMFO</b>																													
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	20.50	21.25	15.83	1.21	<b>14.39</b>	0.55	1.07	0.84	0.54	<b>0.71</b>	1.34	1.30	0.64	0.65	<b>1.10</b>	1.67	1.79	1.59	0.33	<b>1.50</b>					
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	15.09	7.19	6.06	1.21	<b>6.98</b>	0.20	1.15	1.57	0.84	<b>0.91</b>	0.64	0.76	0.43	0.24	<b>0.59</b>	0.40	0.61	0.45	0.07	<b>0.45</b>					
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	7.72	10.31	12.10	1.28	<b>7.86</b>	0.54	0.47	0.33	0.46	<b>0.45</b>	0.12	0.11	0.10	0.09	<b>0.11</b>	1.79	1.44	0.69	0.03	<b>1.19</b>					
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	8.03	11.14	5.95	0.84	<b>6.42</b>	3.84	0.93	0.47	1.10	<b>1.72</b>	0.05	0.02	0.02	0.02	<b>0.03</b>	0.29	0.22	0.09	1.33	<b>0.40</b>					
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	3.79	3.34	2.28	0.25	<b>2.34</b>	0.11	0.11	0.08	0.24	<b>0.13</b>	0.11	0.07	0.07	0.04	<b>0.08</b>	0.15	0.16	0.11	0.06	<b>0.14</b>					
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	4.44	3.91	3.63	0.41	<b>3.03</b>	1.57	1.06	0.68	0.54	<b>0.98</b>	0.24	0.32	0.16	0.15	<b>0.25</b>	0.71	0.97	0.63	0.99	<b>0.85</b>					
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	5.30	6.80	3.55	0.45	<b>3.96</b>	3.12	0.51	0.30	0.64	<b>1.29</b>	0.10	0.05	0.03	0.04	<b>0.05</b>	0.74	0.42	0.23	0.40	<b>0.48</b>					
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	2.60	2.27	1.98	0.22	<b>1.71</b>	1.70	0.35	0.23	0.31	<b>0.72</b>	0.16	0.13	0.06	0.07	<b>0.12</b>	0.35	0.55	0.18	3.81	<b>0.95</b>					
Meticiclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	3.83	2.85	1.38	0.11	<b>1.95</b>	13.04	0.52	0.22	0.47	<b>4.26</b>	0.07	0.06	0.06	0.02	<b>0.06</b>	1.10	0.39	0.20	0.69	<b>0.60</b>					
Tribromometano	NA	CHBr <sub>3</sub>	ALC	A																									
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.00	0.29	0.21	0.03	<b>0.13</b>	0.48	0.05	0.09	0.08	<b>0.21</b>	3.59	3.46	2.47	1.38	<b>3.00</b>	0.21	0.26	0.05	1.44	<b>0.40</b>					
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	1.20	0.30	0.57	0.41	<b>0.69</b>	0.04	0.02	0.00	0.02	<b>0.02</b>	0.34	0.14	0.07	0.09	<b>0.18</b>					
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	115.29	121.03	143.90	18.36	<b>98.83</b>	8.86	2.32	2.66	4.68	<b>4.98</b>	0.17	0.13	0.13	0.38	<b>0.17</b>	4.30	2.03	1.27	0.72	<b>2.28</b>					
Oxeno	3.46	C8H16	ALQ	A	58.99	57.51	58.65	9.62	<b>45.50</b>	13.25	13.49	13.74	20.00	<b>14.98</b>	1.42	3.81	3.91	3.81	<b>3.18</b>	7.37	8.96	8.27	9.58	<b>8.51</b>					
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl <sub>4</sub>	ALQ	A	1.67	2.89	1.76	0.20	<b>1.63</b>	0.16	0.17	0.12	0.16	<b>0.15</b>	0.08	0.08	0.07	0.05	<b>0.06</b>	0.19	0.13	0.10	0.13	<b>0.14</b>					
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	40.84	75.38	47.36	3.86	<b>41.89</b>	68.98	33.37	20.18	55.64	<b>45.39</b>	30.51	6.07	2.81	2.33	<b>11.42</b>	38.47	17.61	10.09	0.08	<b>19.14</b>					
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	13.39	15.07	12.10	1.18	<b>10.28</b>	2.26	3.27	2.28	2.28	<b>2.43</b>	0.17	0.15	0.11	0.11	<b>0.13</b>	2.41	3.96	5.07	1.33	<b>3.31</b>					
Beneno	0.79	C6H <sub>6</sub>	HAP	A/B	3.17	3.97	2.80	0.18	<b>2.50</b>	0.81	0.20	0.21	0.29	<b>0.41</b>	0.12	0.08	0.06	0.05	<b>0.08</b>	0.34	0.21	0.13	0.01	<b>0.21</b>					
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	18.60	29.50	24.60	1.47	<b>18.54</b>	25.58	14.08	37.76	44.19	<b>31.82</b>	5.69	3.00	1.35	1.35	<b>3.18</b>	16.28	16.46	4.77	6.12	<b>12.91</b>					
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	17.57	26.17	21.15	1.43	<b>16.56</b>	25.60	15.56	25.67	32.77	<b>25.74</b>	6.17	3.15	1.51	1.51	<b>3.44</b>	18.64	18.64	5.74	13.69	<b>15.85</b>					
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	21.32	27.58	18.51	1.50	<b>17.02</b>	2.62	1.50	0.84	1.31	<b>1.59</b>	1.22	1.12	0.94	0.75	<b>1.03</b>	0.84	0.94	0.37	1.03	<b>0.84</b>					
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	8.30	9.50	6.98	0.73	<b>6.29</b>	4.88	3.34	2.74	4.45	<b>3.89</b>	0.68	0.47	0.34	0.34	<b>0.51</b>	2.05	2.35	1.54	0.77	<b>1.88</b>					
mp-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	11.95	19.36	16.78	1.12	<b>12.30</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	4.05	2.73	1.26	0.84	<b>2.59</b>	10.90	8.32	5.52	0.84	<b>7.34</b>					
1,2,2-Triclorobenceno	NA	C6H3Cl <sub>3</sub>	HAP	A																									
1,2,3-Triclorobenceno_1	9	C9H12	HAP	A	10.26	12.42	8.28	0.81	<b>7.83</b>	3.33	1.89	1.17	1.62	<b>2.07</b>	1.80	1.71	1.35	1.08	<b>1.62</b>	0.99	1.71	0.45	3.24	<b>1.53</b>					
1,2,3-Triclorobenceno_2	9	C9H12	HAP	A	5.04	5.76	4.05	0.54	<b>3.78</b>	1.71	0.90	0.45	0.90	<b>0.99</b>	0.36	0.54	0.27	0.27	<b>0.45</b>	0.63	1.44	0.18	1.53						
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.98	1.27	0.85	0.07	<b>0.78</b>	0.55	0.42	0.20	0.29	<b>0.36</b>	0.10	0.10	0.03	0.07	<b>0.10</b>	0.23	0.49	0.10	0.59	<b>0.36</b>					
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	A	1.00	1.05	0.75	0.08	<b>0.71</b>	0.17	0.13	0.08	0.13	<b>0.17</b>	0.13	0.13	0.08	0.08	<b>0.13</b>	0.08	0.17	0.04	0.04	<b>0.13</b>					
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	B	0.96	1.04	0.72	0.08	<b>0.68</b>	0.32	0.16	0.12	0.16	<b>0.20</b>	0.12	0.12	0.08	0.08	<b>0.12</b>	0.12	0.28	0.04	0.00	<b>0.16</b>					
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	1.50	1.58	1.26	0.16	<b>1.10</b>	6.62	4.02	2.13	3.78	<b>4.18</b>	4.18	1.10	0.87	0.87	<b>1.81</b>	2.68	3.70	0.87	0.24						
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A																									
Dimetilestireno	1	C10H10	HAP	A	0.08	0.09	0.06	0.01	<b>0.06</b>	0.03	0.02	0.02	0.11	<b>0.04</b>	0.04	0.04	0.05	0.02	<b>0.04</b>	0.09	0.07	0.08	0.01	<b>0.07</b>					
Metilurano	7.35	C5H6O	HAP	B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.07	0.07	0.15	<b>0.07</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.07	0.07	0.07	0.96	<b>0.22</b>						
Estireno	1.7	C8H8	HAP	A	0.00	0.77	0.77	0.09	<b>0.43</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	1.04	1.70	0.87	0.51	<b>1.21</b>	2.81	2.98	4.01	0.02	<b>2.64</b>					
feniletino	NA	C8H6	HAP	A	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.12	0.12	0.19	<b>0.12</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.06	0.43	0.06	<b>0.00</b>	0.06	0.43	0.06	1.55	<b>0.43</b>			
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.06	0.43	0.06	<b>0.00</b>	0.06	0.43	0.06	1.55	<b>0.43</b>	

Tabla 5.1. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2019					2021					2020					2021				
					HU	SV	CO	JA	GU	HU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	CS	ZC	CI	VI	CS-I
<b>Total PMFO</b>					<b>526</b>	<b>604</b>	<b>532</b>	<b>108</b>	<b>438</b>	<b>241</b>	<b>164</b>	<b>171</b>	<b>249</b>	<b>209</b>	<b>90</b>	<b>64</b>	<b>55</b>	<b>36</b>	<b>65</b>	<b>184</b>	<b>197</b>	<b>158</b>	<b>102</b>	<b>172</b>
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	20.50	21.25	15.83	1.21	<b>14.39</b>	0.55	1.07	0.84	0.54	<b>0.71</b>	1.34	1.30	0.64	0.65	<b>1.10</b>	1.67	1.79	1.59	0.33	<b>1.50</b>
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	15.09	7.19	6.06	1.21	<b>6.98</b>	0.20	1.15	1.57	0.84	<b>0.91</b>	0.64	0.76	0.43	0.24	<b>0.59</b>	0.40	0.61	0.45	0.07	<b>0.45</b>
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	7.72	10.31	12.10	1.28	<b>7.86</b>	0.54	0.47	0.33	0.46	<b>0.45</b>	0.12	0.11	0.10	0.09	<b>0.11</b>	1.79	1.44	0.69	0.03	<b>1.19</b>
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	8.03	11.14	5.95	0.84	<b>6.42</b>	3.84	0.93	0.47	1.10	<b>1.72</b>	0.05	0.02	0.02	0.02	<b>0.03</b>	0.29	0.22	0.09	1.33	<b>0.40</b>
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	3.79	3.34	2.28	0.25	<b>2.34</b>	0.11	0.11	0.08	0.24	<b>0.13</b>	0.11	0.07	0.07	0.07	<b>0.08</b>	0.15	0.16	0.11	0.06	<b>0.14</b>
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	4.44	3.91	3.63	0.41	<b>3.03</b>	1.57	1.06	0.68	0.54	<b>0.98</b>	0.24	0.32	0.16	0.15	<b>0.25</b>	0.71	0.97	0.63	0.99	<b>0.85</b>
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	5.30	6.80	3.55	0.45	<b>3.96</b>	3.12	0.51	0.30	0.64	<b>1.29</b>	0.10	0.05	0.03	0.04	<b>0.05</b>	0.74	0.42	0.23	0.40	<b>0.48</b>
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	2.60	2.27	1.98	0.22	<b>1.71</b>	1.70	0.35	0.23	0.31	<b>0.72</b>	0.16	0.13	0.06	0.07	<b>0.12</b>	0.35	0.55	0.18	3.81	<b>0.95</b>
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	3.83	2.85	1.38	0.11	<b>1.95</b>	13.04	0.52	0.22	0.47	<b>4.26</b>	0.07	0.96	0.06	0.02	<b>0.06</b>	1.10	0.39	0.20	0.69	<b>0.60</b>
Tribromometano	NA	CHBr <sub>3</sub>	ALC	A	0.00	0.29	0.21	0.03	<b>0.13</b>	0.48	0.05	0.09	0.08	<b>0.21</b>	3.59	3.46	2.47	1.38	<b>3.00</b>	0.21	0.26	0.05	1.44	<b>0.40</b>
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	1.20	0.30	0.57	0.41	<b>0.69</b>	0.04	0.02	0.00	0.02	<b>0.02</b>	0.34	0.14	0.07	0.09	<b>0.18</b>
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.02	0.00	0.02	<b>0.02</b>	0.34	0.14	0.07	0.09	<b>0.18</b>	
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	115.29	121.03	143.90	18.36	<b>98.83</b>	8.86	2.32	2.66	4.68	<b>4.98</b>	0.17	0.13	0.13	0.38	<b>0.17</b>	4.30	2.03	1.27	0.72	<b>2.28</b>
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	58.99	57.51	58.65	9.62	<b>45.50</b>	13.25	13.49	13.74	20.00	<b>14.98</b>	1.42	3.81	3.91	3.81	<b>3.18</b>	7.37	8.96	8.27	9.58	<b>8.51</b>
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl <sub>4</sub>	ALQ	A	1.67	2.89	1.76	0.20	<b>1.63</b>	0.16	0.17	0.12	0.16	<b>0.15</b>	0.08	0.07	0.05	0.03	<b>0.06</b>	0.19	0.13	0.10	0.13	<b>0.14</b>
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	40.84	75.38	47.36	3.86	<b>41.89</b>	68.98	33.37	20.18	55.64	<b>45.39</b>	30.51	6.07	2.81	2.33	<b>11.42</b>	38.47	17.61	10.09	0.08	<b>19.14</b>
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	13.39	15.07	12.10	1.18	<b>10.28</b>	2.26	3.27	2.28	2.28	<b>2.43</b>	0.17	0.15	0.11	0.11	<b>0.13</b>	2.41	3.96	5.07	1.33	<b>3.31</b>
Benceno	0.79	C6H6	HAP	A/B	3.17	3.97	2.80	0.18	<b>2.50</b>	0.81	0.20	0.21	0.29	<b>0.41</b>	0.12	0.08	0.06	0.05	<b>0.08</b>	0.34	0.21	0.13	0.01	<b>0.21</b>
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	18.60	29.50	24.60	1.47	<b>18.54</b>	25.58	14.08	37.76	44.19	<b>31.82</b>	5.69	3.00	1.35	1.35	<b>3.18</b>	16.28	16.46	4.77	6.12	<b>12.91</b>
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	17.57	26.17	21.15	1.43	<b>16.56</b>	25.60	15.56	25.67	32.77	<b>25.74</b>	6.17	3.15	1.51	1.51	<b>3.44</b>	18.64	18.64	5.74	13.69	<b>15.85</b>
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	21.32	27.58	18.51	1.50	<b>17.02</b>	2.62	1.50	0.84	1.31	<b>1.59</b>	1.22	1.12	0.94	0.75	<b>1.03</b>	0.84	0.94	0.37	1.03	<b>0.84</b>
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	8.30	9.50	6.98	0.73	<b>6.29</b>	4.88	3.34	2.74	4.45	<b>3.89</b>	0.68	0.47	0.34	0.34	<b>0.51</b>	2.05	2.35	1.54	0.77	<b>1.88</b>
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	11.95	19.36	16.78	1.12	<b>12.30</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	4.05	2.73	1.26	0.84	<b>2.59</b>	10.90	8.32	5.52	0.84	<b>7.34</b>
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	HAP	A	9	C9H12	HAP	A	10.26	12.42	8.28	0.81	<b>7.83</b>	3.33	1.89	1.17	1.62	<b>2.07</b>	1.80	1.71	1.35	1.08	<b>1.62</b>	
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	5.04	5.76	4.05	0.54	<b>3.78</b>	1.71	0.90	0.45	0.90	<b>0.99</b>	0.36	0.54	0.10	0.29	<b>0.36</b>	0.27	<b>0.45</b>	0.63	1.44	0.18
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	0.98	1.27	0.85	0.07	<b>0.78</b>	0.55	0.42	0.20	0.29	<b>0.36</b>	0.10	0.10	0.03	0.07	<b>0.10</b>	0.23	0.49	0.10	0.59	<b>0.36</b>
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	1.00	1.05	0.75	0.08	<b>0.71</b>	0.17	0.13	0.08	0.08	<b>0.13</b>	0.17	0.13	0.08	0.13	<b>0.18</b>	0.17	0.04	0.04	<b>0.13</b>	
o-Propiltolueno	4.18	C10H14	HAP	A	0.96	1.04	0.72	0.08	<b>0.68</b>	0.32	0.16	0.12	0.16	<b>0.20</b>	0.12	0.08	0.08	0.12	<b>0.12</b>	0.12	0.28	0.04	0.00	<b>0.16</b>
m-Propiltolueno	4	C10H14	HAP	A	1.50	1.58	1.26	0.16	<b>1.10</b>	6.62	4.02	2.13	3.78	<b>4.18</b>	4.18	1.10	0.87	0.87	<b>1.81</b>	2.68	3.70	0.87	0.24	
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	NA	C7H5N	HAP	A	0.08	0.09	0.06	0.01	<b>0.06</b>	0.03	0.02	0.11	<b>0.04</b>	0.04	0.04	0.05	0.02	<b>0.04</b>		
Benzonitrilo	1	C10H10	HAP	A	7.35	C5H6O	HAP	B	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.07	0.07	0.15	<b>0.07</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>		
Dimetilesíntero	1.7	C8H8	HAP	A	0.00	0.77	0.77	0.09	<b>0.43</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	1.04	1.70	0.87	0.51	<b>1.21</b>	2.81	2.98	4.01	0.02	<b>2.64</b>
Metilfurano	NA	C8H6	HAP	A	6.19	C7H8O	HAP	A	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.12	0.12	0.19	<b>0.12</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>		
Etilfurano																								
Peniletino																								
Metoxibenceno																								

Tabla 5.1. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo Origen	2019			2021			2020			2021			2021						
				HU	SE	CO	JA	GU	SE	CO	JA	GU	CS	ZC	CI	VI	CS-I	ZC	CI	VI	CS-I	
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0.63	0.63	0.63	<b>0.63</b>	0.07	0.14	0.28	<b>0.21</b>	0.63	0.63	<b>0.63</b>	0.07	0.07	0.07	0.07	<b>0.07</b>		
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	-0.03	-0.03	-0.02	<b>-0.03</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	-0.02	-0.03	<b>-0.03</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>		
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0.74	0.74	0.74	<b>0.74</b>	0.16	0.08	0.16	<b>0.16</b>	0.74	0.74	<b>0.74</b>	0.08	0.16	0.16	0.08	<b>0.16</b>		
Gutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.37	0.37	0.37	<b>0.33</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.21</b>	0.37	0.37	<b>0.37</b>	0.00	1.12	0.00	0.00	<b>0.45</b>		
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0.41	0.32	0.41	<b>0.41</b>	0.59	0.32	0.54	<b>0.50</b>	0.41	0.41	<b>0.41</b>	0.59	1.58	1.31	0.50	<b>1.08</b>		
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0.42	0.42	0.42	<b>0.42</b>	0.14	0.05	0.09	<b>0.19</b>	0.42	0.42	<b>0.42</b>	0.14	0.80	0.42	0.14	<b>0.47</b>		
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0.61	0.61	0.61	<b>0.61</b>	0.68	0.75	0.61	<b>0.68</b>	0.61	0.61	<b>0.61</b>	0.20	<b>0.54</b>	0.68	1.15	0.95	0.75	<b>0.88</b>
Gioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0.80	0.80	0.44	<b>0.35</b>	<b>0.62</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.62	0.80	0.80	<b>0.80</b>	0.00	0.18	0.00	0.00	<b>0.09</b>	
Metilgioxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	1.01	1.01	0.67	<b>0.45</b>	<b>0.78</b>	0.00	0.00	<b>0.22</b>	1.01	1.01	1.01	<b>1.01</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B																		
2,4-Hexadieno	NA	C6H6O2	ALD	A/B																		
Penilacetaldehído	NA	C8H8O	ALD	A/B																		
2-Hidroxibenzaldehído	NA	C7H6O2	ALD	A/B																		
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B																		
4-Penten-1-ol	NA	C5H8O	ALD	A/B																		
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B																		
Erdolim	NA	C10H16O2	ALD	B																		
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B																		
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B																		
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	4.66	5.90	4.27	<b>0.73</b>	<b>3.85</b>	0.27	0.34	0.36	<b>0.42</b>	<b>0.35</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.39	0.53	0.43	0.46	0.47
Ácido pirívico	NA	C3H4O3	ACA	A/B																		
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B																		
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B																		
Ácido Frálico	NA	C8H6O4	ACA	A																		
Hexametilclorotrisiloxano	NA	C6H18O3Si3	SLX	A																		
Octametilciclotetrasiloxano	-0.05	C8H24O4Si4	SLX	A	-0.02	-0.03	-0.02	0.00	<b>-0.02</b>	0.00	-0.01	0.00	-0.03	<b>-0.01</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	
Benzíalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.05	1.18	0.28	<b>0.33</b>	<b>0.38</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.28	0.47	0.42	0.14	<b>0.38</b>	
Penol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.14	0.10	0.14	<b>0.19</b>	<b>0.14</b>	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.10	0.10	0.05	0.19	<b>0.10</b>	
Hexíalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.46	0.20	0.11	<b>0.11</b>	<b>0.23</b>	0.03	0.00	<b>0.03</b>	0.11	0.95	0.06	2.55	<b>0.83</b>	

**Tabla 5.2.** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV y campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. MA, ciudad de Madrid; AMA, área metropolitana Madrid; CM, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector suroeste (San Pablo de los Montes); NE, fondo regional sector noreste (El Atazar); M, media campaña de Madrid; BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Ví; B, media campaña de Barcelona; PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL; ALC, alcanos; ALQ, alquenos; HAP, hidrocarburos aromáticos; TER, terpenos; CET, cetonas; EST, ésteres; ALD, aldehídos; ACA, ácidos carboxílicos; SLX, siloxanos; OOH, alcoholes. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1}\text{COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Venecek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019. NA, indica que no disponemos de valores MIR para la especie específica y por tanto no se puede determinar el PMFO.

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	MA	AMA	CM	SW	NE	M	BC	VA	CO	PV	B	PO	CC	FM	FN	CyL	2020		
																					2021	2019	2019
<b>Total PMFO</b>																							
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	2.23	1.51	1.24	1.36	1.30	<b>1.61</b>	1.26	2.09	1.50	1.62	<b>1.66</b>	1.22	1.22	1.00	1.45	1.26			
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	1.47	0.70	0.35	0.24	0.34	<b>0.76</b>	0.39	0.84	0.46	0.62	<b>0.61</b>	0.85	0.62	0.51	0.76	<b>0.76</b>			
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	1.98	1.52	1.42	1.32	1.25	<b>1.57</b>	1.17	1.12	0.94	0.76	<b>0.95</b>	0.21	0.15	0.14	0.15	<b>0.17</b>			
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	1.32	0.45	0.16	0.17	0.08	<b>0.54</b>	2.51	0.29	0.17	0.19	<b>0.65</b>	0.08	0.02	0.03	0.02	<b>0.03</b>			
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	0.16	0.14	0.14	0.14	0.18	<b>0.14</b>	0.39	0.36	0.26	0.28	<b>0.32</b>	0.10	0.14	0.10	0.08	<b>0.12</b>			
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	1.21	0.89	0.75	0.75	1.00	<b>0.94</b>	0.35	0.34	0.28	0.27	<b>0.30</b>	0.30	0.23	0.24	0.25	<b>0.26</b>			
Heptano	1.37	C7H16	ALC	A	0.97	0.36	0.25	0.23	0.25	<b>0.47</b>	3.63	1.99	1.03	1.07	<b>1.77</b>	0.07	0.04	0.04	0.03	<b>0.04</b>			
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	0.56	0.43	0.43	0.36	0.30	<b>0.44</b>	0.49	0.36	0.23	0.21	<b>0.30</b>	0.23	0.13	0.13	0.13	<b>0.15</b>			
Metilclihexano	1.86	C7H14	ALC	A	0.74	0.32	0.33	0.15	0.28	<b>0.41</b>	0.74	0.48	0.28	0.30	<b>0.43</b>	0.06	0.04	0.04	0.02	<b>0.04</b>			
Tribromometano	NA	CHBr <sub>3</sub>	ALC	A	0.14	0.05	0.01	0.01	0.01	<b>0.07</b>	0.04	0.08	0.18	0.13	<b>0.43</b>	0.33	0.33	0.27	<b>0.44</b>				
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.34	0.19	0.05	0.04	0.05	<b>0.18</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.02</b>				
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.14	0.05	0.01	0.01	0.01	<b>0.07</b>	0.04	0.08	0.18	0.13	<b>0.69</b>	0.43	0.33	0.33	0.27	<b>0.44</b>			
Hepteno	4.22	C7H14	ALQ	A	5.19	1.86	1.14	0.97	1.10	<b>2.36</b>	5.06	13.50	8.61	11.73	<b>10.55</b>	0.21	0.13	0.17	0.08	<b>0.17</b>			
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	12.49	13.32	15.09	13.49	16.12	<b>13.63</b>	4.91	5.99	4.71	5.88	<b>5.57</b>	2.32	0.87	0.93	0.69	<b>1.18</b>			
Tetracloroetileno	0.74	C2Cl <sub>4</sub>	ALQ	A	0.67	0.24	0.13	0.05	0.07	<b>0.29</b>	3.02	2.17	0.90	0.78	<b>1.56</b>	0.27	0.04	0.05	0.03	<b>0.10</b>			
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	75.66	35.50	19.18	16.40	12.74	<b>39.03</b>	38.87	19.50	16.96	16.60	<b>21.55</b>	12.62	2.53	3.34	2.29	<b>4.98</b>			
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	5.87	3.40	2.77	2.43	3.66	<b>3.81</b>	4.95	3.40	2.02	1.78	<b>2.82</b>	0.88	0.24	0.13	0.54	<b>0.41</b>			
Beneno	0.79	C6H <sub>6</sub>	HAP	A/B	0.34	0.15	0.12	0.09	0.09	<b>0.18</b>	0.32	0.42	0.32	0.42	<b>0.73</b>	0.15	0.05	0.05	0.04	<b>0.07</b>			
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	79.68	53.98	48.04	40.02	40.58	<b>56.92</b>	17.81	6.98	5.02	5.14	<b>7.96</b>	7.34	2.57	2.14	5.57	<b>4.04</b>			
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	67.25	41.80	34.42	29.76	29.18	<b>44.67</b>	15.92	9.32	4.73	4.59	<b>7.89</b>	8.17	3.51	3.08	7.03	<b>4.95</b>			
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	2.34	0.94	0.65	0.65	1.22	<b>1.22</b>	8.42	4.02	2.43	1.96	<b>3.74</b>	2.52	1.40	1.31	2.34	<b>1.78</b>			
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	7.96	4.19	3.34	2.70	3.12	<b>4.71</b>	1.71	1.16	0.77	0.68	<b>1.03</b>	4.11	0.81	0.51	1.97	<b>1.67</b>			
mp-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	15.24	7.69	5.59	5.38	<b>7.83</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	HAP	A	0.14	0.04	0.03	0.03	0.02	<b>0.08</b>	0.12	0.08	0.12	<b>0.12</b>	0.28	0.13	0.08	0.13	0.21	<b>0.13</b>			
Trimetilbenceno isomero.1	9	C9H12	HAP	A	2.52	1.08	0.54	0.72	1.17	<b>1.35</b>	3.24	1.98	1.08	0.90	<b>1.62</b>	4.14	1.80	2.16	2.97	<b>2.52</b>			
Trimetilbenceno isomero.2	9	C9H12	HAP	A	1.17	0.54	0.27	0.36	0.72	<b>0.63</b>	1.80	0.90	0.54	0.45	<b>0.81</b>	1.17	1.08	1.17	0.99	<b>1.08</b>			
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.42	0.20	0.10	0.20	0.20	<b>0.23</b>	0.36	0.23	0.13	0.20	<b>0.20</b>	0.81	0.23	0.23	0.26	<b>0.36</b>			
o-Propiltolueno	4.18	C10H <sub>14</sub>	HAP	A	0.13	0.08	0.04	0.08	0.08	<b>0.08</b>	0.21	0.13	0.08	0.13	<b>0.13</b>	0.21	0.08	0.13	0.17	<b>0.13</b>			
m-Propiltolueno	4	C10H <sub>14</sub>	HAP	B	0.20	0.12	0.08	0.08	0.12	<b>0.12</b>	0.28	0.16	0.08	0.16	<b>0.16</b>	0.28	0.12	0.08	0.04	<b>0.16</b>			
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	5.44	2.21	1.10	1.42	2.60	<b>2.76</b>	0.47	0.39	0.24	0.24	<b>0.32</b>	2.13	0.95	0.87	3.15	<b>1.42</b>			
Benzonitrilo	NA	C7H5N	HAP	A	0.05	0.03	0.03	0.02	0.58	<b>0.08</b>	0.03	0.04	0.07	0.03	<b>0.04</b>	0.04	0.03	0.02	0.02	<b>0.03</b>			
Dimetilestireno	1	C10H <sub>10</sub>	HAP	A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	<b>0.07</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			
Metilfurano	7.35	C5H <sub>6</sub> O	HAP	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	1.28	1.17	0.61	0.61	<b>0.87</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			
Etileno	1.7	C8H <sub>8</sub>	HAP	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			
Peniletino	NA	C8H <sub>6</sub>	HAP	A	0.06	0.06	0.06	0.12	0.12	<b>0.06</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			
Metoxibenceno	6.19	C7H8O	HAP	A	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	<b>0.06</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>			

Tabla 5.2. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	MA	CM	SW	NE	M	BC	VA	CO	PV	B	PO	CC	FM	FN	Cyl	2020	
																				2019	2021
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	5.91	4.58	6.15	3.74	20.10	<b>6.27</b>	3.06	6.91	4.90	<b>5.31</b>	2.53	1.81	2.69	0.72	<b>1.85</b>		
$\alpha$ -pineno	4.02	C10H16	TER	B	13.51	9.17	9.93	6.99	21.11	<b>11.06</b>	3.34	9.97	9.81	3.58	<b>5.91</b>	2.49	2.09	1.77	0.68	<b>1.93</b>	
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	6.17	2.56	2.31	1.58	13.72	<b>4.14</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.77	0.41	0.24	0.20	<b>0.49</b>	
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	2.14	1.13	1.13	0.82	24.32	<b>3.15</b>	1.64	1.76	1.95	1.01	<b>1.45</b>	2.21	1.26	1.07	0.88	<b>1.45</b>	
$\beta$ -Pineno	3.47	C10H16	TER	B	1.01	0.83	0.66	0.73	5.38	<b>1.18</b>	0.28	0.49	0.28	<b>0.35</b>	0.62	0.35	0.21	0.10	<b>0.35</b>		
$\alpha$ -Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0.26	0.15	0.10	0.10	0.15	<b>0.15</b>	0.05	0.00	0.10	<b>0.05</b>	0.10	0.05	0.05	0.10	<b>0.10</b>		
Valerolactona	NA	C5H8O2	CET	B																	
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	1.18	1.00	0.79	1.10	0.66	<b>0.99</b>	0.39	0.38	0.37	0.44	<b>0.40</b>	0.23	0.18	0.36	0.19	<b>0.20</b>	
Sabinacetona	4.05	C9H14O	CET	B	3.65	2.31	2.19	2.03	4.25	<b>2.71</b>	0.53	0.65	0.61	0.45	<b>0.53</b>	0.85	0.73	0.85	0.61	<b>0.77</b>	
Benzosiquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.11	1.20	1.08	<b>1.14</b>	0.28	0.28	0.28	0.28	<b>0.28</b>		
Hidroxacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0.03	0.00	0.03	0.03	0.03	<b>0.03</b>	0.42	0.52	0.49	0.24	<b>0.38</b>	0.31	0.31	0.31	<b>0.31</b>		
Hexanona	3.47	C6H12O	CET	A/B	0.02	0.05	0.02	0.03	0.02	<b>0.02</b>	0.14	0.20	0.11	0.05	<b>0.11</b>	0.14	0.14	0.14	<b>0.14</b>		
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	<b>0.04</b>	0.11	0.11	0.19	<b>0.15</b>	0.11	0.23	0.04	0.34	<b>0.23</b>		
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0.27	0.18	0.09	0.09	0.18	<b>0.18</b>	0.27	0.27	0.27	<b>0.27</b>	0.27	0.82	0.82	0.82	<b>0.82</b>		
4-Metil-2-pentanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	<b>0.04</b>	0.11	0.11	0.19	<b>0.15</b>	0.11	0.23	0.04	0.34	<b>0.23</b>		
3-Buten-2-ona / Metil vinil cetona	9.06	C4H6O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.09	0.28	0.28	0.28	<b>0.28</b>		
Octanona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.22	0.22	0.22	<b>0.22</b>		
Biacetil/2,3-Butanodiona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	<b>0.02</b>	0.03	0.03	0.03	<b>0.05</b>	0.05	0.15	0.08	0.15	<b>0.12</b>		
Ciclohexanona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.03	<b>0.03</b>	0.03	0.25	0.25	0.25	<b>0.25</b>		
Heptanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.03	<b>0.03</b>	0.03	0.15	0.21	0.06	<b>0.18</b>		
2-Pantanona	3.06	C5H10O	CET	A/B	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	<b>0.03</b>	0.09	0.09	0.09	<b>0.09</b>	0.09	0.15	0.21	0.06	<b>0.18</b>		
Nonanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.12	0.12	0.12	<b>0.12</b>		
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B																	
Norpinona	NA	C9H14O	CET	A/B																	
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O2	CET	A/B																	
Butilacetato	1	C6H12O2	EST	A/B	1.62	0.68	0.27	0.20	0.22	<b>0.76</b>	7.23	7.75	2.31	1.60	<b>4.28</b>	0.27	0.11	0.20	0.22	<b>0.16</b>	
n-Propilacetato	0.95	C5H10O2	EST	A	0.08	0.04	0.02	0.01	0.03	<b>0.04</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	<b>0.00</b>	
1-Metoxi-2-propil acetato	1.79	C6H12O3	EST	A	0.20	0.07	0.02	0.00	0.00	<b>0.09</b>	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	
Hepanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	0.67	1.46	1.14	0.53	3.30	<b>1.31</b>	9.19	7.10	10.51	12.07	<b>10.12</b>	0.32	0.32	0.32	0.32	<b>0.32</b>	
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	4.70	7.22	5.79	4.13	14.67	<b>6.76</b>	11.40	9.63	4.58	5.73	<b>7.62</b>	2.12	1.72	2.69	0.52	<b>1.78</b>	
Propaldehido	4.6	C5H10O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	<b>0.00</b>	8.74	7.45	5.01	6.03	<b>6.76</b>	0.41	0.41	0.41	0.41	<b>0.41</b>	
Nonanal	3	C9H18O	ALD	A/B	0.09	0.48	0.24	0.15	0.15	<b>0.30</b>	5.43	4.08	3.51	3.84	<b>4.17</b>	0.27	0.27	0.27	0.27	<b>0.27</b>	
Glicolaldehido	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	0.05	0.00	0.00	0.00	0.56	<b>0.47</b>	8.85	11.04	3.09	3.04	<b>6.13</b>	0.42	0.42	0.42	0.42	<b>0.42</b>	
Phonaldehido	4	C10H16O2	ALD	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>	3.76	3.56	2.92	2.68	<b>3.12</b>	0.36	0.36	0.36	0.36	<b>0.36</b>	
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	0.42	0.96	0.75	0.33	2.29	<b>0.88</b>	3.42	3.34	3.25	3.21	<b>3.29</b>	0.46	0.50	0.54	0.50	<b>0.46</b>	
Formaldehido	7.16	CH2O	ALD	A/B	15.25	14.32	14.89	15.82	17.40	<b>14.96</b>	7.88	7.23	5.08	5.51	<b>6.30</b>	2.36	1.72	2.79	1.72	<b>1.93</b>	
Acetaldehido	6.07	C2H4O	ALD	A/B	15.11	14.75	14.45	11.11	17.48	<b>14.69</b>	4.07	5.10	5.77	3.22	<b>4.19</b>	1.15	1.34	0.55	1.03	<b>1.27</b>	
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0.03	0.06	0.03	0.00	0.15	<b>0.06</b>	0.89	0.67	0.58	0.67	<b>0.67</b>	0.28	0.28	0.28	0.28	<b>0.28</b>	
Pentanal	4.88	C5H10O	ALD	A/B	0.15	0.34	0.24	0.15	1.07	<b>0.29</b>	1.95	1.66	1.37	1.56	<b>1.56</b>	0.44	0.44	0.44	0.44	<b>0.44</b>	
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	0.33	0.43	0.71	0.49	0.22	<b>0.43</b>	0.60	1.25	1.57	1.95	<b>1.47</b>	0.49	0.49	0.49	0.49	<b>0.49</b>	
3-Hidroxibenzoaldehido	NA	C7H6O2	ALD	A/B																	
4-Hidroxibenzoaldehido	NA	C7H6O2	ALD	A/B																	

Tabla 5.2. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	2021						2019						2020
					MA	AMA	CM	SW	NE	M	BC	VA	PV	CO	CC	PO	B
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0.21	0.21	0.14	0.14	0.14	0.21	0.70	2.16	0.63	0.77	0.63	0.63	0.63
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
Crotomaldehído	8.18	C4H6O	ALD	A/B	0.16	0.25	0.16	0.16	0.00	0.16	0.25	0.25	0.25	0.74	0.74	0.74	0.74
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.12	0.12	0.08	0.12	0.37	0.37	0.37
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	A/B	0.50	0.86	0.63	0.41	1.49	0.77	0.14	0.14	0.14	0.14	0.41	0.41	0.41
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	A/B	0.19	0.19	0.14	0.09	0.47	0.19	0.14	0.14	0.14	0.14	0.42	0.42	0.42
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	A/B	0.81	1.22	0.88	0.68	2.92	1.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.68	0.61	0.61
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.27	0.18	0.27	0.80	0.80	0.80
Metilglicoxal	11.2	C3H4O2	ALD	A/B	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.34	0.34	0.34	1.01	1.01	1.01
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B													
2,4-Hexadienal	NA	C6H6O2	ALD	A/B													
fenilacetadehído	NA	C8H8O	ALD	A/B													
2-Hidroxibenzedhído	NA	C7H6O2	ALD	A/B													
o-Tolualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	-0.03	-0.03
4-Penten-1-al	NA	C5H8O	ALD	A/B													
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C5H10O2	ALD	A/B													
Endolim	NA	C10H16O2	ALD	B													
4-Oxo-2-pentenal	NA	C6H6O	ALD	A/B													
2-Butenedial	NA	C4H4O2	ALD	A/B													
Ácido propanoico	1.35	C3H6O2	ACA	B	0.43	0.42	0.74	0.76	0.58	0.51	0.32	0.41	0.66	0.55	0.49	0.03	0.00
Ácido pirúvico	NA	C3H4O3	ACA	A/B													
Ácido pinónico	NA	C10H16O3	ACA	B													
Ácido Benzoico	NA	C7H6O2	ACA	A/B													
Ácido Frálico	NA	C8H6O4	ACA	A													
Hexametilciclosiloxano	NA	C6H18O3S3	SLX	A													
Octametilciclosiloxano	-0.05	C8H24O4S4	SLX	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzílalcohol	4.71	C7H8O	OOH	B	0.75	0.42	0.28	0.57	0.38	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
fenol	2.41	C6H5OH	OOH	A/B	0.10	0.12	0.10	0.34	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexíalcohol	2.87	C6H14O	OOH	B	0.14	0.14	0.11	0.11	0.17	0.14	0.23	0.14	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00

**Tabla 5.3** Niveles medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada COV en las campañas de julio 2022. B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca; V, Valencia interior; BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón; ALC, alcanos; ALQ, alquenos; HAP, hidrocarburos aromáticos; TER, terpenos; CET, cetonas; EST, ésteres; ALD, aldehídos; ACA, ácidos carboxílicos; SLX, siloxanos; OOH, alcoholos. MIR ( $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1}\text{COV}$ ), o capacidad máxima de formación de  $\text{O}_3$  para cada COV (Véncsek et al., 2018). A, antropogénico; B, biogénico; A/B ambos. En cada grupo de COVs se ordenan según concentración media en HU-2019. NA, indica que no disponemos de valores MIR para la especie específica y por tanto no se puede determinar el FMFO.

## Julio 2022

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	B22	T22	P-T	LL22	Z22	TE22	HU22	MON	V22	BI22	P-BI	VI22	NA22	LR22	
<b>Total PMFO</b>																			
Dodecano	0.785	C12H26	ALC	A	<b>79</b>	<b>61</b>	<b>75</b>	<b>49</b>	<b>61</b>	<b>42</b>	<b>117</b>	<b>186</b>	<b>22</b>	<b>85</b>	<b>113</b>	<b>51</b>	<b>68</b>	<b>66</b>	
Tetradecano	0.749	C14H30	ALC	A	0.14	0.33	0.58	0.13	0.22	0.13	0.23	0.06	0.08	0.16	0.21	0.12	0.27	0.24	
Decano	0.926	C10H22	ALC	A	0.13	0.40	0.94	0.10	0.05	0.05	0.09	0.16	0.25	0.05	0.13	0.18	0.13	0.12	
Hexano	1.55	C6H14	ALC	A	0.03	0.08	0.07	0.05	0.06	0.08	0.06	0.08	0.02	0.08	0.03	0.06	0.04	0.10	
Undecano	0.849	C11H24	ALC	A	0.04	0.05	0.05	0.09	0.05	0.06	0.02	0.07	0.06	0.02	0.05	0.04	0.02	0.04	0.02
Nonano	1.03	C9H20	ALC	A	0.14	0.23	0.49	0.08	0.10	0.05	0.25	0.58	0.03	0.17	0.44	0.06	0.07	0.09	
Hepano	1.37	C7H16	ALC	A	0.05	0.11	0.06	0.03	0.04	0.04	0.01	0.06	0.09	0.01	0.23	0.75	0.03	0.04	0.03
Octano	1.15	C8H18	ALC	A	0.04	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.02	0.08	0.19	0.02	0.09	0.27	0.03	0.03	0.03
Metilciclohexano	1.86	C7H14	ALC	A	0.07	0.18	0.08	0.04	0.05	0.04	0.06	0.08	0.04	0.04	0.67	2.82	0.04	0.05	0.04
Tribromometano	NA	CHBr <sub>3</sub>	ALC	A															
2,2-Dimetilbutano	1.3	C6H14	ALC	A	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
2-Metilpentano	1.77	C6H14	ALC	A	0.02	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	
Hepeno	4.22	C7H14	ALQ	A	0.23	0.23	0.06	0.17	0.18	0.06	0.18	0.26	0.17	0.64	1.72	0.16	0.16	0.25	
Octeno	3.46	C8H16	ALQ	A	0.73	1.00	0.66	1.23	1.68	1.01	1.45	2.29	0.70	1.58	2.66	1.25	1.20	1.52	
Tetraoroceteno	0.74	C2Cl <sub>4</sub>	ALQ	A	0.09	0.03	0.03	0.04	0.06	0.02	0.09	0.03	0.02	0.11	0.06	0.04	0.03	0.04	
Tolueno	4.02	C7H8	HAP	A	843	1085	2143	240	345	105	349	3.55	1.12	9.83	20.57	2.53	6.03	3.04	
Propilbenceno	2.15	C9H12	HAP	A	0.52	0.18	0.15	0.18	0.21	0.12	1.55	4.24	0.07	0.40	0.80	0.12	0.20	0.17	
Benceno	0.79	C6H <sub>6</sub>	HAP	A/B	0.39	1.19	1.31	0.51	0.45	0.26	0.31	0.27	0.30	0.27	0.19	1.10	0.63	0.51	
Etilbenceno	6.12	C8H10	HAP	A	3.33	2.13	1.69	1.43	2.05	0.70	13.20	36.07	0.61	3.55	7.26	0.85	3.09	1.74	
o-Xileno	7.17	C8H10	HAP	A	4.39	1.65	1.33	1.31	1.84	0.53	10.97	29.75	0.48	3.05	6.30	0.80	2.54	1.59	
1,3,5-Trimetilbenceno	9.35	C9H12	HAP	A	3.88	0.57	0.40	0.77	0.76	0.29	8.41	23.54	0.25	1.50	3.04	0.39	0.69	0.67	
4-Etiltolueno	4.28	C9H12	HAP	A	0.42	0.17	0.13	0.21	0.19	0.11	1.29	3.46	0.08	0.33	0.65	0.12	0.17	0.17	
m,p-Xileno	6.99	C8H10	HAP	A	249	427	243	1.79	2.10	0.65	6.80	17.05	0.60	3.22	5.64	1.18	2.90	1.79	
1,2,3-Triclorobenceno	NA	C6H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	HAP	A															
Trimetilbenceno isomero_1	9	C9H12	HAP	A	0.60	0.20	0.16	0.23	0.23	0.10	1.71	4.64	0.07	0.46	0.95	0.13	0.22	0.20	
Trimetilbenceno isomero_2	9	C9H12	HAP	A	0.73	0.14	0.09	0.21	0.17	0.04	1.61	4.48	0.05	0.31	0.63	0.08	0.14	0.15	
Indano	3.25	C9H10	HAP	A	0.10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.02	0.33	0.92	0.01	0.10	0.18	0.02	0.04	0.04	
o-Propiltolueno	4.18	C10H <sub>14</sub>	HAP	A	0.19	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01	0.33	0.92	0.01	0.07	0.13	0.02	0.03	0.03	
m-Propiltolueno	4	C10H <sub>14</sub>	HAP	B	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.08	0.18	0.01	0.08	0.06	0.02	0.02	0.03	
1,2,4-Trimetilbenceno	7.88	C9H12	HAP	A	0.09	0.06	0.07	0.05	0.05	0.05	0.23	0.60	0.02	0.16	0.16	0.03	0.04	0.05	
Benzonitrilo	NA	C7H <sub>5</sub> N	HAP	A															
Dimetilestireno	1	C10H <sub>10</sub>	HAP	A	0.02	0.03	0.05	0.00	0.04	0.01	0.02	0.06	0.01	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	
Metilfurano	7.35	C5H <sub>6</sub> O	HAP	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Estireno	1.7	C8H <sub>8</sub>	HAP	A	0.34	0.83	0.69	0.66	0.46	0.23	0.45	0.66	0.07	0.41	0.52	0.39	1.31	0.39	
Fenilétileno	NA	C8H <sub>6</sub>	HAP	A	0.61	0.50	0.27	0.30	0.30	0.26	0.15	0.00	0.15	0.30	0.33	0.43	0.34	0.26	
Metoxibenceno	6.19	C7H <sub>8</sub> O	HAP	A															

Tabla 5.3. (Continuación 1/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	Junio 2022							P-BI	BI	VI	V	NA22	LR22	
					BB2	T22	PT	LL22	Z22	TE22	HU22							
Camfeno	4.02	C10H16	TER	B	1.31	1.14	0.20	0.71	1.15	1.67	4.17	0.51	1.06	2.36	3.13	0.80	0.61	
α-pineno	4.02	C10H16	TER	B	1.49	1.75	2.45	0.08	0.50	0.39	1.59	4.13	0.21	0.52	2.25	2.56	1.06	0.35
Limoneno	4.06	C10H16	TER	B	0.31	0.22	0.26	0.06	0.37	0.14	0.75	2.02	0.06	0.18	1.88	0.21	0.17	0.17
m-Cimeno	6.3	C10H14	TER	B	0.87	0.71	0.82	0.26	1.37	0.59	0.78	1.40	0.21	0.71	2.62	0.38	0.34	0.63
β-Pineno	3.47	C10H16	TER	B	0.19	0.13	0.21	0.02	0.06	0.08	0.29	0.81	0.01	0.20	0.77	0.20	0.06	0.06
o-Cimeno	5.14	C10H16	TER	B	0.22	0.04	0.03	0.07	0.05	0.02	0.38	1.01	0.02	0.12	0.08	0.02	0.05	0.04
Valerolactona	NA	CSH8O2	CET	B	0.99	0.63	0.95	0.88	0.95	0.81	0.60	0.85	0.45	1.03	0.84	0.54	0.72	0.73
Acetona	0.343	C3H6O	CET	A/B	0.32	0.33	0.33	0.32	0.58	1.14	0.51	0.74	0.21	0.33	0.35	0.48	0.40	0.66
Sabinacetona	4.05	C9H14O	CET	B	0.32	0.20	0.26	0.25	0.56	0.29	0.19	0.24	0.10	0.30	0.33	0.18	1.15	1.20
Benzoquinona	NA	C6H4O2	CET	A/B	2.47	1.77	2.04	2.31	2.51	1.66	1.77	2.39	0.85	3.83	3.03	1.75	2.81	2.71
Hidroxiacetona	3.08	C3H6O3	CET	A/B	0.32	0.20	0.26	0.25	0.56	0.29	0.19	0.24	0.10	0.30	0.33	0.18	1.15	1.20
Hexanona	34.7	C6H12O	CET	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09
Acetofenona	NA	C8H8O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.07	0.08
2-Butanona	1.53	C4H8O	CET	A/B	0.48	0.22	0.32	0.36	0.27	0.22	0.29	0.13	0.48	0.36	0.21	0.31	0.35	
2-Butanona	3.81	C6H12O	CET	A/B	0.05	0.03	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06	0.04	0.00	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04
4-Metil-2-pentanona	9.06	C4H6O	CET	A/B	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.09	0.07	0.09	0.09
2-Buten-2-ona / Metil vinil cetona	3.06	C8H16O	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.12
Octanona	13.5	C4H6O2	CET	A/B	0.08	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.14	0.14	0.07	0.07
Etacetyl/2,3-Butanediona	1.66	C6H10O	CET	A/B	0.15	0.11	0.09	0.10	0.16	0.11	0.10	0.13	0.05	0.18	0.25	0.06	0.13	0.15
Ciclohexanona	2.74	C7H14O	CET	A/B	0.16	0.17	0.25	0.15	0.09	0.14	0.09	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Heptanona	3.06	C5H10O	CET	A/B	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05
2-Pantanona	1.33	C9H18O	CET	A/B	0.01	0.06	0.08	0.00	0.11	0.07	0.06	0.05	0.01	0.08	0.09	0.13	0.12	0.13
Toluquinona	NA	C7H6O2	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Norpinona	NA	C9H14O	CET	B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,5-Hexadiona	NA	C6H14O2	CET	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Butilacetato	1	C6H12O2	EST	A/B	0.10	0.05	0.03	0.04	0.08	0.02	0.07	0.06	0.02	0.08	0.09	0.10	0.15	0.09
n-Propilacetato	0.95	C5H10O2	EST	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-Metoxi-2-propil acetato	1.79	C6H12O3	EST	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptanal	3.55	C7H14O	ALD	A/B	0.49	0.51	0.33	0.53	0.62	0.49	0.60	0.55	0.19	0.93	0.67	0.57	0.80	1.03
Butanal	5.73	C4H8O	ALD	A/B	1.083	4.74	5.12	5.38	7.06	6.46	5.54	5.96	2.49	7.73	6.69	4.29	6.65	9.14
Pyraldehido	4.6	C5H10	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nenanal	3	C9H18	ALD	A/B	0.12	0.26	0.37	0.25	0.83	0.61	0.25	0.38	0.11	0.82	0.92	1.33	1.20	1.04
Glicolaldehido	4.68	C2H4O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pinonaldehido	4	C10H16O2	ALD	B	2.85	1.34	2.34	1.08	1.39	1.47	0.95	1.08	0.92	2.99	2.96	3.66	1.84	1.47
Hexanal	4.17	C6H12O	ALD	A/B	5.29	4.12	4.46	4.73	5.51	4.45	4.35	4.72	1.81	5.83	5.06	4.17	5.97	7.50
Formaldehido	7.16	CH2O	ALD	A/B	8.74	7.79	8.34	8.49	9.39	8.78	8.78	9.21	3.26	11.53	10.06	8.03	10.83	9.43
Acetaldehido	6.07	C2H4O	ALD	A/B	5.41	3.89	5.17	5.35	5.53	4.37	4.00	4.85	2.23	8.60	6.40	3.53	4.57	5.25
Octanal	3.06	C8H16O	ALD	A/B	0.10	0.00	0.03	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.07	0.08	0.12
Pentalanal	4.88	C5H10	ALD	A/B	1.89	1.50	1.53	1.32	2.01	1.93	1.75	1.75	0.77	1.99	1.78	1.48	1.95	2.49
Metacroleína	5.43	C4H6O	ALD	A/B	1.31	0.14	0.31	0.06	0.15	0.08	0.08	0.09	0.03	0.16	0.25	0.11	0.21	0.20
3-Hidroxibenzoaldehido	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4-Hidroxibenzoaldehido	NA	C7H6O2	ALD	A/B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 5.3. (Continuación 2/2).

Nombre	MIR	Fórmula	Grupo	Origen	Junio 2022										NA22	LR22		
					B22	T22	P-T	LI,22	Z22	TE22	HU22	MON	BI	P-BI	VI			
Acroleína	6.98	C3H4O	ALD	A	0.24	0.20	0.24	0.27	0.30	0.20	0.22	0.29	0.08	0.27	0.14	0.31	0.34	
Benzaldehído	-0.33	C7H6O	ALD	AB	-0.05	-0.04	-0.06	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	-0.04	-0.02	-0.05	-0.04	-0.04	-0.05	
Crotonaldehído	8.18	C4H6O	ALD	AB	0.36	0.17	0.22	0.22	0.46	0.21	0.19	0.25	0.13	0.51	0.25	0.57	0.57	
Glutaraldehído	4.13	C5H8O2	ALD	A	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.04	
Isobutanal	4.5	C4H8O	ALD	AB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Isovaleraldehído	4.69	C5H10O	ALD	AB	0.32	0.46	0.58	0.71	0.65	0.53	0.54	0.80	0.24	0.84	0.69	0.44	0.58	
Propanal	6.78	C3H6O	ALD	AB	2.53	1.68	1.89	2.41	2.84	2.19	2.13	2.47	0.90	3.91	2.97	1.74	2.30	
Glioxal	8.84	C2H2O2	ALD	AB	0.44	0.26	0.34	0.33	0.89	0.34	0.21	0.30	0.10	0.33	0.25	0.34	0.95	0.98
Metylglioxal	11.2	C3H4O2	ALD	AB	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.06	0.11	0.12	0.11	0.16	0.17
Caronaldehído	NA	C10H16O2	ALD	B														
2,4-Hexadienal	NA	C6H6O2	ALD	AB														
Penilacetaldehído	NA	C8H8O	ALD	AB														
2-Hidroxibenzoaldehído	NA	C7H6O2	ALD	AB														
o-Tohualdehído	-0.29	C8H8O	ALD	AB	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.01	
4-Penten-1-al	NA	C5H10O2	ALD	AB														
5-Hidroxi-2-pentanal	NA	C10H16O2	ALD	B														
Endolim	NA	C6H6O	ALD	AB														
4-Oxo-2-pentenal	NA	C4H4O2	ALD	AB														
2-Butenedial	1.35	C3H6O2	ACA	B	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	
Ácido propanoico	NA	C3H4O3	ACA	AB														
Ácido pinívico	NA	C10H16O3	ACA	B														
Ácido pinónico	NA	C7H6O2	ACA	AB														
Ácido Benzoico	NA	C8H6O4	ACA	A														
Ácido Fálico	NA	C6H18O3S3	SLX	A	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	
Hexametilciclosiloxano	-0.05	C8H24O4S4	SLX	A														
Octametilciclotetrasiloxano	4.71	C7H8O	OOH	B	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.07	0.02	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.10	
Benzilalcohol	2.41	C6H5OH	OOH	AB	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.08	0.03	0.02	0.01	0.02
Fenol	2.87	C6H14O	OOH	B	0.11	0.14	0.16	0.12	0.17	0.15	0.14	0.19	0.08	0.14	0.13	0.12	0.13	0.16

### 5.3.2. PMFO por grupos de COVs

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figuras 5.3 a 5.5 y Tablas 5.4 y 5.5) muestra que en GU19, GU21 y M21 los hidrocarburos antropogénicos fueron los que contribuyeron a la mayor parte del PMFO (77, 72 y 71 %). Sin embargo, las contribuciones de alkanos, alquenos y de hidrocarburos aromáticos difirieron sustancialmente en GU19 (11, 33 y 32 %, respectivamente) respecto a GU21 y M21, en donde el dominio de los hidrocarburos aromáticos era muy marcado (6 y 3 %, 10 y 7 %, y 57 y 61 %, para alkanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos, respectivamente). Las contribuciones relativas al PMFO de aldehídos y cetonas fueron muy similares, y bastante reducidas, en las tres campañas (13-18 %, y 2 %). Las contribuciones de los terpenos biogénicos fueron también relativamente similares (7-10 %), con valores ligeramente superiores en M21, sobre todo debido al elevado PMFO obtenido para los terpenos en el fondo regional noreste (El Atazar, 85  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30 %). Además cabe recordar que en GU19 los valores del PMFO fueron muy elevados, y que en los sectores HU-SE-CO, tanto el PMFO, como la contribución elevada de alquenos y alkanos, fueron constantes, con un claro cambio en el sector Monturque a Úbeda (sector JA, en donde los niveles de terpenos biogénicos se redujeron mucho, como se ha dicho anteriormente, probablemente debido a las bajas emisiones de los mismos por los olivos), con niveles de PMFO muy bajos, sobre todo por un descenso de los hidrocarburos (Figura 5.3). Sin embargo, en GU21, el PMFO de alquenos y alkanos se redujo a valores comparables a los de campañas de otras cuencas. Así pues, los niveles tan elevados de PMFO de alkanos y alquenos de GU19 se atribuyen sobre todo al impacto de emisiones de COVs del complejo petroquímico de Huelva; lo cual no fue observado en GU21. El dominio del PMFO de los hidrocarburos aromáticos con contribuciones mucho más reducidas de alquenos en el caso de M21 y GU21, así como los niveles muy inferiores a GU19, se atribuyen a un dominio de los COVs derivados de las emisiones del tráfico rodado y otras fuentes urbanas, sin descartar algunos focos industriales. Así, en la estación de tráfico de Escuelas Aguirre de M21, se alcanzó una contribución de hidrocarburos al PMFO del 84 %, de los que 77 % se debía a hidrocarburos aromáticos, 3 % alkanos y 44 % alquenos.

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

Las mayores contribuciones relativas al PMFO total de los aldehídos (OCOVs generalmente secundarios procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de algunos de ellos) en CS21, CyL20 y B19 pueden indicar mayores transportes externos, o recirculación vertical (en el sentido de Gangoiti et al., 2001), de masas de aire con COVs envejecidos y, por tanto, oxidado; reduciéndose así la contribución relativa de hidrocarburos primarios e incrementando la de los OCOVs. Además, la mayor contribución de PMFO de aldehídos y menor de hidrocarburos antropogénicos en B19 pudo también deberse a los elevados niveles de  $\text{O}_3$  de esta campaña. Pero, a su vez, estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un elevado PMFO que hace incrementar los niveles de  $\text{O}_3$  muy marcadamente. Así pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros COVs primarios y generan  $\text{O}_3$  una vez formados.

Además, es de destacar una contribución relativa al PMFO superior de cetonas en CS20 y CyL20 (9 % frente a 2 % en las otras cinco campañas, Figura 5.3), probablemente debido a los PMFOs totales reducidos de estas dos campañas. Así mismo, los ésteres contribuyeron con un 3 % del PMFO en B19, mientras que en el resto de campañas solo alcanzaron 0-1 %), probablemente debido a emisiones industriales. La gradación de estas contribuciones de ésteres a los COVs totales desde el área metropolitana de BCN y el Vallés hasta Vic (Figura 5.4), y el máximo de las contribuciones (8-14 %) en Parets del Vallés, Montcada y la Garriga parecen indicar un origen industrial.

Cabe destacar también las marcadas diferencias observadas dentro de cada campaña entre las contribuciones de PMFO de terpenos biogénicos en emplazamientos de fondo regional. Así, en El Atazar (Noreste (NE) en M21) se alcanzaron  $85 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30 % del PMFO; mientras que, en la misma campaña, en San Pablo de los Montes, Suroeste (SW) se alcanzaron solamente  $14 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 8 % del PMFO. En Els Ports, norte de CS21 (Vilafranca del Cid, VI) se alcanzaron  $14 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 17 % del PMFO, mientras que en dos emplazamientos equivalentes del sector oeste (Cirat, Cl) se alcanzaron  $56-61 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 34-37 %, de manera simultánea en 2021; y  $4 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 10 % y  $12-19 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 22-33 %, respectivamente en 2020. En Peñausende, en PO-CyL20, se alcanzaron  $15 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 30 %, valores muy superiores al resto de emplazamientos de fondo regional de esta campaña.

En las campañas de julio de 2022, se evidencia un mayor predominio de los aldehídos, cetonas y ésteres respecto a las campañas de 2020 y 2021 (Figura 5.5 y Tabla 5.4), probablemente debido a los mayores niveles de  $\text{O}_3$  que resultaron en un mayor consumo de COVs primarios por procesos de ozonólisis y generación de OCOVs. Así, en la Cuenca del Ebro (LL22 y Z22, los aldehídos, cetonas y ésteres alcanzan 71-73 % del PMFO total. Igual ocurre en NA22, LR22 y V22 (66-76 %). En HU22, dominan los hidrocarburos aromáticos, con un 56 % de los PMFO total, debido a los altos niveles registrados en Monzón. Los terpenos, alquenos y alcanos analizados en este estudio contribuyen muy poco al PMFO total, destacando la contribución algo superior de los terpenos en VI22 (13 % del PMFO total). Además, hay que destacar la alta contribución de los hidrocarburos aromáticos al PMFO de Zaragoza ciudad y proximidades de petroquímicas de Abanto y Tarragona (38-41 % del PMFO), aun siendo muy importantes los acetaldehídos, cetonas y ésteres (47-55 %). Además, en Monzón los hidrocarburos aromáticos contribuyen con un 70 % al PMFO y los OCOVs citados solo con el 20 %.

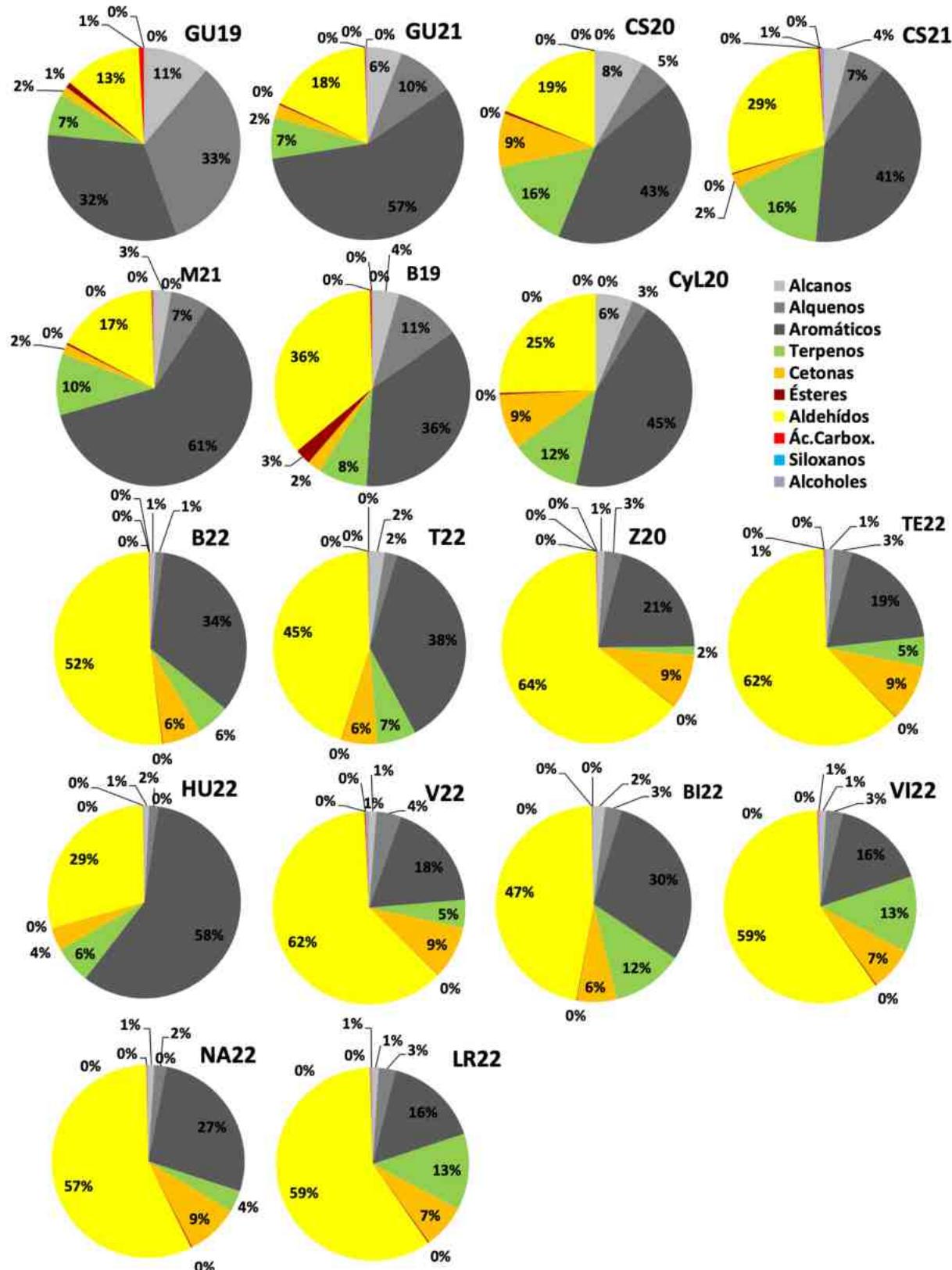
**Tabla 5.4.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JE, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior. MA, ciudad de Madrid; AM, área metropolitana Madrid; CM, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector suroeste San Pablo de los Montes; NE, fondo regional sector noreste (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; BCN, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL.

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

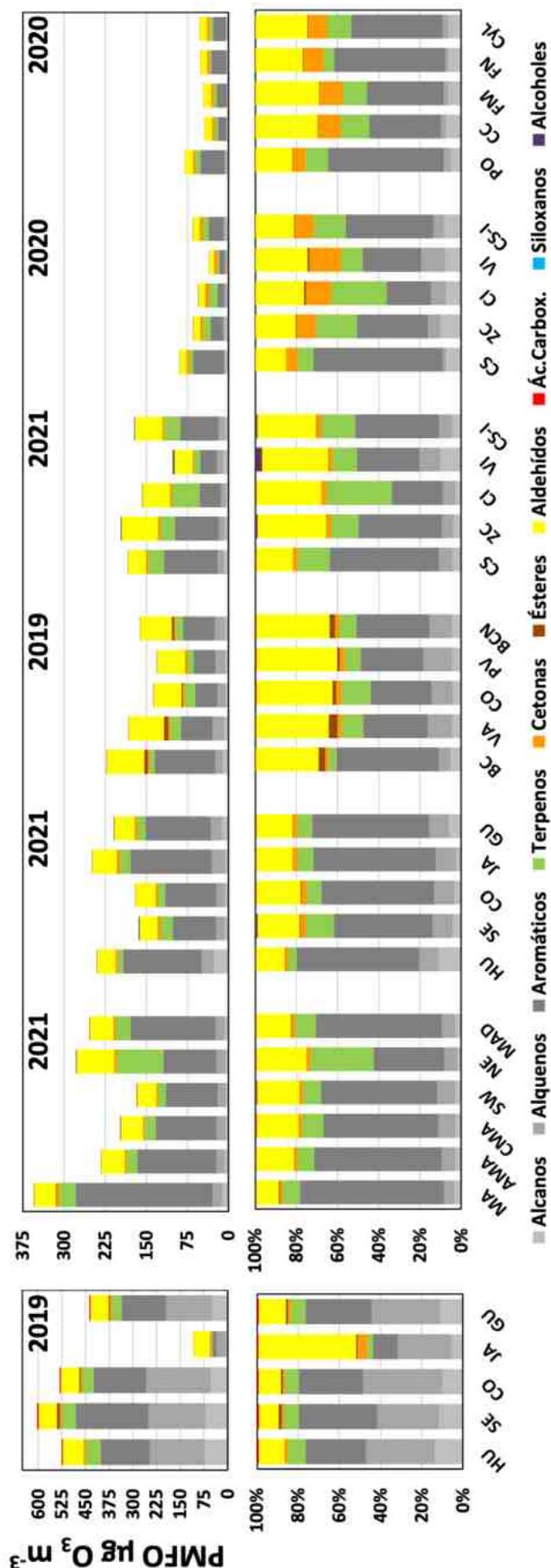
	2021					2019					2020					
	MA	AMA	CM	SW	NE	MAD	BC	VA	CO	PV	BCN	PO	CC	FM	FN	CyL
<b>Alcanos</b>	11	7	5	5	5	7	11	8	5	5	7	4	3	3	3	3
<b>Alquenos</b>	18	15	16	15	17	16	13	22	14	18	18	3	1	1	1	1
<b>Hidrocarburos aromáticos</b>	249	144	111	95	96	156	111	57	41	40	58	45	15	17	28	23
<b>Terpenos</b>	29	18	20	14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

**Tabla 5.5.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca; V, Valencia interior; BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón.

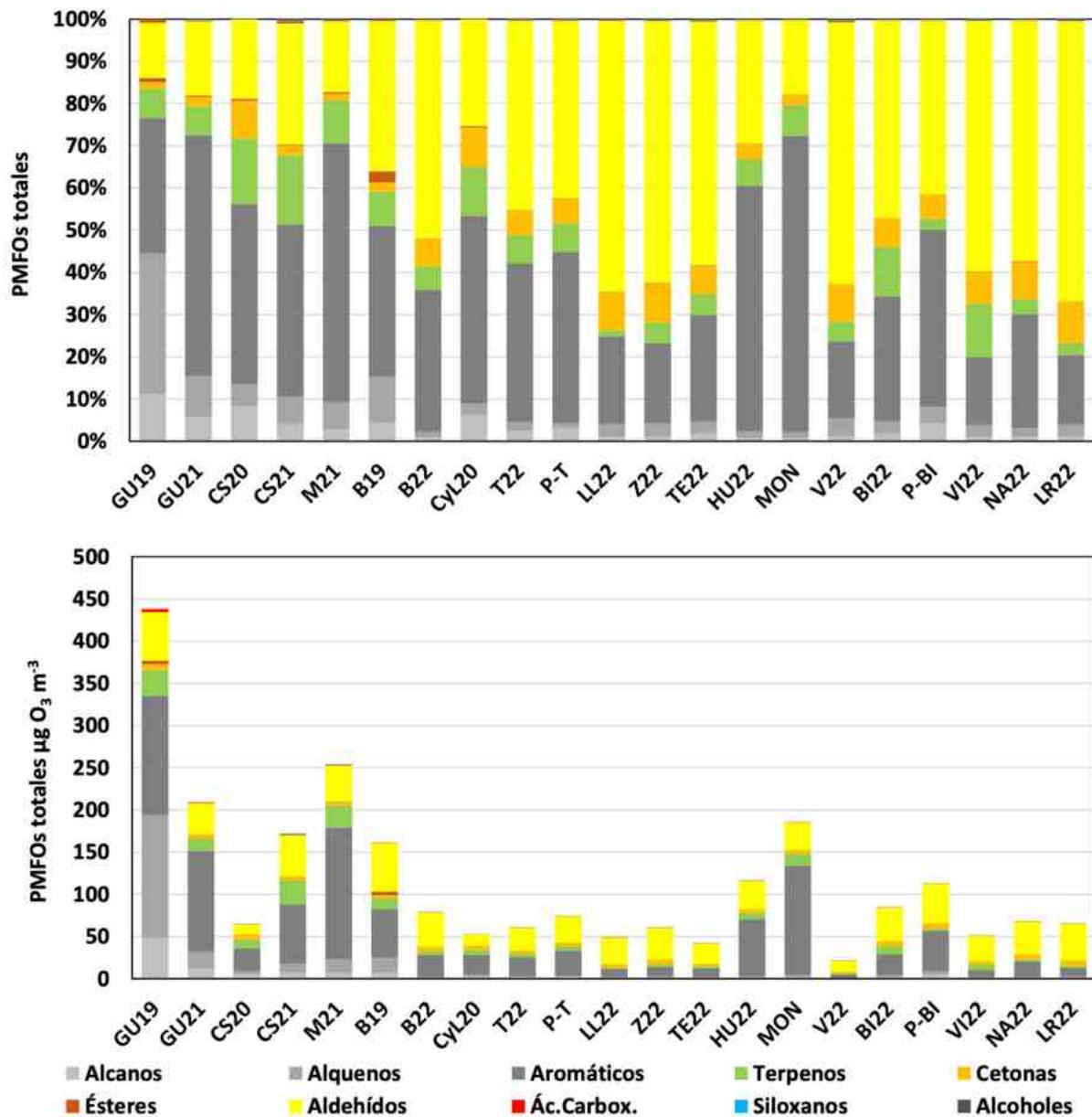
	GU19	GU21	CS20	CS21	M21	B19	B22	CyL20	T22	P-T	LL22	Z22	TE22	HU22	MON	V22	B122	P-BI	VI22	NA22	R122
Alcanos	49	12	5	7	7	7	1	3	2	2	1	1	1	1	1	0	2	5	1	1	1
Alquenos	146	20	3	11	16	18	1	1	1	1	2	1	2	3	1	2	4	1	1	2	
Hidroc. aromáticos	141	119	28	70	156	58	27	23	23	30	10	12	11	68	130	4	25	47	8	18	11
Terpenos	31	14	10	28	26	13	4	6	4	5	1	3	2	7	14	1	10	3	7	2	2
Cetonas	7	5	6	4	4	4	5	5	4	4	4	6	3	4	5	2	6	7	4	6	6
Ésteres	4	1	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aldehídos	57	37	12	49	43	58	41	13	27	31	31	38	24	34	33	13	40	47	30	39	44
Ác. Carbox.	4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Siloxanos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcoholes	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PMFO total	438	209	65	172	254	162	79	53	61	75	49	61	42	117	186	22	85	113	51	68	66



**Figura 5.3.** Contribuciones de los diferentes grupos de COVs al valor medio de Potencial Máximo de Formación de  $O_3$  (PMFO en  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g  $O_3$  potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de  $O_3$  sensitives a los COVs) según Venecek et al. (2018) y las concentraciones medias de cada COV; para cada una de las siete campañas de medida. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca; V, Valencia interior; BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra.



**Figura 5.4.** Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña (julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JA, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CL y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-1, media de toda la campaña de Castellón-Interior. MA, ciudad de Madrid; AM, área metropolitana Madrid; BC, ciudad de Barcelona; VA, CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; BCN, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, llanuras CyL con cuenca de Madrid; FN, llanuras CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL. Inferior: idem, pero en cuanto a contribución relativa de los grupos de COVs a los niveles de PMFO totales.



**Figura 5.5.** Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. GU, Guadalquivir; CS, Castellón-Interior; M, Madrid; CyL, Castilla y León; B, Barcelona; T, Tarragona; LL, Lleida; Z, Zaragoza; TE, Teruel; HU, Huesca; V, Valencia interior; BI, Bilbao; VI, Álava; NA, Navarra; P-T, proximidades petroquímica Tarragona; P-BI, proximidades petroquímica Abanto, MON, Monzón. Inferior: ídem, pero en cuanto a contribución relativa de los grupos de COVs a los niveles de PMFO totales.

### 5.3.3. Conclusiones: COVs con alta contribución al PMFO en aire ambiente en campañas 2019–2022

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

- Nuestro sistema de muestreo y análisis es un método semi-cuantitativo.

- El método utilizado no permite determinar las concentraciones de compuestos COVs de pequeño peso molecular <C5. No se pueden analizar con este método COVs relevantes para la formación de O<sub>3</sub>, como isopreno, eteno, propeno, buteno o etanol.
- El Potencial Máximo de Formación de O<sub>3</sub> (PMFO) de un COV determinado resulta de multiplicar su concentración por el *Maximum Incremental Reactivity* (MIR, Venecek et al., 2018, en g de O<sub>3</sub> que puede formar como máximo por g del COV específico). Así pues, el PMFO no depende solo de su concentración sino también de su valor MIR.
- El PMFO no muestra el O<sub>3</sub> real que se forma a partir de cada COV, sino el máximo que se podría formar en caso de que toda su concentración se consumiera en la formación de O<sub>3</sub>, y que no hubiera competencia entre COVs para ello. Por tanto, no debe utilizarse a nivel cuantitativo sino para identificar los COVs con mayor potencial de formación de O<sub>3</sub>, cruzando sus concentraciones con los valores MIR.
- En algunas campañas se han registrado altos niveles de octeno y hepteno, compuestos muy reactivos que, generalmente, se encuentran en muy bajas concentraciones en la atmósfera. Creemos que sus altas concentraciones se deben a problemas en las mediciones y, por tanto, no se tienen en cuenta en las conclusiones finales de este estudio.

También es importante destacar que:

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

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

En las Tablas 5.6 y 5.7, se muestra para cada campaña de mayor a menor los PMFOs determinados para cada COV analizado. Se han incluido en cada caso solamente los COVs con PMFO >1 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>. Se han coloreado las diferentes especies de COVs para que puedan ser identificadas más rápidamente en las siete listas.

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

- **o,m,p-xileno. Los isómeros de xileno** son los primeros o segundos en todas las campañas.
- **Tolueno** se evidencia también como un alto contribuidor al PMFO, ocupando también la segunda o primera posición en todas las campañas.
- **Etilbenceno** figura entre segundo y quinto contribuidor al PMFO en todas las campañas.
- Deben también considerarse **isopreno, eteno, propeno y buteno**, no medidos en estas campañas, pero con alto MIR.

- **Camfeno y  $\alpha$ - y/o  $\beta$ -pineno (biogénicos)** figuran entre los 10 COVs con mayores contribuciones al PMFO en todas las campañas.
- **1,3,5-, 1,2,4- y 1,2,3-trimetilbenceno** en sus diferentes isómeros están entre las 10 primeras especies al PMFO en la mayoría de las campañas.
- **Propilbenceno** ocupa la posición 8 y 11 en dos campañas y 20 en otra.
- **4-etiltolueno** también está entre los 10 primeros contribuidores en bastantes campañas.
- **Butanal, acetaldehído y formaldehído (parcialmente secundarios)** figuran entre las primeras 10 posiciones en casi todas las campañas.

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

### 5.3.3.1. Guadalquivir julio de 2019 y 2021

Los COVs con mayores PMFO en GU19 fueron **una relativa amplia variedad de hidrocarburos aromáticos (tolueno, 42  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; 1,3,5-trimetilbenceno, 17; o,m,p-xileno, 29; y 1,3,5 trimetilbenceno, 8), terpenos (camfeno y  $\alpha$ -pineno, 14 y 10), alcanos (dodecano y decano, 10 y 8) y aldehídos (butanal, pi-valdehído y heptanal, 10, 8 y 8)**. Ver primera columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 7 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En GU21 estos fueron los **hidrocarburos aromáticos (o,m,p-xileno, 52  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; tolueno, 45; etilbenceno, 32; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; y 4-etiltolueno, 4), aldehídos (formaldehído, 16; acetaldehído, 12; y butanal, 4), terpenos ( $\alpha$ -pineno y camfeno, 5 y 4) y metilciclohexano (4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ )**. Ver segunda columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 4 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

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

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

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

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

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

Los niveles de PMFO en CS20 fueron muy bajos si se comparan con el resto de las campañas (excepto PO-CyL20), y destacan por su mayor contribución a PMFO los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 11  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno 3; y 1,2,4-trimetilbenceno y 1,2,3-trimetilbenceno 4)**, los

**terpenos (camfeno, m-cimeno y  $\beta$ -pineno, 8 en conjunto, muy elevados en la zona rural de Cirat y mucho menos en la de Vilafranca), 2,2 dimetilbutano (3), formaldehido (2) y sabinacetona (2).** Ver tercera columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

En CS21, los valores de PMFO obtenidos fueron muy superiores y comparables a los obtenidos en B19, GU21 y M21. Así, en 2021, los COVs con mayor contribución al PMFO fueron: **hidrocarburos aromáticos (o,m,p-xileno, 23  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; tolueno, 19; etilbenceno, 13, propilbenceno, 3 y estireno, 3), aldehídos (formaldehido, 17, acetaldehido, 11; butanal, 7; y heptanal, 6), terpenos ( $\alpha$ -pineno, 14; camfeno, 8, m-cimeno, 3 y limoneno, 3), y sabinacetona (3).** Ver cuarta columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

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

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

**Tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno entre los hidrocarburos aromáticos, los terpenos biogénicos camfeno y cimeno y formaldehido y sabinacetona, figuran entre los COVs con mayor PMFO en las dos campañas de CS-I.** Al igual que en otras campañas, dado que no se detectan los alquenos <C6, **eteno a hexeno**, con elevado MIR, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alkanos <C5, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

### 5.3.3.3. Madrid julio de 2021

Los valores de PMFO medidos en M21 fueron relativamente altos. Los COVs con mayor contribución al PMFO medio de la cuenca de Madrid fueron **hidrocarburos aromáticos (o,m,p-xileno 72  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; etilbenceno, 57; y tolueno, 39, además de 4-etilbenceno, 5; propilbenceno 4, y 1,3,5, trimetilbenceno, 3), seguidos a mucha distancia por aldehídos (formaldehido y acetaldehido, 15 en cada caso; y butanal, 7), terpenos biogénicos ( $\alpha$ -pineno, 11; camfeno, 6 y m-cimeno, 3) y sabinacetona (3).** Ver quinta columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Es importante remarcar que 156  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  del PMFO se aporta por 4 compuestos aromáticos específicos, y derivados probablemente de las emisiones del tráfico rodado.

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

Las contribuciones al PMFO de M21 (71 % hidrocarburos, 17 % aldehídos, 10 % terpenos y 2 % de cetonas) son similares a GU21 (73, 18, 7, y 2 %, respectivamente), y superiores en hidrocarburos respecto a CS20 (58, 19, 16 y 9 %) y PO-CyL20 (54, 25, 12 y 9 %), y especialmente a las de B19, con mayor peso de aldehídos (51, 36, 8 y 2 %). A su vez son inferiores en hidrocarburos (alcanos y alquenos) a las de

GU19 (75, 15, 7 y 2 %) cuando las emisiones del complejo petroquímico de Huelva tuvieron un impacto probablemente muy relevante en los perfiles de COVs. **Merece destacar que en El Atazar el perfil de PMFO (43 % hidrocarburos, 24 % aldehídos, 30 % terpenos y 2 % cetonas) es marcadamente diferente (por enriquecimiento en terpenoides biogénicos) al resto de los emplazamientos estudiados en la campaña, incluido S. Pablo de los Montes, con una proporción mucho menor de PMFO de terpenos.**

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

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

La mayor concentración de aldehídos (generalmente OCOVs secundarios procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de estos), es probablemente resultado de los elevados niveles de  $\text{O}_3$  de esta zona respecto al resto de las cuencas aéreas estudiadas. Pero, a su vez, estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un elevado PMFO que hace incrementar los niveles de  $\text{O}_3$  muy marcadamente. Así pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros COVs primarios y generan  $\text{O}_3$  una vez formados.

En la campaña de 2022, el PMFO se reduce mucho al bajar los niveles de COVs respecto a 2019, e incrementa marcadamente la fracción de OCOVs. Destacan por su contribución al PMFO los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 8  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; etilbenceno, 3; y 1,2,3 trimetilbenceno, 2), múltiples aldehídos (butanal, 11; formaldehído, 9; acetaldehído 5; hexanal, 5; pinonaldehído, 3; propanal, 3).** Así pues, se repiten muchos VOCs respecto a 2019.

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

EL PMFO de esta campaña fue muy inferior al del resto (excepto los valores similares de CS20). Destacan por su contribución al PMFO también los **hidrocarburos aromáticos, con o,m,p-xileno, tolueno, trimetilbenceno (varios isómeros), etilbenceno y etiltolueno, con 2-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  cada uno, seguidos de los terpenos camfeno,  $\alpha$ -pineno y m-cimeno, con 6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en su conjunto, los aldehídos formaldehído, acetaldehído y butanal, con PMFO, con 6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  entre los tres.** Ver séptima columna de la Tabla 5.5 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

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

Los PMFOs de las campañas de 2022 fueron inferiores a las de 2019-2020, y con un mayor peso de los OCOVs, aldehídos y cetonas, respecto a hidrocarburos antrópicos. Destacan por su contribución al PMFO de T22, también los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 11  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno, 2) y los aldehídos (formaldehído, 8; butanal, 5; hexanal, 4; acetaldehído 4; pentanal, 2) e hidroxiacetona (2).** Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Los resultados obtenidos para LL22 son similares, pero con concentraciones de hidrocarburos inferiores. Destacan por su contribución al PMFO de LL22, también los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  y o,m,p-xileno, 3) y los aldehídos (formaldehído, 8; butanal, 5; hexanal, 5; acetaldehído 5; propanal, 2) e hidroxiacetona (2).** Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

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

Como en el resto de las campañas de julio 2022 el PMFO está muy dominado por los OCOVs, de origen mayoritariamente secundario (derivados de la oxidación de hidrocarburos primarios) por ozonólisis. Destacan por su contribución al PMFO de Z22, también los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 3  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 3 y etilbenceno, 2), pero sobre todo los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 7; hexanal, 6; acetaldehído, 6; propanal 3; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3)**. Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ .

En HU22, debido a los relativamente elevados niveles de hidrocarburos en Monzón, los aportes de aromáticos al PMFO son muy superiores. Destacan por su contribución al PMFO de HU22, los **hidrocarburos aromáticos (o,m,p-xileno 18  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ ; etilbenceno, 13; 1,3,5 trimetilbenceno y 1,2,3 trimetilbenceno, 12 entre los dos; y tolueno 3), los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 6; hexanal, 4; acetaldehído 4; propanal, 2; pentanal, 2) e hidroxiacetona (2), además de terpenos (camfeno, 3 y  $\alpha$ -pineno, 2)**. Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ . La contribución de los compuestos aromáticos es muy diferente a la de los ambientes urbanos, con una ratio tolueno/xileno muy bajo, lo cual refleja un origen industrial o de talleres de pintura en lo referente a los relativamente altos niveles de Monzón.

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

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

### 5.3.3.8. Vizcaya y Álava julio de 2022

En Vizcaya, se incrementa la contribución de hidrocarburos al PMFO por incluir el estudio de estaciones en la ciudad de Bilbao y en las proximidades de la refinería de Abanto. Destacan, por su contribución al PMFO de BI22, también los compuestos **aromáticos (tolueno, 10  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6 y etilbenceno, 4), los aldehídos (formaldehído, 10; butanal, 7; acetaldehído 6; hexanal, 5; propanal, 3; pinonaldehído, 3; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3), pero también la suma de terpenos (m-cimeno + canfeno +  $\alpha$ -pineno + limoneno, 9)**. Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ .

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

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

Los resultados obtenidos para LR22 y NA22 son intermedios entre los de VI22 y BI22, pero con menor aporte de terpenos al PMFO. Destacan por su contribución al PMFO de NA22, también los **hidrocarburos aromáticos (tolueno, 6  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ ; o,m,p-xileno, 6; etilbenceno, 3), los aldehídos (formaldehído, 11; butanal, 7; hexanal, 6; acetaldehído 5; propanal, 2; pinonaldehído, 2; pentanal, 2) e hidroxiacetona (3)**. En LR22 destacan menos **los compuestos aromáticos (o,m,p-xileno, 4  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ ; tolueno, 3 y etilbenceno, 2), los aldehídos (formaldehído, 9; butanal, 9; acetaldehído 5; propanal, 3)**. Ver la Tabla 5.7 para PMFOs entre 2 y 1  $\mu\text{g O}_3\text{ m}^{-3}$ .

**Tabla 5.6.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación (PMFO,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para COVs con mayor PMFO ( $>1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio 2019 a 2021 (se indica el año en cada caso). El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. Se han coloreado los HCOVs para que se pueda observar fácilmente el cambio de orden en cuanto a PMFO en cada campaña. Los OCOVs (aldehídos, cetonas, ésteres, siloxanos y ácidos carboxílicos) no se han coloreado.

GUADALQUIVIR		CASTELLÓN-INTERIOR			MADRID			BARCELONA-VIC			PORTUGAL-cYL	
2019	2021	2020		2021	2021		2019	2019		2020	2020	
Tolueno	42	o,p,p-Xileno	52	Tolueno	11	Tolueno	19	o,p,p-Xileno	72	Tolueno	22	o,p,p-Xileno
o,p,p-Xileno	29	Tolueno	45	o,p,p-Xileno	6	o,p,p-Xileno	23	Etilbenceno	57	o,p,p-Xileno	16	Tolueno
Etilbenceno	19	Etilbenceno	32	Camíeno	4	Formaldehído	17	Tolueno	39	Heptanal	10	Etilbenceno
1,3,5-Trimetilben.	17	Formaldehído	16	Etilbenceno	3	o,p,p-Pineno	13	Formaldehído	15	Etilbenceno	8	1,3,5-Trimetilben.
Dodecano	14	Acetaldehído	12	2,2-Dimetilbutano	3	Etilbenceno	13	Acetaldehído	15	Butanal	8	Formaldehído
Camíeno	14	o,p,p-Pineno	5	m-Címeno	2	Acetaldehído	11	o,p,p-Pineno	11	Pivaldehído	7	o,p,p-Pineno
1,2,3,5-Trimetilben.	12	Butanal	4	β-Pineno	2	Camíeno	8	Butanal	7	Formaldehído	6	Camíeno
Propilbenceno	10	Metilclohexano	4	1,2,4-Trimetilben.	2	Butanal	7	Camíeno	5	Glicolaldehído	6	Butanal
o,p,p-Pineno	10	1,2,4-Trimetilben.	4	Formaldehído	2	Heptanal	6	4-Etiltolueno	6	o,p,p-Pineno	6	1,3,5-Trimetilben.
Butanal	10	4-Etiltolueno	4	1,2,3-Trimetilben.	2	1,2,3-Trimetilben.	3	Limonero	4	4-Etiltolueno	2	4-Etiltolueno
Pivaldehído	8	Camíeno	4	Sabinacetona	2	Propilbenceno	3	Propilbenceno	4	Butilacetato	4	m-Címeno
Decano	8	1,2,3,5-Trimetilben.	3	Acetaldehído	3	Acetaldehído	3	m-Címeno	3	Acetaldehído	4	1,2,4-Trimetilben.
Heptadecano	8	Limonero	3	2,3-Butanedióna	1	m-Címeno	3	1,2,4-Trimetilben.	3	Acetaldehído	1	Acetaldehído
Hexano	6	Sabinacetona	3	Estireno	1	Estireno	3	Sabinacetona	3	1,3,5-Trimetilben.	4	Dodecano
4-Etiltolueno	6	m-Címeno	2	Butanal	1	Sabinacetona	3	1,2,3-Trimetilben.	2	1,2,3-Trimetilben.	3	2,3-Butanedióna
Formaldehído	6	Hexano	2	Dodecano	1	Hexanal	2	Dodecano	2	Hexanal	3	Metilgioxal
Acetaldehído	5	1,3,5-Trimetilben.	2	1,3,5-Trimetilben.	1	1,2,4-Trimetilben.	2	Decano	2	Pinonaldehído	3	Metilvinilcetona
m-Címeno	4	Heptano	1	Metilgioxal	1	4-Etiltolueno	2	Heptanal	1	Propilbenceno	3	Gioxal
Butilacetato	4	Nonano	1	Metilvinilcetona	1	Decano	1	1,3,5-Trimetilben.	1	Heptano	2	Sabinacetona
Nonanal	4	Acetona	1	Gioxal	1	Decano	1	β-Pineno	1	Dodecano	1	Tetradecano
Heptano	4	Tetradecano	1	Crotonaldehído	1	Isobutanal	1	Propanal	1	Tetradecano	2	Crotonaldehído
Ácido propanóico	4	Heptanal	1	Acrolina	1	Octano	1	Acetona	1	Pentanal	2	Propanal
Hexanal	3	Octano	1	o,p,p-Pineno	1	Nonanal	1	Nonano	1	Metacrolína	1	Acroleína
Nonano	3	Dodecano	1	Tetradecano	1	Propanal	1	Hexanal	1	Hidroxiacetona	1	
Glicolaldehído	3	Propanal	1	Propanal	1	Acetona	1	Isobutanal	1	4-Etiltolueno	1	
Benceno	2	2-Metilpentano	1	Nonano	1	Tetradecano	1	Tetradecano	1	Decano	1	
Undecano	2	β-Pineno	1	1,3,5-Trimetilben.	1	Hexano	1	Hexano	1	Estireno	1	
Metacroleína	2	Butilacetato	1	Metilciclohexano	1	Acido propanóico	1	Acido propanóico	1	Acroleína	1	
Sabinacetona	2	Glicolaldehído	1	β-Pineno	1	Isobutanal	1	Benceno	1	Octanal	1	
Merclclohexano	2	Isobutanal	1							Hexano	1	
Finonaldehído	2									Tetradecano	1	
Octano	2									Sabinacetona	1	
Tetracloroeteno	2											
Pentanal	2											
1,2,4-Trimetilben.	1											
β-Pineno	1											
Hidroxiacetona	1											
Limonero	1											
Metilvinilcetona	1											
Indano	1											
2,3-Butanedióna	1											
Metilgioxal	1											
Crotonaldehído	1											
Hexanona	1											
Octanal	1											
o-Propiltolueno	1											
m-Propiltolueno	1											
Acroleína	1											
Propanal	1											
Gioxal	1											

**Tabla 5.7.** Niveles medios de Potencial Máximo de Formación (PMFO,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para COVs con mayor PMFO ( $> 1 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para cada campaña de julio 2019 a 2021 (se indica el año en cada caso). El PMFO resulta de multiplicar los valores MFR por las concentraciones de cada COV. Se han coloreado los HCOVs para que se pueda observar fácilmente el cambio de orden en cuanto al cambio de orden en el cambio de orden en la campaña. Los OCVs (aldehídos, cetonas, ésteres, siloxano y ácidos carboxílicos) no se han coloreado.

	B22	T22	U22	Z22	TE22	HU22	V22	BI22	VI22	NA22	LR22
Butanal	11 Tolueno	11 Formaldehído	8 Formaldehído	9 Formaldehído	9 Etilbenceno	13 Formaldehído	3 Formaldehído	10 Formaldehído	8 Formaldehído	11 hidrociac 3 pe	9
Formaldehído	9 Formaldehído	8 Butanal	5 Butanal	7 Butanal	6 <i>o</i> -Xileno	11 Butanal	2 Tolueno	10 Butanal	4 Butanal	7 Butanal	9
Tolueno	8 Butanal	5 Acetaldehído	5 Acetaldehído	4 Formaldehído	9 Acetaldehído	2 Butanal	7 Hexanal	4 Tolueno	4 Tolueno	6 Hexanal	8
Acetaldehído	5 <i>m,p</i> -Xileno	4 Hexanal	5 Hexanal	4 <i>1,3,5</i> -Trimetilb	8 Hexanal	2 Acetaldehído	6 Pinonaldehído	4 Hexanal	6 Acetaldehído	6 Acetaldehído	5
Hexanal	5 Hexanal	4 Propanal	2 Tolueno	3 Propanal	2 <i>m,p</i> -Xileno	7 Tolueno	1 Hexanal	5 Acetaldehído	4 Acetaldehído	5 Propanal	3
<i>o</i> -Xileno	4 Acetaldehído	4 Tolueno	2 Propanal	3 Pentanal	2 Butanal	6 Pinonaldehído	1 Etilbenceno	4 Camifeno	3 Etilbenceno	3 Tolueno	3
<i>1,3,5</i> -Trimetilb	4 Etilbenceno	2 Hidroxiacetona	3 Hidroxiacetona	3 Hidroxiacetona	2 <i>m,p</i> -Xileno	4 Pinonaldehído	4 Propanal	1 <i>m,p</i> -Xileno	3 <i>m,p</i> -Xileno	3 Hidroxiacetona	3
Etilbenceno	3 Hidroxiacetona	2 <i>m,p</i> -Xileno	2 <i>m,p</i> -Xileno	2 <i>m,p</i> -Xileno	1 Etilbenceno	1 Acetaldehído	4 Hidroxiacetona	1 Tolueno	3 Hidroxiacetona	3 Pentanal	2
Pinonaldehído	3 <i>o</i> -pineno	2 Etilbenceno	1 Etilbenceno	2 Camifeno	1 Tolueno	3 Pentanal	1 Hidroxiacetona	3 Hidroxiacetona	2 <i>o</i> -Xileno	3 <i>m,p</i> -Xileno	2
Propanal	3 Propanal	2 Pantanal	1 Pantanal	2 Sabinaketona	1 Propanal	2 Etilbenceno	1 Propanal	3 Propanal	2 Propanal	2 Etilbenceno	2
<i>m,p</i> -Xileno	2 <i>o</i> -Xileno	2 <i>o</i> -Xileno	1 <i>o</i> -Xileno	2 Tolueno	1 Hidroxiacetona	2 <i>m,p</i> -Xileno	1 Pinonaldehído	3 Pentanal	1 Pentanal	2 <i>o</i> -Xileno	2
Hidroxiacetona	2 Pantanal	1 Pinonaldehído	1 Pinonaldehído	1 Acetona	1 Pentanal	2 Camifeno	1 <i>m</i> -Cimeno	3 Nonanal	1 Pinonaldehído	2 Pinonaldehído	1
Pentanal	2 Pinonaldehído	1 Acetona	1 <i>m</i> -Cimeno	1 Etilbenceno	1 Trimetilbencen	2 Camifeno	2 <i>m,p</i> -Xileno	1 Nonanal	1 Nonanal	1 Hexanona	1
<i>p</i> -pineno	1 Benceno	1 <i>1,3,5</i> -Trimetilb	1 Acetona	1 <i>m,p</i> -Xileno	1 Acetona	1 <i>m,p</i> -Xileno	1 Benceno	7 Benceno	1 Nonanal	1 Nonanal	1
Metacroleína	1 Camifeno	1 Isovaleralehí	1 Isovaleralehí	1 Giroxal	1 Nonanal	1 Trimetilbencen	2 Etilbenceno	1 Limoneno	2 Etilbenceno	1 Hexanona	1
Camifeno	1 Etileno	1 Etileno	1 Etileno	1 Nonanal	1 <i>m</i> -Cimeno	2 <i>m</i> -Cimeno	1 <i>m</i> -Cimeno	1 Pentanal	2 <i>o</i> -Xileno	1 Giroxal	1
Acetona	1 <i>m</i> -Cimeno	1 <i>m</i> -Cimeno	1 <i>m</i> -Cimeno	1 <i>o</i> -Xileno	1 <i>o</i> -Xileno	1 Propilbenzeno	2 <i>o</i> -Xileno	1 Heptanal	1 Heptanal	1 Acetona	1
<i>m</i> -Cimeno	1 Acetona	1 Benceno	1 Benceno	1 Camifeno	1 Isovaleralehí	1 4-Etiltolueno	1 Pinonaldehído	1 Nonanal	1 Camifeno	1 Sabinaketona	1
Trimetilbencen	1 <i>1,3,5</i> -Trimetilb	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Metoxibencen	1 Heptanal	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Trimetilbencen	1 Metoxibencen	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propilbenceno	1										

## 5.4. PMFO de ozono en base a las mediciones de COVs en aire ambiente próximos a focos de emisión en las campañas de julio 2023

Los niveles de PMFO de los COVs en valores absolutos de este apartado no presentan interés en cuanto a aire ambiente, dado que estos se han obtenido muy cerca de los focos, o incluso en ellos. Sí que lo presentan, en cambio, las proporciones relativas de los diferentes compuestos y grupos de COVs, pues estas ayudan a identificar aquellos componentes que presentan una concentración superior en las posibles emisiones.

La Tabla 5.8 y la Figura 5.6 muestran los valores de PMFO obtenidos para cada emplazamiento indicado en la Figura 5.1. Para la comparación con otros clústeres químicos y el tráfico rodado, se añaden a las comparaciones (Tabla 5.9 y Figura 5.7) los resultados de los valores de PMFO obtenidos en los clústeres petroquímicos de Vizcaya (PB) y Tarragona (PT), en 2022, así como las de la estación de tráfico de Escuelas Aguirre en Madrid (TRM), en 2021. En ellas, se puede observar que los valores de PMFO total más elevados ( $460 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) se obtuvieron en la estación de tráfico de Madrid (TRM), seguidos, a mucha distancia, por los clústeres petroquímicos de Castellón y Huelva (PC y PH,  $210 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ), los talleres de pintura de automóviles y los puertos de Barcelona y Huelva (TA, PUB, PUH  $120-140 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y el puerto de Valencia, las gasolineras, la papelera y los clústeres químicos de Tarragona y petroquímico de Vizcaya (PUV, GAS, PAP, QT y PB,  $90-100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Las mediciones del clúster petroquímico de Tarragona y los emplazamientos de fondo urbano de Castellón y Valencia registraron valores relativamente bajos (PUV, FUC, FUV, próximos a  $60 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).

La Tabla 5.9 muestra, para cada tipo de ambiente (GAS, P, TA, Q, FU, etc.), los COVs ordenados por niveles de concentración, y la Tabla 5.10 y Figura 5.7, los COVs agrupados por grupo.

En cuanto al predominio de tipo de COVs con mayor aporte al PMFO, dominan ampliamente los aldehídos e hidrocarburos aromáticos. Los primeros contribuyen con el 73 % al PMFO en PAP, 65 % en PUV, 38-50 % en TA, QT, GAS, PT, PB, PUB, PUH, FUC y FUV, 24-35 % en PC y PH, y tan solo el 8 % en TRM. Los hidrocarburos aromáticos contribuyen con el 77 % del PMFO en TRM, 40-48 % en PT, PB y PC, 33 % en TA, 20-25 % en GAS, QT, PH y PUB y del 14-19 % en el resto. Por otra parte, los alcanos contribuyen con el 23-26 % en QT, PH y PUH, y 9-18 % en GAS, PC, TA y PUB; mientras que en el resto la contribución es muy baja (2-6 %). En el caso de las cetonas, estas contribuyen con el 9-14 % del PMFO total en GAS, FUC, FUV y PUV, en el resto 2-7 %. Finalmente, los terpenos biogénicos contribuyen con el 12-21 % en FUC y FUV, y con 2-7 % en el resto.

Hay que remarcar que gran parte de los aldehídos se generan por oxidación de los HCOVs, y que, en muchos casos, el MIR de los aldehídos generados es más alto que el del HCOV del que procede.

### 5.4.1. Gasolineras

Los compuestos que alcanzan PMFOs de  $15 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media de las gasolineras son:

- OCOVs  $15-6 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal.
- OCOVs  $4-2 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Propanal > hidroxiacetona > hexanal > nonanal > biacetil/2,3-butanediona > pentanal > octanal > 2-pentanona > heptanal.
- HCOVs  $5-2 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-trimetilbenceno > tolueno > m-cimeno > 2-metilpentano > metilciclohexano >  $\beta$ -pineno > o-xileno > m,p-xileno.

### 5.4.2. Clústeres químicos y petroquímicos

#### 5.4.2.1. Clúster petroquímico de Huelva

Los compuestos que se encuentran en concentraciones de  $26 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs  $17-7 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Acetaldehído > formaldehído > butanal > propanal > biacetil/2,3-butanediona.
- OCOVs  $5-2 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Glioxal > glicolaldehído > hexanal > acetona > nonanal > hidroxiacetona > Sabinacetona > octanal > metilglioxal > heptanal > crotonaldehído.

- HCOVs 26-19  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Metilciclohexano > 2-metilpentano > 1,3,5-trimetilbenceno.
- HCOVs 8-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 2,2-dimetilbutano >tolueno > trimetilbenceno isom\_1 > m-cimeno > propilbenceno > hexano > trimetilbenceno isom\_2 > 4-etiltolueno > octeno > o-xileno > m,p-xileno >  $\beta$ -pineno > hepteno > etilbenceno > nonano > o-propiltolueno.

En este clúster los COVs con mayor PMFO son alkanos e hidrocarburos aromáticos seguidos de aldehídos.

#### 5.4.2.2. Clúster petroquímico de Castellón

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 23 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 18-8  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Butanal > formaldehído.
- Acetaldehído > formaldehído > butanal > propanal > biacetil/2,3-butanediona.
- OCOVs 5-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Acetaldehído > hidroxiacetona > butilacetato > nonanal > propanal > isobutanal > pentanal > crotonaldehído > glicolaldehído > biacetil/2,3-butanediona.
- HCOVs 23-12  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-Trimetilbenceno >tolueno > m,p-xileno > o-xileno > 2-metilpentano.
- HCOVs 8-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Etilbenceno > metilciclohexano > trimetilbenceno isom\_1 > propilbenceno > m-cimeno > 1,2,4-trimetilbenceno > hepteno >  $\beta$ -pineno > 4-etiltolueno > hexano > heptano > camfeno.

Este clúster se caracteriza por un PMFO dominante de hidrocarburos aromáticos, seguidos de aldehídos y alkanos. Destaca una contribución relativamente alta de butilacetato, solo obtenida en los talleres de automóviles.

#### 5.4.2.3. Clúster petroquímico de Vizcaya

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 21 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 12-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal > hexanal.
- OCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Propanal > hidroxiacetona > pinonaldehído > pentanal.
- HCOVs 21-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Tolueno > etilbenceno > o-xileno > m,p-xileno.
- HCOVs 3-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-trimetilbenceno > metilciclohexano > octeno > hepteno.

Este clúster se caracteriza por un PMFO dominante de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos, seguidos de aldehídos y cetonas.

#### 5.4.2.4. Clúster petroquímico de Tarragona (NE)

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 15 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 9-4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > butanal > acetaldehído > hexanal.
- OCOVs 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Hidroxiacetona > propanal > pentanal > pinonaldehído.
- HCOVs 15-5  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Tolueno > m,p-xileno.
- HCOVs 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Etilbenceno > benceno > a-pineno > o-xileno.

Este clúster se caracteriza por un PMFO dominante de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos, seguidos de aldehídos. Los valores absolutos de PMFO son más bajos que otros clústeres petroquímicos, pero en PT los puntos de muestreo estaban relativamente alejados de las instalaciones petroquímicas.

### 5.4.2.5. Clúster químico de Tarragona (SW)

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 13 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 13-5  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal.
- OCOVs 3-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Biacetil/2,3-butanediona > propanal > isovaleraldehído > hexanona.
- HCOVs 11-4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 2-Metilpentano > 1,3,5-trimetilbenceno > metilciclohexano > tolueno.
- HCOVs 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : m,p-xileno > hexano > m-cimeno > trimetilbenceno isom\_1 > o-xileno > octeno > 2,2-dimetilbutano > hepteno.

Este clúster se caracteriza por un PMFO dominante de aldehídos, alkanos e hidrocarburos aromáticos.

### 5.4.3. Papelera

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 32 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 32-10  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Acetaldehído > formaldehído > butanal.
- OCOVs 6-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Propanal > hexanal > biacetil/2,3-butanediona > isovaleraldehído > heptanal > octanal.
- HCOVs 6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-trimetilbenceno.

Este punto de muestreo se caracteriza por un PMFO dominante de aldehídos, parte de los cuales pueden tener un origen primario al manipular grandes cantidades de madera.

### 5.4.4. Talleres de pintura e industria automóvil

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 13 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 13-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal.
- OCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Propanal > biacetil/2,3-butanediona > hidroxiacetona > butilacetato > hexanal > n-propilacetato > nonanal > pentanal > 2-pantanona > pinonaldehído.
- HCOVs 11-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-Trimetilbenceno > Tolueno > metilciclohexano.
- HCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : m,p-xileno > o-xileno > m-cimeno > trimetilbenceno isom\_1 > etilbenceno > propilbenceno > 2-metilpentano > hepteno > 4-etyltolueno > 1,2,4-trimetilbenceno >  $\beta$ -pineno > octeno.

Los talleres se caracterizan por un PMFO con contribuciones repartidas entre aldehídos, hidrocarburos aromáticos y alkanos, seguidos de cetonas y acetatos.

### 5.4.5. Puertos

#### 5.4.5.1. Puerto de Huelva

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 17 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 14-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal > propanal > biacetil/2,3-butanediona > gioxal.
- OCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Hexanal > nonanal > octanal > heptanal.
- HCOVs 17-7  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Metilciclohexano > 2-metilpentano.
- HCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 1,3,5-trimetilbenceno > tolueno > octeno > hexano > hepteno > 2,2-dimetilbutano > m,p-xileno.

Destacan las altas contribuciones de alkanos y aldehídos, seguidos por hidrocarburos aromáticos y cetonas.

### 5.4.5.2. Puerto de Barcelona

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 18 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 18-5  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal > propanal.
- OCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Biacetil/2,3-butanediona > isovaleraldehído > acroleína > isobutanal > hexanona > nonanona > pentanal.
- HCOVs 13-10  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : 2-metilpentano > 1,3,5-trimetilbenceno.
- HCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Tolueno > metilciclohexano > o-xileno > trimetilbenceno isom\_1 > m,p-xileno > propilbenceno > 2,2-dimetilbutano > trimetilbenceno isom\_2 > hexano > etilbenceno > m-cimeno > 4-etiltolueno.

Destacan las altas contribuciones de aldehídos, alkanos e hidrocarburos aromáticos.

### 5.4.5.3. Puerto de Valencia

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 24 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 24-6  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído > butanal > propanal.
- OCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Hexanal > biacetil/2,3-butanediona > octanal > heptanal > pinonaldehído > 2-pantanona.
- HCOVs 5-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : m-cimeno > 1,3,5-trimetilbenceno >  $\beta$ -Pineno.

Destacan las altas contribuciones de aldehídos y otras menores de hidrocarburos aromáticos.

### 5.4.6. Tráfico

La estación de tráfico de Madrid registró los niveles de COVs y PMFO más elevados de los emplazamientos del presente informe, incluso aquellos en el interior de petroquímicas o talleres de automóviles, y presenta un dominio claro de hidrocarburos aromáticos.

Los compuestos que alcanzan PMFOs de 130 a 2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  como media son:

- OCOVs 17-14  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Formaldehído > acetaldehído.
- OCOVs 5-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Sabinacetona > butanal > butilacetato.
- HCOVs 130-88  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Tolueno > etilbenceno > m,p-xileno > o-xileno.
- HCOVs 12-7  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ :  $\alpha$ -pineno > 4-etiltolueno > octeno > 1,2,4-trimetilbenceno > hepteno > propilbenceno.
- HCOVs 4-2  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ : Camfeno > trimetilbenceno isom\_1 > 1,3,5-trimetilbenceno > limoneno > dodecano > hexano > decano > tetradecano > trimetilbenceno isom\_2 > heptano.

Destacan las elevadísimas contribuciones al PMFO de los hidrocarburos aromáticos.

### 5.4.7. Fondo urbano

Destacan las contribuciones al PMFO de formaldehído > acetaldehído > butanal > propanal > hexanal con PMFOs de 12-2 y 24-4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  para FUC y FUV, respectivamente. Así mismo, biacetil/2,3-butanediona > octanal, heptanal > pinonaldehído > 2-pantanona aportan 3-1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Como único HCOV antropogénico destaca 1,3,5-trimetilbenceno con 2-4  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Además, los biogénicos m-cimeno y  $\beta$ -pineno aportan 5-1  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

## 5.4.8. Conclusiones: COVs con alta contribución al PMFO en medidas próximas a focos de emisión

Los valores de PMFO total más elevados ( $460 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) se obtuvieron en la estación de tráfico de Madrid (2021), seguidos a mucha distancia por los clústeres petroquímicos de Castellón y Huelva ( $210 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  en 2023), los talleres de pintura de automóviles y los puertos de Barcelona y Huelva ( $120\text{-}140 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 2023) y el puerto de Valencia, las gasolineras, la papelera y los clústeres químico de Tarragona y petroquímico de Vizcaya ( $90\text{-}100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 2022 y 2023). Las mediciones del clúster petroquímico de Tarragona y los emplazamientos de fondo urbano de Castellón y Valencia registraron valores relativamente bajos (próximos a  $60 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , 2023).

En cuanto al predominio de tipo de COVs contribuyendo al PMFO, domina ampliamente los aldehídos e hidrocarburos aromáticos. Los primeros contribuyen con el 73 % al PMFO en la papelera de Zaragoza, 65 % en el puerto de Valencia, 38-50 % en la mayor parte de los emplazamientos estudiados en 2022 y 2023, 24-35 % en las petroquímicas de Castellón y Huelva, y tan solo el 8 % en la estación de tráfico de Madrid. Los hidrocarburos aromáticos contribuyen con el 77 % del PMFO en la estación de tráfico de Madrid, 40-48 % en las petroquímicas de Tarragona, Vizcaya y Castellón, 33 % en los talleres de vehículos, 20-25 % en gasolineras, polígono químico de Tarragona y puerto de Barcelona y del 14-19 % en el resto. Por otra parte, los alcanos contribuyen con el 23-26 % en las medidas de los polígonos de Tarragona y Huelva, y 9-18 % en gasolineras, puerto Castellón, talleres de vehículos y puerto Barcelona; mientras que en el resto la contribución es muy baja (2-6 %). En el caso de las cetonas, contribuyen con el 8-14 % del PMFO total en talleres de vehículos (que además presentan un 3 % de ésteres, mientras que en el resto es alrededor del 0,3 %), gasolineras, fondo urbano y puerto de Valencia, en el resto 2-7 %. Finalmente, los terpenos biogénicos contribuyen con el 12-21 % en el fondo urbano de Castellón y Valencia, y con 2-7 % en el resto.

Hay que remarcar que gran parte de los aldehídos se generan por oxidación de los HCOVs y que, en muchos casos, el MIR de los aldehídos generados es más alto que el del HCOV del que procede.

Dado los altos valores de PMFO obtenidos en la estación de tráfico de Madrid, se decidió centrar las medidas de la campaña de julio 2024 en estaciones de tráfico urbano.

Tabla 5.8a. Valores de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{m}^{-3}$ ) y MIR ( $\mu\text{g O}_3 \text{m}^{-3}$ ) para diferentes COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2023.

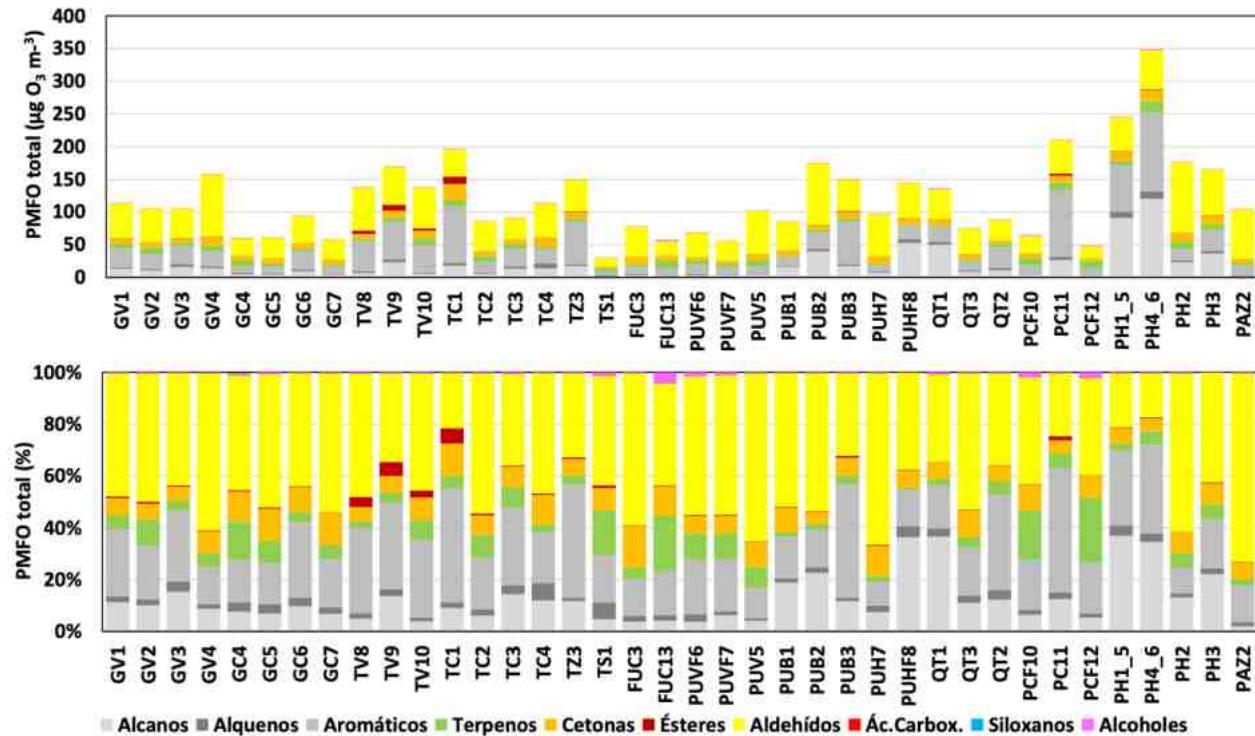
Compuesto	MIR	GV1	GV2	GV3	GV4	GC4	GC5	GC6	GC7	TV8	TV9	TV10	TC1	TC2	TC3	TC4	TZ3	TS1	FUC3	FUC13	FUV6	FUV7
Ácido propanoico	1.35	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	
<b>2,2-Dimetilbutano</b>	1.30	1.7	1.1	2.2	2.2	0.4	0.5	1.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.6	0.5	2.6	0.0	0.2	0.1	0.2	0.2	
<b>2-Metilpentano</b>	1.77	3.7	2.8	5.7	4.2	1.3	1.4	3.0	1.9	1.6	1.4	0.7	1.5	1.3	1.6	1.8	7.6	0.4	1.1	0.6	0.3	0.4
<b>Decano</b>	0.93	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	
<b>Dodecano</b>	0.79	1.2	1.5	0.4	0.8	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	1.1	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.8	
<b>Heptano</b>	1.37	0.3	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6	1.3	0.1	0.8	0.2	0.4	1.6	0.4	0.0	0.1	0.1	0.2	
<b>Hexano</b>	1.55	1.5	1.1	2.4	1.9	0.5	0.4	1.2	0.3	0.8	0.9	0.4	0.4	0.3	0.7	2.6	1.1	0.1	0.2	0.2	0.1	
<b>Metilciclohexano</b>	1.86	2.7	2.5	4.0	2.9	1.1	1.0	2.4	0.8	2.5	17.1	1.0	12.4	2.5	7.7	7.7	6.3	3.6	0.2	0.7	0.5	0.6
<b>Nonano</b>	1.03	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Octano</b>	1.15	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	0.1	1.0	0.1	0.4	0.2	0.4	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
<b>Tetradecano</b>	0.75	0.8	0.4	0.3	0.6	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.8	0.7	0.3	0.2	0.8	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.7
<b>Undecano</b>	0.85	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.6	0.5	0.1	0.1	0.2	0.0	0.3	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1
<b>Benzíalcohol</b>	4.71	0.3	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.9	0.3	
<b>Penol</b>	2.41	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.7	0.5	0.2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.4	
<b>Hexíalcohol</b>	2.87	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<b>Acetaldehido</b>	6.07	9.1	12.5	8.7	18.1	4.0	4.2	5.7	4.7	10.7	9.4	10.6	4.3	12.0	6.2	7.7	10.8	1.1	6.5	3.2	6.2	5.3
<b>Acroleína</b>	6.98	1.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.6	0.1	0.1	0.1	1.9	0.1	0.1	0.2	0.1
<b>Butanal</b>	5.73	6.5	6.6	5.4	12.1	3.2	3.6	4.8	3.6	9.8	10.4	9.7	4.1	6.6	3.3	5.2	6.8	1.9	5.9	2.9	5.1	3.8
<b>Crotonaldehido</b>	8.18	1.1	0.8	0.7	2.3	0.9	0.6	1.1	0.4	1.3	1.2	1.6	0.6	0.7	0.5	1.0	2.6	1.0	0.1	0.6	0.2	
<b>Formaldehido</b>	7.16	17.9	17.3	15.5	33.2	8.0	8.6	11.2	9.2	23.0	15.8	21.1	10.3	13.1	9.2	14.8	10.9	3.1	15.3	6.9	13.8	10.4
<b>Glicolaldehido</b>	4.68	0.6	0.6	0.5	1.2	0.3	0.5	0.5	0.4	1.2	1.2	1.1	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.1	0.7	0.3	0.6	0.4
<b>Glutaraldehido</b>	4.13	1.6	0.6	0.5	0.9	0.1	2.2	1.2	0.4	1.0	0.6	0.8	0.6	0.4	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.5	0.2	1.4
<b>Heptanal</b>	3.55	2.0	1.6	1.7	3.5	0.7	0.9	1.1	0.7	2.1	4.6	1.7	0.7	0.9	0.7	1.1	1.3	0.3	1.7	0.6	1.5	1.3
<b>Hexanal</b>	4.17	2.8	2.9	2.6	5.9	1.2	1.9	1.5	1.5	5.1	3.4	3.4	1.5	1.8	1.5	2.4	2.3	0.4	2.5	1.0	2.0	1.6
<b>Isobutanal</b>	4.50	1.2	0.5	0.5	1.1	0.3	0.3	0.5	0.3	1.0	1.0	0.9	3.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.9	0.6	0.3	0.5	0.4
<b>Isovaleraldehido</b>	4.69	0.1											0.1				2.9	0.4	0.1			
<b>Metacroleína</b>	5.43	0.3	0.1	0.4				0.3			0.3		0.2	0.3		0.1	0.1	0.3				
<b>Nonanal</b>	3.00	0.2	0.3	1.3	0.3	2.5	3.1	3.7	3.4	0.9	1.5	0.5	0.5	0.5	3.4	9.1	0.9	0.3	0.5	1.9	0.5	0.7
<b>Octanal</b>	3.06	1.9	1.8	1.7	3.8	0.9	0.9	1.5	1.0	2.3	2.1	2.5	1.7	1.1	0.8	1.5	1.3	0.2	1.9	0.7	1.4	1.1
<b>Pentanal</b>	4.88					1.4	1.6	2.3	1.6				1.7	2.1	1.7	2.5		0.5	2.8	1.2		
<b>Pinonaldehido</b>	4.00	1.8	1.1	1.1	2.8	1.0	1.0	1.2	1.2	1.3	1.0	2.0	3.0	1.9	1.1	2.0	0.9	0.4	1.5	0.8	0.9	0.9
<b>Pivaldehido</b>	4.60	0.2	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.2	0.1	0.1	0.6	0.1	0.6	0.2	0.1	0.1	
<b>Propanal</b>	6.78	5.0	4.6	4.6	9.5	2.2	3.6	2.4	5.4	5.1	5.7	2.8	4.0	2.3	3.3	5.1	0.8	3.7	1.9	3.2	2.3	
<b>Glixol</b>	8.84	0.2	0.2	0.2	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.3	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2	
<b>Hepteno</b>	4.22	1.7	1.1	2.3	1.7	0.6	0.5	1.2	0.4	2.2	3.1	0.8	1.5	0.5	1.3	6.2	1.1	0.2	0.3	0.2	0.6	
<b>Octeno</b>	3.46	0.8	1.2	1.9	1.3	1.7	1.1	0.7	1.5	1.3	2.8	1.6	1.9	1.5	0.9	1.7	1.3	1.0	1.5	0.5		
<b>1,2,4-Trimetilbenzeno</b>	7.88	4.1	1.3	1.2	0.7	0.6	1.1	0.4	1.8	2.3	2.4	3.4	1.1	1.2	1.0	1.1	0.4	0.9	0.7	0.4	0.8	
<b>1,3,5-Trimetilbenzeno</b>	9.35	7.2	6.7	7.5	6.3	2.7	3.0	5.8	2.2	10.3	14.0	13.2	21.5	5.5	6.5	4.8	19.7	1.7	4.3	3.3	4.6	
<b>4-Etiltolueno</b>	4.28	1.4	1.1	1.4	1.1	0.5	0.5	1.0	0.4	1.7	2.5	2.1	2.9	0.7	1.1	0.8	3.3	0.2	0.6	0.5	0.7	
<b>Benceno</b>	0.79	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<b>Dimetilestireno</b>	1.00	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	
<b>Estireno</b>	1.70	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.9	0.3	0.2	0.6	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	

<b>Etilbenceno</b>	6.12	1.6	1.2	1.8	1.3	0.5	0.4	1.2	0.4	3.9	5.1	2.2	5.4	0.9	1.7	1.5	3.5	0.2	0.4	0.3	0.6	0.5
<b>Indano</b>	3.25	0.4	0.5	0.2	0.6	0.7	0.3	0.3	0.2	0.4	0.8	0.6	0.5	0.2	0.2	0.4	0.5	0.5	0.2	0.7	1.0	0.3
<b>m,p-Xileno</b>	6.99	2.2	1.6	2.5	1.8	0.7	0.6	1.7	0.7	6.3	6.3	3.9	8.8	1.3	2.5	2.3	5.1	0.5	0.6	0.5	1.0	0.7
<b>o-Xileno</b>	7.17	2.6	1.9	2.9	2.1	0.8	0.7	1.9	0.7	5.6	5.9	4.2	8.4	1.3	2.5	2.2	6.2	0.3	0.7	0.6	1.1	0.7
<b>m-Propilbenceno</b>	4.00	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	1.0	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1
<b>o-Propiltolueno</b>	4.18	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4	0.5	0.6	0.6	0.3	0.4	0.3	1.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.3
<b>o-Tolualdehído</b>	-0.29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Propilbenceno</b>	2.15	2.0	1.7	2.3	1.5	0.7	0.7	1.4	0.5	2.5	3.5	3.0	4.0	1.1	1.5	1.2	5.5	0.2	0.7	0.6	1.0	0.7
<b>Tolueno</b>	4.02	5.0	3.2	5.7	4.4	1.3	1.4	11.2	4.1	9.0	11.7	4.6	24.0	2.7	7.6	6.2	6.7	0.3	1.3	0.8	1.6	1.9
<b>Trimetilbenceno isóme- ro_1</b>	9.00	2.0	1.7	2.1	1.6	0.7	0.7	1.4	0.6	2.7	3.7	3.5	5.5	1.3	1.6	1.3	6.8	0.3	0.8	0.7	1.1	0.9
<b>Trimetilbenceno isóme- ro_2</b>	9.00	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	4.9	0.2	0.1	0.3	0.7	0.1
<b>Metilgioxal</b>	11.20	0.2	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	0.3	0.1	0.2	0.2
<b>2-Butanona</b>	1.53	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.8
<b>2-Pantanona</b>	3.06	1.3	1.6	1.1	2.6					1.6	1.4	1.7										
<b>4-Metil-2-pantanona</b>	3.81	0.1								0.0												
<b>Acetona</b>	0.34	0.0	0.2	0.2	1.1	0.3	0.3	0.3	0.4	1.0	0.4	1.1	0.4	1.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.8	0.4	0.1	0.3
<b>Hexanona</b>	3.47	0.3	0.3	0.3	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	1.4	2.6	2.6	0.2	0.3	0.2	0.4	0.5	0.1	0.3	0.2	0.3
<b>Hidroxacetona</b>	3.08	0.7	0.5	0.4	1.1	4.3	4.7	5.3	4.4	0.6	0.5	0.8	4.7	2.9	4.3	7.3	1.2	0.4	7.7	3.9	0.4	0.3
<b>Sabinacetona</b>	4.05	1.7	1.1	0.7	0.8	0.8	0.6	0.8	0.3	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.5	2.1	0.6	1.1	0.9	0.6
<b>Biacetil/2,3-Butanodiona</b>	13.50	1.6	1.8	1.4	4.2	1.3	1.2	1.6	1.3	0.8	3.2	2.9	14.5	0.8	1.1	3.1	5.0	0.6	2.6	0.6	1.0	1.3
<b>Ciclohexanona</b>	1.66	0.4	0.5	1.2	1.8	0.3	0.3	0.4	0.3	1.6	2.1	1.8	0.6	0.9	0.3	0.5	0.2	0.0	0.5	0.3	0.3	0.4
<b>Heptanona</b>	2.74	0.2		0.1	0.1					0.1	0.5	0.4	0.1	1.9	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
<b>Nonanona</b>	1.33	0.5								0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.8	0.0			0.2			
<b>Octanona</b>	3.06	0.6	0.4	0.5	0.7	0.1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.3	0.4	0.9	0.3	0.4	0.9	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
<b>Butilacetato</b>	1.00	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	3.5	6.4	3.0	6.8	0.5	0.4	0.7	1.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1
<b>n-Propilacetato</b>	0.95	0.6	0.6	0.4	0.3					1.9	2.8	0.7	4.8	0.1								
<b>Octamericiclotetrasi- loxano</b>	-0.05	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>α-pineno</b>	4.02	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
<b>Camfeno</b>	4.02	0.5	2.1	0.5	0.6	1.0	0.9	0.5	0.2	0.4	1.1	1.7	1.0	3.7	0.6	0.1	0.2	0.3	2.1	1.5	1.1	
<b>Limoneno</b>	4.06	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.2	0.6	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.7	0.1	0.1
<b>m-Cimeno</b>	6.30	3.1	4.2	1.5	4.5	5.8	2.3	1.5	1.4	3.0	5.9	4.7	3.9	1.5	1.6	2.8	4.0	1.6	5.9	2.6	2.1	
<b>o-Cimeno</b>	5.14	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	1.5	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2

Tabla 5.8b. Valores de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y MIR ( $\mu\text{g O}_3 \text{ ug}_1 \text{ COV}$ , Venecek et al., 2018) para diferentes COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2023 (continuación).

Compuesto	MIR	PUV5	PUB1	PUB2	PUB3	PUHF8	QT1	QT3	QT2	PCF10	PC11	PCF12	PH1.5	PH4.6	PH2	PH3	PAZ2
Ácido propanoico	1.35	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>2,2-Dimetilbutano</b>	1.30	0.2	2.2	2.8	2.6	0.8	2.8	3.1	0.9	0.9	0.2	1.0	0.1	11.1	15.8	2.3	2.9
<b>2-Metilpentano</b>	1.77	0.9	10.7	21.8	7.6	3.7	9.7	24.6	3.8	4.2	1.3	12.1	0.6	31.8	41.3	9.2	14.0
<b>Decano</b>	0.93	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.9	0.2	0.2	0.1
<b>Dodecano</b>	0.79	1.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.6	0.6	0.1	0.2
<b>Heptano</b>	1.37	0.1	0.1	0.5	0.4	0.1	1.5	1.4	0.2	0.7	0.1	2.0	0.1	1.2	1.8	0.5	0.8
<b>Hexano</b>	1.55	0.2	1.2	4.8	1.1	0.3	4.5	3.4	1.0	1.2	0.2	2.6	0.1	5.9	11.5	1.3	1.6
<b>Metilciclohexano</b>	1.86	0.7	1.3	7.7	3.6	1.6	32.6	14.7	1.7	2.8	1.2	7.1	0.5	35.9	43.3	8.1	14.8
<b>Nonano</b>	1.03	0.1	0.5	0.9	0.1	0.4	0.9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	2.0	2.7	0.5	1.1	0.1
<b>Octano</b>	1.15	0.1	0.1	0.5	0.4	0.1	0.5	0.8	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.8	1.1	0.4	0.7
<b>Tetradecano</b>	0.75	0.4	0.2	0.5	0.3	0.1	0.2	0.5	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6	0.6	0.5	0.2	0.3
<b>Undecano</b>	0.85	0.1	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Benzilalcohol</b>	4.71	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.3	0.9	0.3	0.5	0.2	0.2
<b>fenol</b>	2.41	0.1	0.1	0.5	0.3	0.2	0.1	1.0	0.1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.6	0.3	0.1	0.1
<b>Hexilalcohol</b>	2.87	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0
<b>Acetaldehido</b>	6.07	12.1	3.9	32.1	10.2	12.7	11.9	12.0	9.7	8.1	3.7	4.9	2.5	8.8	11.2	31.9	14.2
<b>Acroleína</b>	6.98	0.2	7.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	4.0	4.0	0.2	0.3
<b>Butanal</b>	5.73	8.8	5.1	13.2	7.6	8.4	6.9	6.7	5.1	4.1	3.3	18.2	2.1	5.8	7.0	12.7	9.4
<b>Crotonaldehido</b>	8.18	1.3	0.9	1.1	0.7	1.6	1.3	0.8	0.3	0.3	0.6	1.7	0.2	0.8	1.4	2.6	1.4
<b>Formaldehido</b>	7.16	23.8	13.0	25.3	15.2	16.3	12.3	14.7	13.2	11.0	6.9	8.3	5.4	10.5	12.4	21.1	15.3
<b>Glicolaldehido</b>	4.68	0.9	0.5	1.1	0.9	1.2	1.0	0.7	0.6	0.4	0.3	1.6	0.2	4.4	4.5	8.7	1.3
<b>Glutaraldehido</b>	4.13	0.4	0.3	1.0	0.6	0.0	0.2	0.2	0.1	0.4	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.9
<b>Heptanal</b>	3.55	2.6	0.6	1.0	0.8	1.6	1.6	0.8	0.7	0.5	0.7	1.2	0.5	1.1	1.4	2.3	1.9
<b>Hexanal</b>	4.17	4.1	0.4	0.7	0.7	2.7	2.2	0.6	0.6	0.4	1.2	1.4	0.8	1.7	2.3	3.8	3.5
<b>Isobutanal</b>	4.50	0.8	3.8	1.0	0.8	0.6	0.6	0.7	0.5	0.4	0.3	2.4	0.2	1.0	0.6	0.8	0.7
<b>Isovaleraldehido</b>	4.69	1.9	3.1	2.5	2.3	2.1	2.1	1.7	1.7	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	0.4	0.2	2.6
<b>Metacroleína</b>	5.43	0.2	0.2	0.4	0.2	2.2	2.1	0.5	1.0	0.2	2.8	3.1	2.0	1.2	2.9	3.7	0.7
<b>Nonanal</b>	3.00	0.3	0.1	0.4	0.2	1.8	1.6	1.2	1.2	0.7	0.9	0.9	0.7	1.1	1.5	2.2	2.1
<b>Octanal</b>	3.06	2.9	0.6	2.1	1.3	1.8	1.6	1.2	1.2	0.7	1.6	1.9	1.0	1.0	1.1	1.5	1.6
<b>Pentanal</b>	4.88	1.7	1.7	1.7	1.7	0.9	0.7	0.6	0.6	0.2	1.7	1.1	1.1	0.4	0.6	0.8	0.7
<b>Pinonaldehido</b>	4.00	1.9	1.8	1.7	0.9	0.7	0.6	0.5	0.6	0.2	1.7	1.1	1.1	0.4	0.6	0.8	0.7
<b>Pivaldehido</b>	4.60	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	9.3	9.4
<b>Propanal</b>	6.78	5.6	2.0	8.7	5.0	6.6	6.8	3.8	3.1	2.6	1.9	2.9	1.3	5.0	9.3	9.8	6.0
<b>Glioxal</b>	8.84	0.3	0.2	0.4	0.3	6.5	4.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	3.3	4.3	6.1	5.1
<b>Hepteno</b>	4.22	0.3	0.4	1.6	1.1	0.3	3.3	2.5	0.5	1.7	0.4	3.6	0.3	3.8	4.9	0.9	1.3
<b>Octeno</b>	3.46	0.8	0.9	2.3	0.9	2.1	2.8	1.8	1.5	1.6	0.8	1.4	0.5	6.0	6.6	2.0	2.5
<b>1,2,4-Trimetilbenceno</b>	7.88	0.8	0.1	0.3	1.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.8	4.9	0.7	1.4	1.9	0.3	0.6	1.2
<b>1,3,5-Trimetilbenceno</b>	9.35	3.9	6.6	19.7	2.8	4.8	6.1	3.4	10.2	3.9	22.7	3.0	18.0	43.7	5.1	10.9	6.2
<b>4-Etiltolueno</b>	4.28	0.6	0.7	1.1	3.3	0.4	0.9	1.0	0.5	0.8	3.5	0.5	8.5	6.8	1.0	2.2	0.7
<b>Benceno</b>	0.79	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.1	0.0
<b>Dimetilestireno</b>	1.00	0.1	0.0	0.1	0.1	0.3	0.2	0.5	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
<b>Estireno</b>	1.70	0.1	0.3	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1	1.2	0.1	1.4	0.6	0.3	0.2	0.3

<b>Etilbenceno</b>	6.12	0.5	0.8	1.5	3.5	0.2	0.9	0.7	1.1	0.5	7.8	0.4	2.3	3.9	0.6	1.0	0.5	
<b>Indano</b>	3.25	0.6	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	1.0	0.6	0.4	0.6	1.1	0.8	0.3	0.2	
<b>m,p-Xileno</b>	6.99	0.8	1.3	2.5	5.1	1.2	2.2	2.4	3.9	0.7	14.8	0.5	5.1	6.0	1.4	1.5	1.0	
<b>o-Xileno</b>	7.17	0.9	1.5	2.7	6.2	0.4	1.5	1.7	1.3	1.9	0.8	13.2	0.6	4.4	7.6	1.2	2.1	0.9
<b>m-Propiltolueno</b>	4.00	0.1	0.0	1.0	0.1	0.1	0.0	0.8	0.0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.7	0.2	0.1	0.0
<b>o-Propiltolueno</b>	4.18	0.3	0.2	0.5	1.2	0.2	0.3	0.6	0.2	1.0	0.2	1.4	0.2	3.6	0.4	1.0	0.5	
<b>o-Tolualdehído</b>	-0.29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<b>Propilbenceno</b>	2.15	0.8	0.9	1.8	5.5	0.5	1.2	1.7	0.8	1.3	0.7	5.3	0.6	7.1	9.3	1.3	2.6	1.0
<b>Tolueno</b>	4.02	1.2	1.9	4.2	6.7	0.9	4.6	2.5	2.2	7.4	1.5	19.2	1.4	8.7	12.3	2.0	2.0	0.9
<b>Trimetilbenceno is.1</b>	9.00	1.0	1.1	2.0	6.8	0.6	1.3	3.0	1.0	1.5	0.9	5.7	0.7	6.5	11.2	1.6	3.4	1.1
<b>Trimetilbenceno is.2</b>	9.00	0.3	1.0	1.7	4.9	0.7	1.2	1.1	0.9	2.5	0.4	0.3	0.2	4.7	10.3	1.3	3.4	0.1
<b>Metilgioxal</b>	11.20	0.3	0.3	0.2	1.1	0.8	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	1.7	1.5	2.7	0.9	0.5
<b>2-Butanona</b>	1.53	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	
<b>2-Pantanona</b>	3.06	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	3.7	1.1	0.6	
<b>4-Metil-2-pantanona</b>	3.81	1.4	0.0	0.4	0.2	1.0	0.8	0.4	0.5	0.2	0.3	1.4	0.2	2.1	3.1	0.5	0.7	
<b>Acetona</b>	0.34	0.9	0.0	0.0	0.4	0.2	0.3	0.2	1.9	1.5	1.2	0.2	1.0	0.1	0.3	0.3	0.5	
<b>Hexanona</b>	3.47	0.5	0.9	2.8	1.8	0.3	0.2	1.9	1.5	1.2	0.2	0.2	1.0	0.1	0.3	0.5	0.7	
<b>Hidroxiacetona</b>	3.08	0.8	0.6	0.8	0.9	1.6	1.2	0.9	1.0	0.6	3.5	4.4	2.6	1.9	2.1	3.2	1.6	
<b>Sabinacetona</b>	4.05	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	2.1	0.3	0.2	1.0	0.3	0.4	1.1	0.6	0.5	4.5	0.5	
<b>2,3-Butanodiona</b>	13.50	3.3	3.8	2.3	4.5	6.9	4.0	5.9	4.0	3.9	1.9	1.2	1.6	0.3	7.6	6.2	5.2	2.8
<b>Ciclohexanona</b>	1.66	1.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	1.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	
<b>Heptanona</b>	2.74	0.1	0.6	0.1	0.0	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.3	
<b>Nonanona</b>	1.33	1.8	0.0	0.5	0.3	0.5	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.0	0.4	0.9	
<b>Octanona</b>	3.06	0.4	0.9	0.5	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4	0.6	0.7	0.9	
<b>Butilacetato</b>	1.00	0.1	0.2	0.5	1.1	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.8	1.2	0.3	0.5	
<b>n-Propilacetato</b>	0.95	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	
<b>Octamericiclotetrasilox.</b>	-0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<b><math>\alpha</math>-pineno</b>	4.02	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.4	1.0	0.7	0.2	0.1
<b>Camfeno</b>	4.02	0.9	0.1	0.7	0.1	0.1	0.0	0.3	0.6	0.2	0.9	1.7	5.6	0.2	0.3	0.9	1.4	0.1
<b>Limoneno</b>	4.06	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.4	1.0	0.1	0.1	0.0	0.1	
<b>m-Cimeno</b>	6.30	5.2	0.8	1.5	2.8	1.5	1.2	1.5	1.3	2.7	7.7	5.0	3.5	4.0	7.8	5.9	3.2	1.3
<b>o-Cimeno</b>	5.14	0.2	0.2	0.4	1.5	0.2	0.2	0.5	0.2	1.1	0.2	1.4	0.2	1.0	2.8	0.3	0.8	0.4
<b><math>\beta</math>-Pineno</b>	3.47	1.8	0.5	1.0	0.5	0.4	0.1	0.9	0.9	0.7	2.2	3.5	1.5	0.9	5.9	2.2	3.3	0.6



**Figura 5.6.** Valores (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2023. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PC, clúster petroquímico Castellón; PH, clúster petroquímico Huelva; PB, PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva; FUC, fondo urbano Castellón; FUV, fondo urbano Valencia.

**Tabla 5.9a.** Valores de PMFO (µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) para los COVs y diferentes tipos de puntos de muestra de la campaña de 2023, ordenados por PMFO. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PC, clúster petroquímico Castellón; PH, clúster petroquímico Huelva; PB, clúster petroquímico De Vizcaya (campaña 2022); PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; FUC, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); FUV, fondo urbano Castellón; FUV, fondo urbano Valencia.

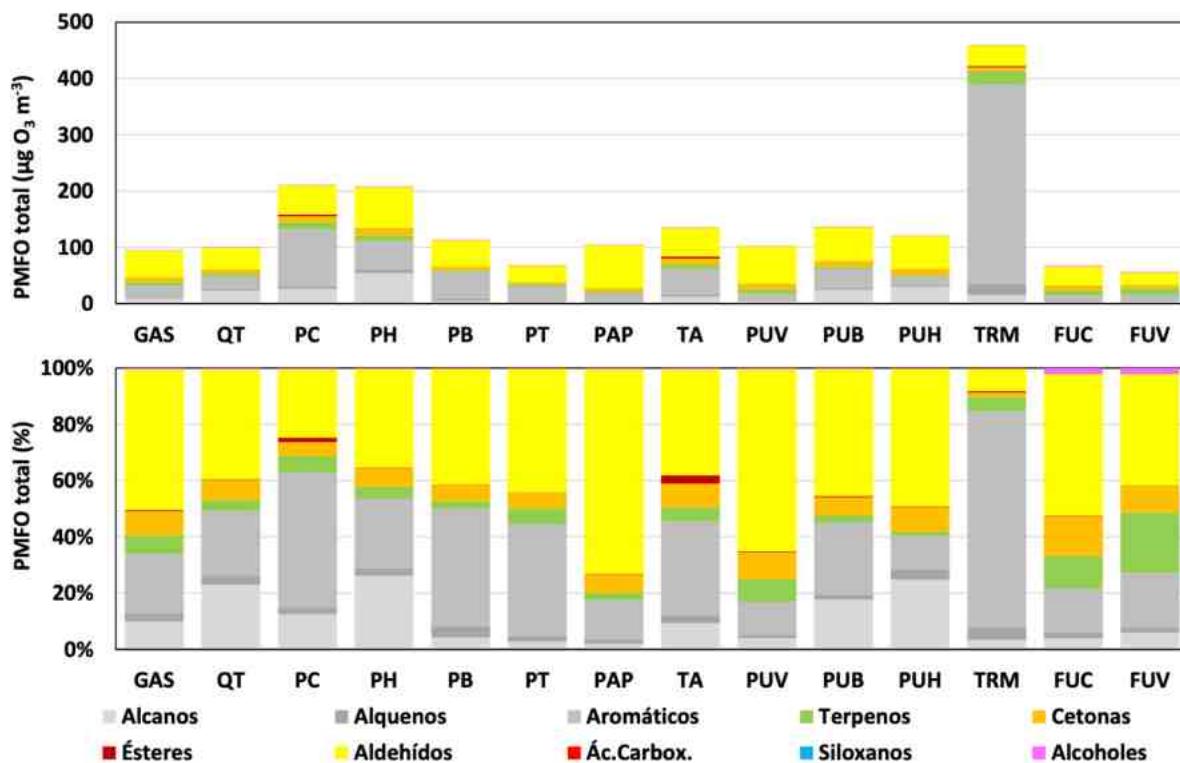
	<b>GAS</b>	<b>QT</b>	<b>PC</b>	<b>PH</b>	<b>PB</b>	<b>PT</b>	<b>PAP</b>						
Formaldehido	15	Formaldehido	13	1,3,5-Trimetilbenceno	23	Metilciclohexano	26	Tolueno	21	Tolueno	15	Acetaldehido	32
Acetaldehido	8	2-Metilpentano	11	Tolueno	19	2-Metilpentano	24	Formaldehido	12	Formaldehido	9	Formaldehido	12
Butanal	6	Acetaldehido	10	Butanal	18	1,3,5-Trimetilbenceno	19	Acetaldehido	9	Butanal	5	Butanal	10
1,3,5-Trimetilbenceno	5	1,3,5-Trimetilbenceno	7	mp-Xileno	15	Acetaldehido	17	Butanal	5	1,3,5-Trimetilbenceno	5	1,3,5-Trimetilbenceno	6
<b>Tolueno</b>	<b>5</b>	<b>Meticiclohexano</b>	<b>6</b>	<b>o-Xileno</b>	<b>13</b>	<b>Formaldehido</b>	<b>15</b>	<b>Acetaldehido</b>	<b>7</b>	<b>Acetaldehido</b>	<b>4</b>	<b>Propanal</b>	<b>6</b>
Propanal	4	Butanal	5	2-Metilpentano	12	Butanal	9	o-Xileno	6	Hexanal	4	Hexanal	4
m-Címeno	3	Tolueno	4	Formaldehido	8	Propanal	8	Hexanal	6	Etilpenteno	2	Biacetil/2,3-Butanediola	3
2-Metilpentano	3	Biacetil/2,3-Butanediola	3	Etilbenceno	8	2,2-Dimetilbutano	8	mp-Xileno	6	Hidroxacetona	2	Isovaleraldehido	3
Hidroxacetona	3	Propanal	3	Meticiclohexano	7	Biacetil/2,3-Butanediola	7	Propanal	4	Propanal	2	Heptanal	2
Hexanal	2	mp-Xileno	3	Trimetilbenceno isomero_1	6	Tolueno	6	Hidroxacetona	6	o-Xileno	4	Octanal	2
Meticiclohexano	2	Isovaleraldehido	2	Propilbenceno	5	Trimetilbenceno isomero_1	6	1,3,5-Trimetilbenceno	6	a-pineno	3	Octeno	1
β-Pheno	2	m-Címeno	2	m-Címeno	5	Propilbenceno	5	Pinonaldehido	5	Pentanal	3	m-Címeno	1
Nonanal	2	2-m-Címeno	2	Acetaldehido	5	Propilbenceno	5	Metilciclohexano	3	o-Xileno	2	1,2,4-Trimetilbenceno	1
Biacetil/2,3-Butanediola	2	Trimetilbenceno isomero_1	2	1,2,4-Trimetilbenceno	5	Hexano	5	Octeno	3	Pinonaldehido	2	Trimetilbenceno isomero_1	1
Pentanal	2	o-Xileno	2	2,2-Dimetilbutano	4	Hidroxacetona	4	Trimetilbenceno isomero_2	5	Pentanal	2	Canfeno	1
o-Xileno	2	Octeno	2	β-Pineno	4	Heptano	5	Hepteno	5	Hepteno	2	Propilbenceno	1
Octanal	2	2-Pentanona	2	Hepteno	2	4-Etiltolueno	3	Gioxal	5	Camfeno	1	Crotonaldehido	1
2-Pentanona	2	Heptanal	2	4-Etiltolueno	3	4-Etiltolueno	3	Glicolaldehido	5	Acetona	1	mp-Xileno	1
mp-Xileno	2	Hexanal	2	Heptanal	3	Octeno	4	Trimetilbenceno isomero_1	1	o-Xileno	1	Estreno	1
Octeno	1	Trimetilbenceno isomero_2	1	Butanal	2	Heptanal	4	Tolueno	1	Isovaleraldehido	1	Decano	1
Pinonaldehido	1	Propilbenceno	1	Nonanal	3	o-Xileno	3	Isovaleraldehido	1	mp-Xileno	1	Isovaleraldehido	1
1,2,4-Trimetilbenceno	1	Octanal	1	Propanal	3	mp-Xileno	3	Propilbenceno	3	Heptanal	1	Xileno	1
2,2-Dimetilbutano	1	Heptano	1	Hexano	3	β-Pineno	3	Heptano	1	Heptano	1	Propilbenceno	1
Heptano	1	1,2,4-Trimetilbenceno	1	Isobutanal	2	Hexanal	3	Propilbenceno	3	Heptano	1	Crotonaldehido	1
Hexano	1	β-Pineno	1	Hepano	2	Hepteno	3	o-Xileno	4	Hepteno	1	Glicolaldehido	1
β-Pineno	1	Hidroxacetona	1	Pentanal	1	Acetona	2	Acetona	3	Acetona	1	3-Buten-2-ona/Metilvinicetona	1
1,2,4-Trimetilbenceno	1	o-Címeno	1	Camfeno	2	Nonanal	2	Nonanal	2	Nonanal	1	Hidroxacetona	1
Propilbenceno	1	4-Etiltolueno	1	4-Etiltolueno	1	Hidroxacetona	2	Trimetilbenceno isomero_2	1	4-Etiltolueno	1	Nonanal	1
Crotonaldehido	1	Heptano	1	Heptano	2	Hepteno	3	Hepteno	1	2-Etiltolueno	1	2-Etiltolueno	1
Glutaraldehido	1	4-Etiltolueno	1	4-Etiltolueno	1	Glicolaldehido	2	Heptano	2	Heptano	1	2-Metilpentano	1
Heptano	1	Sabinacetona	1	Nonanal	2	Heptano	2	Acetona	2	Acetona	1	Pivalaldehido	1
o-Propiltolueno	1	Camfeno	1	Octeno	1	Nonanal	2	Nonanal	2	Nonanal	1	Isobutanal	1
o-Címeno	1	Ciclohexanona	1	Hexanal	1	Glicolaldehido	2	Heptano	2	Heptano	1	Acetona	1
4-Etiltolueno	1	Dodecano	1	Sabinacetona	1	o-Propiltolueno	1	o-Propiltolueno	2	o-Propiltolueno	1	β-Pheno	1
Isobutanal	1	Glicolaldehido	1	Nonanal	1	o-Propiltolueno	1	o-Propiltolueno	2	o-Propiltolueno	1	Gioxal	1
Glicolaldehido	1	1,2,4-Trimetilbenceno	1	Hexanal	1	Heptanal	1	Heptanal	1	Heptanal	1	o-Propiltolueno	1
<b>Sabinacetona</b>	<b>1</b>	<b>Camfeno</b>	<b>1</b>	<b>Ciclohexanona</b>	<b>1</b>	<b>o-Címeno</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
<b>Ciclohexanona</b>	<b>1</b>	<b>Dodecano</b>	<b>1</b>	<b>Isobutanal</b>	<b>1</b>	<b>o-Címeno</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
<b>Dodecano</b>	<b>1</b>	<b>Isobutanal</b>	<b>1</b>	<b>Glicolaldehido</b>	<b>1</b>	<b>o-Címeno</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
<b>Glicolaldehido</b>	<b>1</b>			<b>Sabinacetona</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Camfeno</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Ciclohexanona</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>o-Címeno</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-Etiltolueno</b>	<b>1</b>
				<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Acetona</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>Heptanal</b>	<b>1</b>	<b>4-E</b>	

**Tabla 5.9b.** Valores de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para los COVs y diferentes tipos de puntos de muestreo de la campaña de 2023, ordenados por PMFO. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PC, clúster petroquímico Castellón; PH, clúster petroquímico Huelva; PB, clúster petroquímico De Vizcaya (campaña 2022); PA, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); PC, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva; TRM, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); FUC, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); FUV, fondo urbano Castellón; FUV, fondo urbano Valencia (continuación).

TA	FUC	FUV	PUB	PUV	PUH	TRM
Formaldehido	13	Formaldehido	12	Formaldehido	24	Tolueno
1,3,5-Trimetilbenzeno	11	Hidroxiacetona	6	Acetaldehido	17	130
Tolueno	8	Acetaldehido	6	Acetaldehido	14	Etilbenzeno
Acetaldehido	8	Butanal	4	2-Metilpentano	12	mp-Xileno
Butanal	6	Propanal	4	1,3,5-Trimetilbenzeno	9	o-Xileno
Metilciclohexano	6	m-Cimeno	3	Butanal	6	Butanal
m,p-Xileno	4	Hexanal	2	Propanal	5	Propanal
o-Xileno	4	Propanal	3	Hexanal	4	2-Metilpentano
Propanal	4	Pentanal	2	Tolueno	4	2-Metilbenzeno
1,3,5-Trimetilbenzeno	4	Hexanal	2	1,3,5-Trimetilbenzeno	4	Biacetil/2,3-Butanediona
m-Cimeno	3	Octanal	2	Metilciclohexano	4	Gioxal
1,3,5-Trimetilbenzeno isomero_1	3	Heptanal	2	Biacetil/2,3-Butanediona	3	1,3,5-Trimetilbenzeno
Etilbenceno	3	Pinonaldehido	1	o-Xileno	3	Octeno
Hidroxiacetona	3	Octanal	1	Trimetilbenzeno isomero_1	3	Tolueno
Benzilalcohol	3	Camíeno	1	mp-Xileno	3	1,2,4-Trimetilbenzeno
Octeno	3	Benzilalcohol	1	Propilbenceno	2	Hepteno
Nonanal	3	Octeno	1	β-Pineno	2	Propilbenceno
Pinonaldehido	2	Nonanal	1	Biacetil/2,3-Butanediona	3	Octeno
Heptanal	2	Pinonaldehido	1	2-Pentanona	2	Octeno
Etilacetato	2	Tolueno	1	Crotonaldehido	3	Sabinacetona
Propilbenceno	2	Ciclohexanona	1	1,2-Dimetilbutano	3	Camíeno
Hexanal	2	Dodecano	1	Tolueno	2	Camíeno
o-Propilacetato	2	o-Xileno	1	Trimetilbenzeno isomero_2	3	Trimetilbenzeno isomero_1
2-Metilpentano	2	mp-Xileno	1	Trimetilbenzeno isomero_1	3	1,3,5-Trimetilbenzeno
Nonanal	2	1,2,4-Trimetilbenzeno	1	Isovaleraldehido	2	Linoneno
Hepteno	2	Propilbenceno	1	Isobutanal	1	mp-Xileno
4-Etiltolueno	2	2-Metilpentano	1	Hexanona	2	Butanal
Pentanal	2	Sabinacetona	1	Nonanona	2	Dodecano
1,2,4-Trimetilbenzeno	2	Indano	1	Acetona	1	Doodecano
1,2,4-Trimetilbenzeno	2	1,2,4-Trimetilbenzeno	1	2-Metilpentano	1	Heptanal
β-Pineno	2	Propilbenceno	1	Glicolaldehido	1	Heptanal
2-Pentanona	2	o-Xileno	1	1,2,4-Trimetilbenzeno	2	Heptanal
Octeno	2	Metilciclohexano	1	Isobutanal	1	Heptano
Pinonaldehido	2	Indano	1	Hexanona	2	Decano
Octanal	2	4-Etiltolueno	1	Nonanona	2	Tetradecano
Heptanal	1	Sabinacetona	1	4-Etiltolueno	1	Trimetilbenzeno isomero_2
Crotonaldehido	2	1,2,4-Trimetilbenzeno	1	4-Etiltolueno	1	Butilacetato
Isovaleraldehido	1	Propilbenceno	1	Isobutanal	1	o-Xileno
Camíeno	1	mp-Xileno	1	Acetona	1	Trimetilbenzeno isomero_2
Isobutanal	1	Glicolaldehido	1	Hidroxiacetona	1	Trimetilbenzeno isomero_2
Heptanal	1	Glutaraldehido	1	Octeno	1	Acetona
Crotonaldehido	1	Nonanal	1	4-Metil-2-pentanona	1	Propilbenceno
Acroleína	1	Benzilalcohol	1	Octanal	1	Heptano
Ciclohexanona	1	4-Etiltolueno	1	Sabinacetona	1	Metilciclohexano
Hexano	1	o-Cimeno	1	Indano	1	Tetralorostenol
Sabinacetona	1	β-Pineno	1	Hepteno	1	β-Pineno
Glicolaldehido	1	o-Propiltolueno	1	Crotonaldehido	1	Gutaraldehido
Trimetilbenzeno isomero_2	1	Butilacetato	1	Glicolaldehido	1	Indano
Hexano	1	Gutaraldehido	1	Isobutanal	1	Octano
Sabinacetona	1	Heptanal	1	Indano	1	2-Metilpentano
Acetona	1	Indano	1	Hepteno	1	Benceno

**Tabla 5.10.** Valores (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2023. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PC, clúster petroquímico Castellón; PH, clúster petroquímico Huelva; PB, clúster petroquímico De Vizcaya (campaña 2022); PC, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva; TRM, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); FUC, fondo urbano Castellón; FUV, fondo urbano Valencia.

$\mu\text{g m}^{-3}$	GAS	QT	PC	PH	PB	PT	PAP	TA	PUV	PUB	PUH	TRM	FUC	FUV
<b>Alcanos</b>	9.4	22.9	26.4	54.5	4.8	1.9	2.0	12.8	4.1	24.4	29.9	15.4	2.6	3.4
<b>Alquenos</b>	2.6	3.2	5.1	5.9	4.4	1.3	1.7	3.6	1.2	2.4	4.3	20.2	1.5	1.0
<b>Hid. aromáticos</b>	20.0	23.0	100.9	50.9	47.4	27.2	14.7	45.2	12.0	34.9	14.4	353.7	10.5	11.1
<b>Terpenos</b>	6.3	3.8	12.3	9.2	2.8	3.7	2.6	6.9	8.3	3.5	1.9	23.5	7.8	12.1
<b>Cetonas</b>	8.0	7.1	10.6	13.4	6.6	3.9	6.8	11.4	9.7	8.9	10.4	7.2	9.6	5.5
<b>Ésteres</b>	0.5	0.3	3.4	0.6	0.1	0.1	0.3	4.1	0.3	0.6	0.4	2.2	0.2	0.1
<b>Aldehídos</b>	47.1	38.9	51.2	72.9	46.6	29.9	75.9	51.0	66.2	61.7	59.1	36.7	34.0	22.4
<b>Ác.Carbox.</b>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1
<b>Siloxanos</b>	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Alcoholes</b>	0.4	0.6	0.8	0.7	0.3	0.2	0.4	0.6	0.3	0.5	0.2	0.7	1.4	1.1
<b>Total</b>	94.4	99.9	210.6	208.2	113.0	68.2	104.4	135.6	102.2	136.9	120.6	460.1	67.7	56.8
%	GAS	QT	PC	PH	PB	PT	PAP	TA	PUV	PUB	PUH	TRM	FUC	FUV
<b>Alcanos</b>	9.9	23.0	12.5	26.2	4.3	2.8	1.9	9.4	4.0	17.8	24.8	3.3	3.9	6.0
<b>Alquenos</b>	2.8	3.2	2.4	2.8	3.9	1.9	1.6	2.7	1.1	1.8	3.5	4.4	2.2	1.7
<b>Hid. aromáticos</b>	21.2	23.0	47.9	24.5	41.9	39.9	14.0	33.3	11.7	25.5	11.9	76.9	15.5	19.5
<b>Terpenos</b>	6.7	3.8	5.9	4.4	2.5	5.4	2.4	5.1	8.2	2.5	1.5	5.1	11.6	21.4
<b>Cetonas</b>	8.5	7.2	5.1	6.4	5.9	5.8	6.5	8.4	9.5	6.5	8.6	1.6	14.2	9.7
<b>Ésteres</b>	0.5	0.3	1.6	0.3	0.1	0.1	0.3	3.0	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3	0.1
<b>Aldehídos</b>	49.9	38.9	24.3	35.0	41.2	43.8	72.7	37.6	64.8	45.1	49.0	8.0	50.3	39.5
<b>Ác.Carbox.</b>	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Siloxanos</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Alcoholes</b>	0.4	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	0.4	0.5	0.3	0.4	0.2	0.2	2.1	2.0



**Figura 5.7.** Valores (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2023. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PC, clúster petroquímico Castellón; PH, clúster petroquímico Huelva; PB, clúster petroquímico De Vizcaya (campaña 2022); PC, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva; TRM, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); FUC, fondo urbano Castellón; FUV, fondo urbano Valencia.

## 5.5. PMFO de ozono en base a las mediciones de COVs en aire en estaciones de tráfico de julio de 2024

### 5.5.1. Comparación de los valores de PMFO calculados a partir de mediciones en estaciones de tráfico en la campaña de 2024

Las Tablas 5.11 a 5.13 y Figuras 5.8 y 5.9 muestran los niveles de PMFO para las diferentes especies y grupos de COVs, para cada emplazamiento con mediciones. En ellas, se puede observar que los valores de PMFO totales más elevadas se obtuvieron en estaciones de tráfico encañonado de Barcelona, calles Valencia (767  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , perpendicular a la brisa) y Entenza (504  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , paralelo a la brisa), seguidos por las estaciones de tráfico abierto y encañonado de Bilbao, Madrid, Valencia (encañonado solo) y Zaragoza (393 a 328  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , con valores ligeramente más altos en los encañonados que en los abiertos, excepto en Zaragoza), y las dos estaciones de tráfico de Castellón y la de tráfico abierto de Valencia, y el puerto y fondo urbano de Barcelona (309-191  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Los niveles de PMFO de Madrid en 2024 (393  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) son en el rango inferior, pero del mismo orden, que los obtenidos en julio de 2021 (460  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ).

En cuanto al predominio de tipo de COVs con mayor contribución al PMFO total (Figuras 5.8 y 5.9 y Tabla 5.13), dominan los hidrocarburos aromáticos en Barcelona, Bilbao, Valencia y Castellón (40-63 % de los COVs), seguidos de aldehídos (21-28 %), y los aldehídos en Madrid y Zaragoza (38-46 %), seguidos de hidrocarburos aromáticos (25-27 %). Las contribuciones de cetonas son ligeramente mayores en Madrid y Zaragoza (15-17 %) respecto al resto (5-6 %), y las de los biogénicos son superiores en Bilbao (23 %) y Zaragoza (13 %), y similarmente inferiores en el resto (6-10 %). Finalmente, las de los alcanos, alquenos y alcoholes alcanzan homogéneamente 2-3, 1-4, y 1 %, respectivamente.

La Tabla 5.12 muestra que, excepto en Madrid y Zaragoza y, en especial en Barcelona, los valores de PMFO más elevados en las estaciones de tráfico (marcados en gris en la tabla) son: **1,2,4- y 1,3,5-trimetilbenceno, trimetilbenceno isómero 1 y 2, etilbenceno, 4-etiltolueno, o,m,p, xileno, tolueno, propilbenceno, y en algunas ciudades m-propiltolueno e indano**. Como se ha señalado anteriormente, cabe resaltar que una elevada proporción de los OCOVs (aldehídos, cetonas) es de origen secundario (generado en la atmósfera) y, por tanto, no se emiten por una fuente. Además, estos OCOVs suelen tener un elevado MIR y, por tanto, pueden contribuir mucho al PMFO. Así pues, una alta concentración de OCOVs secundarios a nivel regional puede diluir los HCOVs primarios (como los hidrocarburos aromáticos en Madrid y Zaragoza), pero también altas concentraciones de  $\text{O}_3$  y radicales OH pueden generar OCOVs por oxidación de los HCOVs (tanto antrópicos como biogénicos) y, por ello, estos últimos están en bajas concentraciones, y presentan un PMFO menor. Así, si se excluye el PMFO de aldehídos y cetonas (amarillo y naranja en Tabla 5.12) en las estaciones Madrid y Zaragoza, el PMFO está dominado por los mismos compuestos hidrocarburos aromáticos que en el resto de las estaciones.

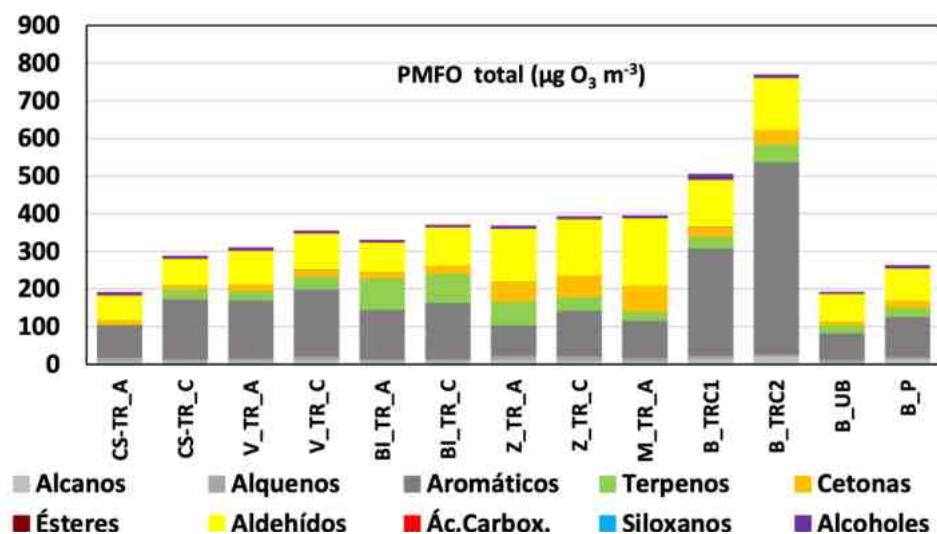
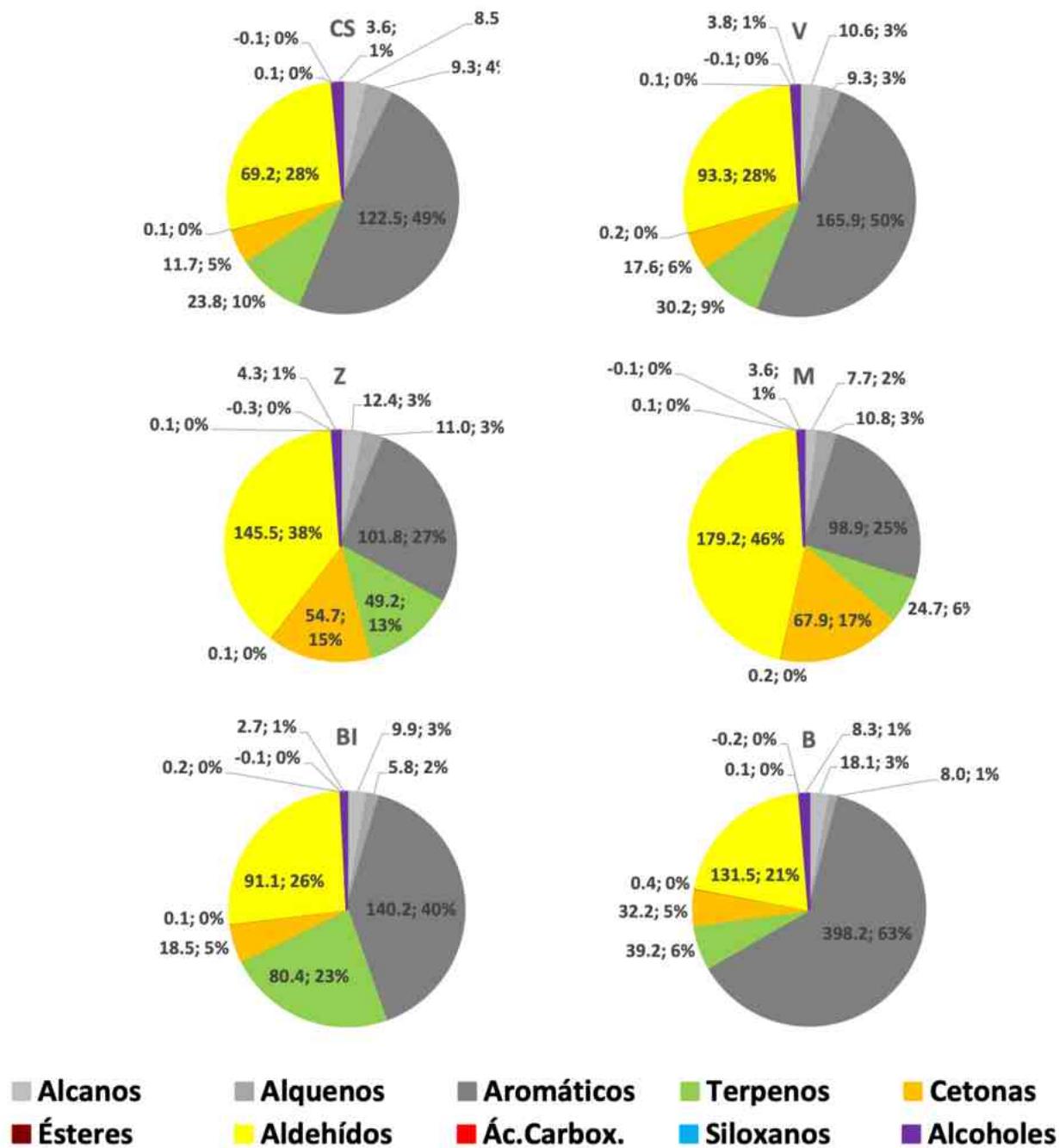


Figura 5.8. Valores ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2024.



**Figura 5.9.** Contribuciones relativas de los grupos de COVs a los niveles de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ; %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2024.

**Tabla 5.11.** Valores de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y MIR ( $\mu\text{g O}_3 \mu\text{g}_1 \text{ COV}$ , Venecek et al., 2018) para diferentes COVs y puntos de muestreo de la campaña de 2024. Celdas vacías, la especie de COVs no se detectó.

	MIR	CS-TR	ACS-TR	CV	TR	A	V	TR	C	BI	TR	ABI	TR	C	Z	TR	A	Z	TR	C	M	TR	AB	TRC1	B	TRC2	B	UB	B	P		
<b>Ácido propanoico</b>	1.35	0.1	0.1	0.1	< 0.1	0.3	0.2	< 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
<b>2,2-Dimetilbutano</b>	1.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1				
<b>2-Metilpentano</b>	1.77	0.3	0.1	0.1	< 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
<b>Decano</b>	0.926	1.1	1.0	1.8	2.6	2.1	1.7	2.4	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	6.8	0.6	3.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				
<b>Dodecano</b>	0.785	2.5	2.2	2.4	4.7	3.0	2.9	5.8	2.8	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	3.4	1.5	4.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
<b>Heptano</b>	1.37	0.6	1.1	1.2	1.1	1.3	1.8	0.6	1.2	0.9	4.3	2.3	0.9	0.9	0.9	1.4	1.4	1.4	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9				
<b>Hexano</b>	1.55	0.5	0.5	0.3	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.4	2.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4				
<b>Metilciclohexano</b>	1.86	0.2	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1				
<b>Nonano</b>	1.03	0.5	0.5	0.6	0.7	0.6	0.5	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	4.1	0.3	0.9	0.3	0.3	0.9	0.3	0.9	0.3	0.9	0.3	0.9	0.3	0.9	0.3			
<b>Octano</b>	1.15	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	0.3	1.4	1.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
<b>Tetradecano</b>	0.749	2.1	2.0	1.2	1.9	1.3	1.1	2.7	2.9	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.2	1.0	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0					
<b>Undecano</b>	0.849	0.3	0.6	0.6	0.6	0.8	0.4	1.1	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.2	0.8	0.2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8				
<b>Benzilalcohol</b>	4.71	2.8	0.6	2.8	1.7	1.1	1.9	1.9	2.2	2.0	10.7	2.9	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1				
<b>Fenol</b>	2.41	1.4	2.1	1.0	0.9	1.0	0.6	2.2	1.0	0.9	0.8	1.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				
<b>Hexilalcohol</b>	2.87	0.1	0.3	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	0.8	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
<b>Acetaldehido</b>	6.07	14.0	13.6	17.8	20.2	18.3	21.9	23.9	24.2	27.5	24.1	25.0	16.8	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9			
<b>Acroleina</b>	6.98	1.2	1.7	1.9	1.9	1.8	3.6	2.9	3.4	4.4	2.7	3.7	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			
<b>Butanal</b>	5.73	3.9	3.9	5.7	5.3	3.5	5.0	8.0	9.5	7.8	5.7	6.5	6.9	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5			
<b>Crotonaldehido</b>	8.18	1.2	1.5	2.1	1.8	1.9	3.2	4.6	4.7	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
<b>Formaldehido</b>	7.16	15.1	12.4	16.6	16.6	16.2	18.1	17.4	18.1	19.2	18.3	18.6	11.3	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9		
<b>Glicolaldehido</b>	4.68	3.3	4.3	6.5	5.1	3.0	4.1	10.3	9.7	12.3	13.1	11.1	4.4	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5		
<b>Glutaraldehido</b>	4.13	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	1.0	0.9	1.4	0.9	1.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
<b>Heptanal</b>	3.55	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
<b>Hexanal</b>	4.17	2.5	3.5	4.0	6.2	3.1	4.9	4.5	5.9	5.4	6.8	9.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
<b>Isobutanal</b>	4.5	3.2	6.1	4.7	5.2	4.4	5.1	9.5	9.4	13.5	6.3	9.2	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4		
<b>Isovaleraldehido</b>	4.69	3.2	2.9	3.2	4.3	3.1	4.5	6.1	7.3	6.3	4.9	6.3	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9		
<b>Metacroleína</b>	5.43	1.1	0.3	1.8	2.0	3.3	4.3	10.2	9.9	27.6	2.3	3.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
<b>Nonanal</b>	3	2.9	4.4	4.5	8.0	5.4	7.6	3.6	5.6	5.1	11.0	8.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	
<b>Octanal</b>	3.06	1.0	1.1	1.6	2.0	1.2	1.7	1.7	2.3	1.7	2.0	2.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
<b>Pentanal</b>	4.88	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
<b>Pinonaldehido</b>	4	1.3	0.9	1.0	1.0	0.9	1.1	0.8	0.8	1.0	1.2	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
<b>Pivaldehido</b>	4.6	1.5	1.4	2.1	2.3	1.8	2.5	4.7	5.0	6.9	2.6	4.9	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
<b>Propanal</b>	6.78	11.2	12.4	15.1	13.8	10.2	14.8	24.5	27.1	28.8	21.0	24.7	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
<b>Gioxal</b>	8.84	0.4	0.6	0.6	0.7	0.4	0.5	0.5	4.9	4.7	6.6	1.6	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
<b>Hepteno</b>	4.22	5.2	2.8	2.7	2.8	2.1	2.4	4.9	4.0	4.6	4.2	2.0	3.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
<b>Octeno</b>	3.46	6.0	4.6	6.4	6.7	3.0	4.0	5.3	7.8	6.2	5.6	4.1	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
<b>1,2,4-Trimetilbenceno</b>	7.88	23.4	42.3	45.8	69.7	24.3	12.9	7.7	10.1	8.9	26.5	68.5	5.1	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
<b>1,3,5-Trimetilbenceno</b>	9.35	8.4	17.8	16.0	18.0	16.4	21.8	11.4	16.2	12.6	37.6	96.7	7.3	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
<b>4-Etiltolueno</b>	4.28	8.1	15.4	14.9	16.4	11.4	18.8	9.1	14.3	10.6	28.9	75.4	5.8	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
<b>Benceno</b>	0.79	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0																								

	<b>MIR</b>	<b>CS-TR</b>	<b>ACS-TR</b>	<b>C</b>	<b>V</b>	<b>TR</b>	<b>A</b>	<b>V</b>	<b>TR</b>	<b>C</b>	<b>BI</b>	<b>TR</b>	<b>ABI</b>	<b>TR</b>	<b>C</b>	<b>Z</b>	<b>TR</b>	<b>A</b>	<b>Z</b>	<b>TR</b>	<b>C</b>	<b>M</b>	<b>TR</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>TRC1</b>	<b>B</b>	<b>TRC2</b>	<b>B</b>	<b>UB</b>	<b>B</b>	<b>P</b>	
<b>Ciclohexanona</b>	13.5	5.0	3.3	8.1		7.3		5.2		7.5		31.1		33.6		41.9		11.0		12.1		2.3		6.5									
<b>Heptanona</b>	2.74								0.1		0.1		0.3		0.4		0.3		0.1		0.1												
<b>Nonanona</b>	1.33																																
<b>Octanona</b>	3.06															0.1																	
<b>Butilacetato</b>	1	0.1	0.1	0.2		0.2		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.3		0.5		0.1		0.2							
<b>n-Propilacetato</b>	0.95	< 0.1	< 0.1	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1			
<b>Octametilciclotetrasilox</b>	< 0.15	-0.1	-0.1	-0.1		-0.2		-0.1		-0.1		-0.1		-0.4		-0.1		-0.1		-0.2		-0.2		< 0.1		-0.2		< 0.1		-0.2			
<b><math>\alpha</math>-pineno</b>	4.02	3.9	2.0	7.1		5.6		20.8		25.8		8.0		5.1		4.7		5.1		7.9		5.6		5.3									
<b>Camfeno</b>	4.02	2.3	2.3	2.8		3.4		6.0		8.1		6.5		3.4		3.3		3.7		4.6		2.9		2.1									
<b>Limoneno</b>	4.06	0.6	0.4	0.2		0.4		1.8		1.6		1.6		1.0		0.3		0.8		0.8		0.3		0.4									
<b>m-Cimeno</b>	6.3	13.9	19.0	12.1		21.9		39.6		30.4		42.1		23.7		13.7		16.9		25.0		11.1		13.6									
<b><math>\alpha</math>-Cimeno</b>	5.14	1.1	1.3	3.0		2.6		4.2		3.4		2.8		2.6		2.0		3.3		8.0		0.9		3.0									
<b><math>\beta</math>-Pineno</b>	3.47	0.5	0.4	0.7		0.7		11.7		7.5		0.9		0.6		0.7		0.8		1.3		0.4		0.7									

**Tabla 5.12.** Valores medios de PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) para los COVs medidos en estaciones de tráfico de diferentes ciudades (Cs, Castellón, V, Valencia, BI, Bilbao, Z, Zaragoza, M, Madrid, B, Barcelona) en la campaña de 2024, ordenados por orden decreciente.

CS	V	Bi	Z	M	B
1,2,4-Trimetilbenceno	33	1,2,4-Trimetilbenceno	58	m-Cimeno	35
m-Cimeno	16	Acetaldehído	19	a-pineno	23
Acetaldehído	14	m-Cimeno	17	Acetaldehído	20
Formaldehído	14	1,3,5-Trimetilbenceno	17	Propanal	26
1,3,5-Trimetilbenceno	13	Formaldehído	17	1,3,5-Trimetilbenceno	19
Etilbenceno	13	Etilbenceno	16	Acetaldehído	24
Propanal	12	4-Etiltolueno	16	Formaldehído	18
4-Etiltolueno	12	Propanal	14	1,2,4-Trimetilbenceno	14
o-Xileno	11	4-Etiltolueno	15	Etilbenceno	14
Tolueno	11	Trimetilbenceno is.1	14	Hidroxiacetona	14
Trimetilbenceno is.1	11	o-Xileno	14	m-Cimeno	14
m,p-Xileno	8	Ciclohexanona	8	Acetaldehído	25
Octeno	5	m,p-Xileno	7	o-Xileno	13
Isobutanal	5	Octeno	7	Isobutanal	13
Ciclohexanona	4	a-pineno	6	Propanal	23
Hepteno	4	Nonanal	6	Tolueno	11
Butanal	4	Glicolaldehído	6	Ciclohexanona	12
Glicolaldehído	4	Ciclohexanona	6	1,2,4-Trimetilbenceno	12
Nonanal	4	Butanal	5	Metacroleína	10
Propilbenceno	4	Propilbenceno	5	Glicolaldehído	10
Isovaleraldehído	3	Nonanal	6	1,2,4-Trimetilbenceno	9
Hexanal	3	Glicolaldehído	6	Butanal	9
a-pineno	3	Isobutanal	5	Butanal	8
Dodecano	2	Isobutanal	5	Indano	8
Camfeno	2	m-Propiltolueno	3	Heptanal	8
Hidroxiacetona	2	Camfeno	3	Isobutanal	8
Tetradecano	2	Isovaleraldehído	4	Propilbenceno	11
m-Propiltolueno	2	o-Cimeno	4	Tolueno	10
Fenol	2	Metacroleína	4	Propilbenceno	11
Benzilalcohol	2	Indano	3	4-Etiltolueno	11
Indano	2	Dodecano	3	Tolueno	11
		Dodecano	4	Ciclohexanona	12
		Crotonaldehído	3	Metacroleína	10
		o-Propiltolueno	3	Glicolaldehído	12
		Acroleína	3	1,2,4-Trimetilbenceno	12
		Hepteno	2	Butanal	9
		Acroleína	3	Indano	12
		o-Propiltolueno	3	Propilbenceno	11
		2,3-Butanediona	2	4-Etiltolueno	11
		Sabinacetona	2	Tolueno	10
		Octanal	2	Propilbenceno	11
		Decano	2	4-Etiltolueno	11
		2,3-Butanediona	2	Tolueno	10
		Decano	2	Propilbenceno	11
		Trimetilbenceno is.2	2	4-Etiltolueno	11
		Heptano	2	Tolueno	10
		Octanal	2	Propilbenceno	11
		Benzilalcohol	2	4-Etiltolueno	11
		o-Propiltolueno	2	Tolueno	10
		Metilgioxal	2	Propilbenceno	11
		Fenol	2	4-Etiltolueno	11

**Tabla 5.13.** Valores de PMFO (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y ciudades (para el tráfico, media de las dos estaciones).

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Media de las estaciones de tráfico						Otras	
	CS	V	BI	Z	M	B	B_UB	B_P
<b>Alcanos</b>	8.5	10.6	9.9	12.4	7.7	18.1	5.5	15.2
<b>Alquenos</b>	9.3	9.3	5.8	11.0	10.8	8.0	8.3	6.1
<b>Aromáticos</b>	122.5	165.9	140.2	101.8	98.9	398.2	70.8	106.6
<b>Terpenos</b>	23.8	30.2	80.4	49.2	24.7	39.2	21.3	25.0
<b>Cetonas</b>	11.7	17.6	18.5	54.7	67.9	32.2	8.3	17.3
<b>Ésteres</b>	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.3
<b>Aldehídos</b>	69.2	93.3	91.1	145.5	179.2	131.5	74.5	86.4
<b>Ác.Carbox.</b>	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Siloxanos</b>	-0.1	-0.1	-0.1	-0.3	-0.1	-0.2	0.0	-0.2
<b>Alcoholes</b>	3.6	3.8	2.7	4.3	3.6	8.3	2.1	4.2
<b>Total</b>	249	331	349	379	393	636	191	261
%	CS	V	BI	Z	M	B	B_UB	B_P
<b>Alcanos</b>	3.4	3.2	2.8	2.0	3.3	2.9	2.9	5.8
<b>Alquenos</b>	3.7	2.8	1.7	2.8	2.9	1.3	4.3	2.3
<b>Aromáticos</b>	49.2	50.1	40.2	25.2	26.9	62.6	37.1	40.9
<b>Terpenos</b>	9.6	9.1	23.1	6.3	13.0	6.2	11.2	9.6
<b>Cetonas</b>	4.7	5.3	5.3	17.3	14.4	5.1	4.4	6.6
<b>Ésteres</b>	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1
<b>Aldehídos</b>	27.8	28.2	26.1	45.6	38.4	20.7	39.0	33.1
<b>Ác.Carbox.</b>	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
<b>Siloxanos</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	-0.1
<b>Alcoholes</b>	1.5	1.1	0.8	0.9	1.1	1.3	1.1	1.6

### 5.5.2. Comparación de los valores de PMFO de mediciones cercanas a focos de emisiones de COVs de las campañas de 2022, 2023 y 2024

La Figura 5.10 y Tabla 5.14 muestran una comparación de los valores de PMFO obtenidos a partir de las concentraciones de COVs medias para diferentes grupos de COVs y tipos de puntos de muestreo de las campañas de 2021, 2022, 2023 y 2024. En estas campañas se realizaron las siguientes mediciones:

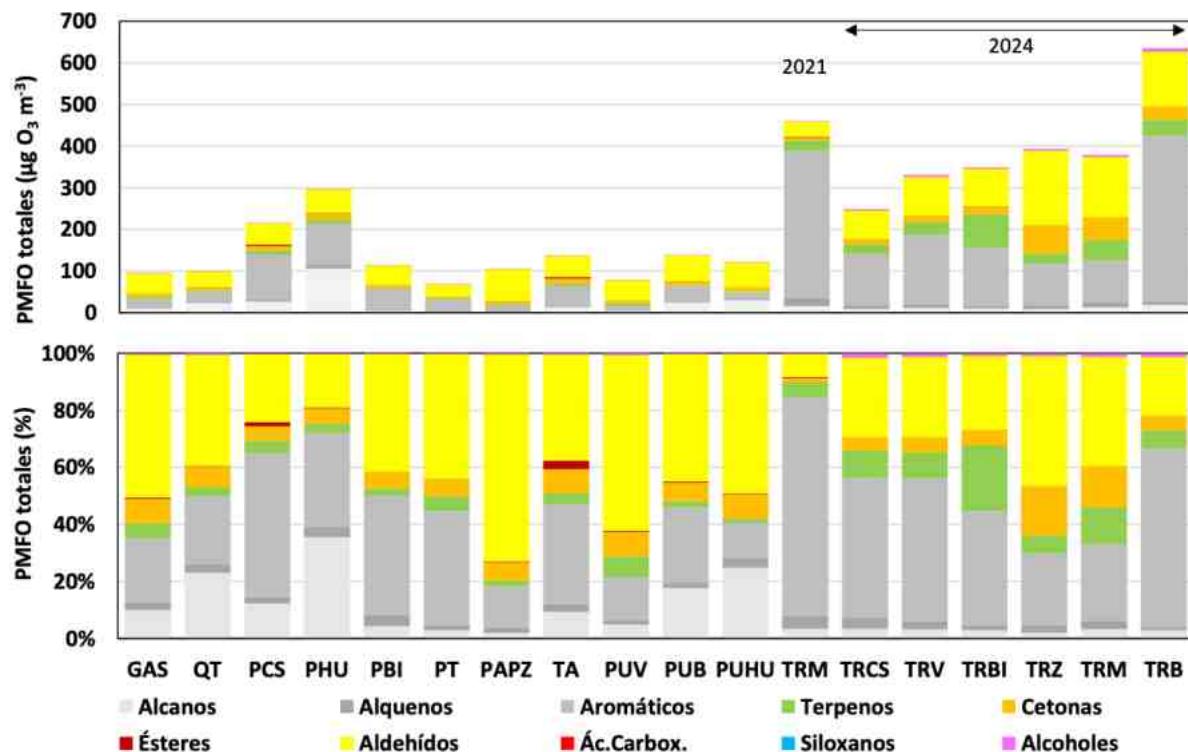
- 2021: Estación de tráfico de Madrid.
- 2022: Clústeres petroquímicos de Vizcaya y Tarragona.
- 2023: Gasolineras, clúster químico de Tarragona, clústeres petroquímicos de Castellón Huelva, industria papelera Zaragoza, talleres automóviles Valencia y Castellón, puertos de Valencia, Barcelona y Huelva).
- 2024: Estaciones de tráfico de Castellón, Valencia, Zaragoza, Madrid y Barcelona.

Los resultados muestran que los niveles de PMFO más elevados se han obtenido en las estaciones de tráfico de Barcelona (2024), Madrid (2021), y Valencia-Bilbao-Zaragoza-Madrid (2024) con medias de 636, 460 y 393 a 331  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ , respectivamente; seguidas de las estaciones de tráfico de Castellón (2024), y la de los clústeres petroquímicos de Huelva y Castellón (2023), con 297-215  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ . Para el resto de focos se obtuvieron PMFOs muy inferiores, desde 68  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (petroquímica Tarragona) a 131  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  (puerto de Barcelona).

En las estaciones de tráfico domina la contribución de hidrocarburos aromáticos, con 77, 61 y 40-50 % del PMFO en Madrid (2021), Barcelona y Castellón-Valencia-Bilbao (2024), respectivamente. En las estaciones de tráfico de Madrid y Zaragoza (2024), los hidrocarburos aromáticos solo aportan 25-27 % del PMFO, por presentar probablemente una atmósfera muy oxidante durante el muestreo y registrar altas contribuciones al PMFO de aldehídos y cetonas (53-63 %). En los complejos petroquímicos, los hidrocarburos aromáticos dominan también el PMFO, con 40-50 %, excepto la de Huelva con una contribución más reducida (33 %) debida a una alta contribución de alcanos (36 %).

Las contribuciones al PMFO de aldehídos y cetonas dependen del estado de oxidación de la atmósfera en el muestreo, excepto la papelera de Zaragoza, con 73 % de aldehídos en el PMFO, debido a altas emisiones de formaldehido primario. Los talleres presentan una mayor contribución de ésteres (3 %, mientras que el resto de los focos no suelen sobrepasar 0,5 %) y las gasolineras no presentan niveles de PMFO de hidrocarburos aromáticos superiores a la mayoría del resto de focos.

**Así pues, los niveles de PMFO (dominado por hidrocarburos aromáticos) son superiores en estaciones de tráfico respecto al resto de focos estudiados. Algunas petroquímicas también registran valores elevados. A destacar los elevados niveles de PMFO derivados de las emisiones primarias de formaldehído de las industrias papeleras.**



**Figura 5.10.** Valores (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y tipos de puntos de muestreo de las campañas de 2021, 2022, 2023 y 2024. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PCS, clúster petroquímico Castellón; PHU, clúster petroquímico Huelva (campaña 2023); PBI, clúster petroquímico de Vizcaya; PT, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva (campaña 2023); TRM, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); TRCS, TRV, TRBI, TRZ, TRM, TRB, media estaciones de tráfico de Castellón, Valencia, Zaragoza, Madrid y Barcelona (campaña 2024).

**Tabla 5.14.** Valores (superior,  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) y proporciones (inferior, %) medios de PMFO para diferentes grupos de COVs y tipos de puntos de muestreo de las campañas de 2021, 2022, 2023 y 2024. GAS, gasolineras; QT, clúster químico de Tarragona; PCS, clúster petroquímico Castellón; PHU, clúster petroquímico Huelva (campaña 2023); PBI, clúster petroquímico De Vizcaya; PT, clúster petroquímico Tarragona (campaña 2022); PAP, industria papelera Zaragoza; TA, talleres automóviles Valencia y Castellón; PUV, puerto Valencia; PUB, puerto Barcelona; PUH, puerto Huelva (campaña 2023); TRM, estación de tráfico Madrid (campaña 2021); TRCS, TRV, TRBI, TRZ, TRM, TRB, media estaciones de tráfico de Castellón, Valencia, Zaragoza, Madrid y Barcelona (campaña 2024).

PMFO ( $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ )	GAS	QT	PCS	PHU	PBI	PT	PAPZ	TA	PUV	PUB	PUHU	TRM	TRCS	TRV	TRBI	TRZ	TRM	TRB
Alcanos	9.4	22.9	26.4	105.5	4.8	1.9	2.0	12.8	3.8	24.4	29.9	15.4	8.5	10.6	9.9	7.7	12.4	18.1
Alquenos	2.6	3.2	5.1	10.7	4.4	1.3	2.0	3.7	1.0	2.5	4.3	20.2	9.3	9.3	5.8	10.8	11.0	8.0
Aromáticos	21.0	23.6	108.2	97.7	47.4	27.2	15.1	47.9	12.0	36.5	14.9	353.7	122.5	165.9	140.2	98.9	101.8	398.2
Terpenos	4.9	3.2	9.7	9.8	2.8	3.7	2.1	5.6	5.6	3.0	1.7	23.5	23.8	30.2	80.4	24.7	49.2	39.2
Cetonas	8.0	7.1	10.6	15.9	6.6	3.9	6.8	11.4	6.8	8.9	10.4	7.2	11.7	17.6	18.5	67.9	54.7	32.2
Ésteres	0.5	0.3	3.4	1.0	0.1	0.1	0.3	4.1	0.3	0.6	0.4	2.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4
Aldehídos	47.1	38.8	51.0	55.3	46.6	29.9	75.8	50.9	48.1	61.5	59.0	36.7	69.2	93.3	91.1	179.2	145.5	131.5
Ác.Carbox.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
Siloxanos	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.3	-0.2
Alcoholes	0.4	0.6	0.8	1.0	0.3	0.2	0.4	0.6	0.5	0.5	0.2	0.7	3.6	3.8	2.7	3.6	4.3	8.3
Total	94	100	215	297	113	68	105	137	78	138	121	460	249	331	349	393	379	636
(%)	GAS	QT	PCS	PHU	PBI	PT	PAPZ	TA	PUV	PUB	PUHU	TRM	TRCS	TRV	TRBI	TRZ	TRM	TRB
Alcanos	10.0	23.0	12.3	35.5	4.3	2.8	1.9	9.3	4.9	17.7	24.7	3.3	3.4	3.2	2.8	2.0	3.3	2.9
Alquenos	2.8	3.2	2.4	3.6	3.9	1.9	1.9	2.7	1.3	1.8	3.5	4.4	3.7	2.8	1.7	2.8	2.9	1.3
Aromáticos	22.3	23.7	50.3	32.9	41.9	39.9	14.4	35.0	15.3	26.5	12.3	76.9	49.2	50.1	40.2	25.2	26.9	62.6
Terpenos	5.3	3.2	4.5	3.3	2.5	5.4	2.0	4.1	7.2	2.2	1.4	5.1	9.6	9.1	23.1	6.3	13.0	6.2
Cetonas	8.5	7.2	4.9	5.4	5.9	5.8	6.5	8.3	8.6	6.4	8.6	1.6	4.7	5.3	5.3	17.3	14.4	5.1
Ésteres	0.5	0.3	1.6	0.3	0.1	0.1	0.3	3.0	0.4	0.4	0.3	0.5	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
Aldehídos	50.1	38.9	23.7	18.6	41.2	43.8	72.5	37.1	61.6	44.6	48.9	8.0	27.8	28.2	26.1	45.6	38.4	20.7
Ác.Carbox.	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Siloxanos	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0
Alcoholes	0.4	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	0.4	0.5	0.7	0.4	0.2	0.2	1.5	1.1	0.8	0.9	1.1	1.3

## 5.6. PMFO de ozono en base a inventarios de emisión de COVs

Como se ha expuesto anteriormente, el método de medida de COVs utilizado en las campañas de medida expuestas en el apartado anterior presenta limitaciones, como no poder analizar los niveles de alquenos y alcanos de bajo peso molecular, que pueden contribuir marcadamente a incrementar el PMFO, y su carácter de medida indicativa, entre otros. Por otro lado, los inventarios de emisión presentan limitaciones en cuanto al detalle de los perfiles de especiación de COVs y la necesidad de actualizarlos. Por ello, se ha considerado relevante, calcular el PMFO por estas dos vías, compararlos y crear unas contribuciones al PMFO resultantes de la fusión de ambos tipos de resultados que se expone en la sección 4.4. Por ello, y como complemento a las campañas de medida de COVs 2019-2021 descritas en el apartado anterior, en este apartado se describe el trabajo de caracterización e identificación de las principales especies de COVs y fuentes de emisión que contribuyen al PMFO en España para el año 2019 y se compara con las proyecciones de emisiones para el 2030.

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

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

Los resultados del cálculo del PMFO en base al inventario de emisiones de COVs se describen y discuten en detalle en el **INFORME ANEXO A3.5**, adjunto al presente informe.

Como resultado de estos dos pasos se obtiene la contribución de cada especie de COVs al total de PMFO en España o por comunidad autónoma. La Figura 5.11 muestra el flujo de trabajo.

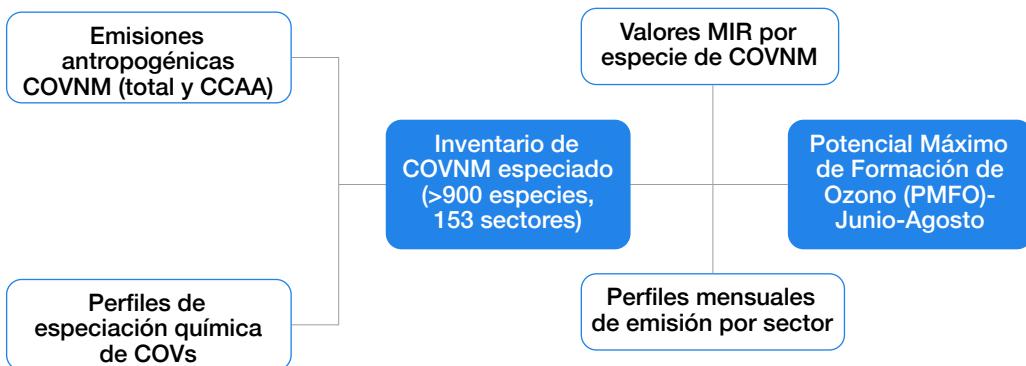


Figura 5.11. Flujo de trabajo para el cálculo del potencial máximo de formación de ozono (PMFO) por especie de COVs y actividad.

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 (UE) 2016/2284 relativa a la reducción de las emisiones nacionales. Estas emisiones se reportan tanto para el total de España como para cada una de las CCAA de manera individual.

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

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

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

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

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

Los valores de PMFO asociados a cada especie se calcularon como se ha expuesto anteriormente, multiplicando para cada especie de COVs su emisión por su correspondiente valor MIR. Se han tenido en cuenta las emisiones de COVs para el periodo comprendido entre los meses de junio y agosto, cuando

los niveles de  $O_3$  son máximos. Para ello, las emisiones totales anuales de COVs se desagregaron a nivel mensual haciendo uso de los perfiles temporales de emisión del modelo HERMESv3 (Guevara et al., 2020), y que se basan en datos de actividad asociados a cada sector contaminante, como son datos estadísticos de producción de energía, conteos de tráfico o índices de producción industrial.

### 5.6.1. Resumen de los resultados

La Figura 5.12 muestra la contribución de los distintos grupos de COVs al total de emisiones (kt) y al PMFO derivado de las mismas (kt), para el año de 2019 (junio a agosto). La Figura 5.13 muestra la contribución de cada sector SNAP (kt) a las emisiones de COVs y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019 (Oliveira et al., 2023). Finalmente, la Figura 5.14 muestra las contribuciones al PMFO de diferentes sectores SNAP para cinco CCAA, observando grandes diferencias en cuanto al origen de los posibles aportes de  $O_3$  en base a los COVs del inventario de emisiones.

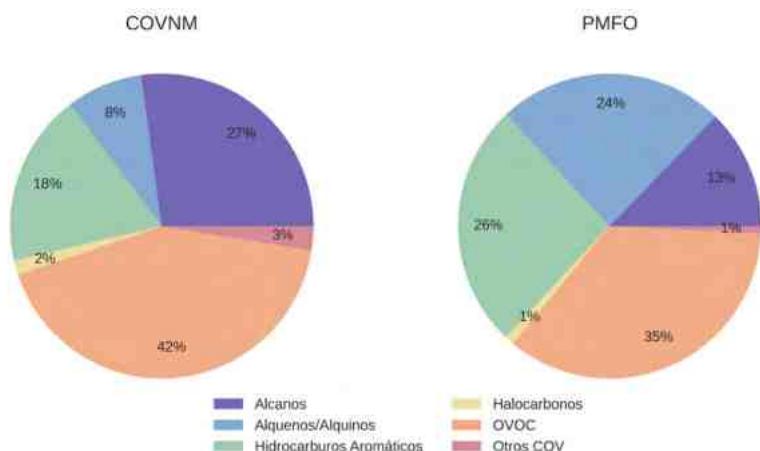


Figura 5.12. Contribución de los distintos grupos químicos al total de COVs (kt) y del PMFO (kt) para el año de 2019 (junio a agosto) (Oliveira et al., 2023).

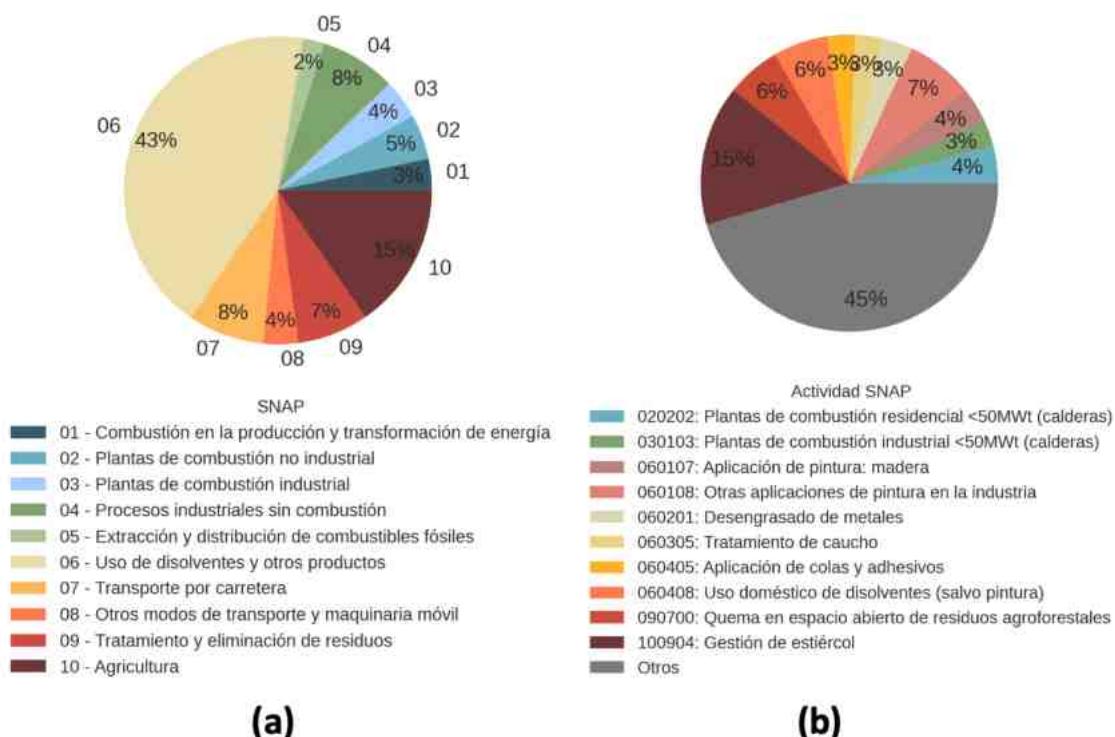


Figura 5.13. a) Contribución de cada sector SNAP (kt) a las emisiones de COVs y b) de las diez principales actividades SNAP (%) al PMFO total estimado para España entre junio y agosto de 2019 (Oliveira et al., 2023).

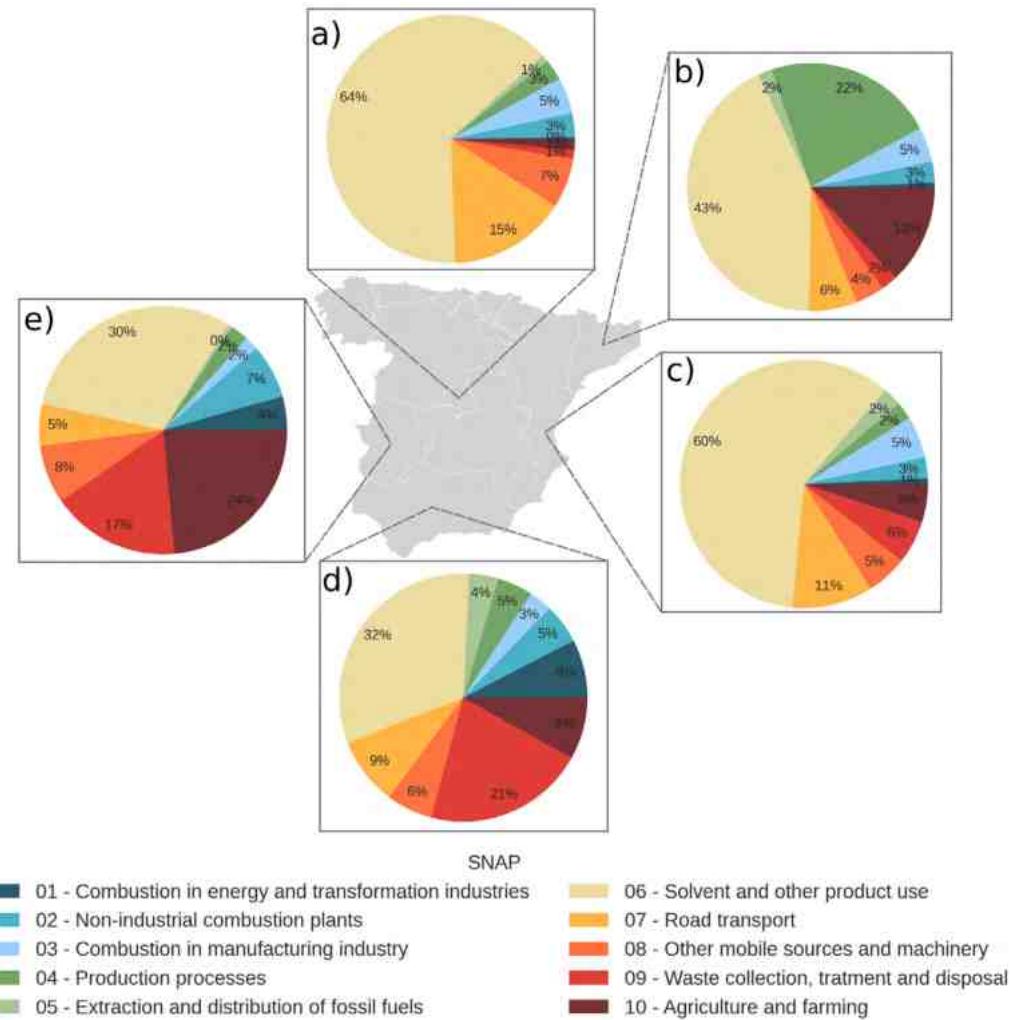


Figura 5.14. Contribución sectorial al PMFO para cinco CCAA entre junio y agosto para 2019, donde: a) Madrid, b) Cataluña, c) Valencia, d) Andalucía, y e) Extremadura (Oliveira et al., 2023).

Los resultados del trabajo permiten concluir que:

- Las 10 principales especies de COVs que contribuyen al PMFO en España según los inventarios de emisión son: **etanol, eteno, propeno, formaldehído, tolueno, isómeros del xileno, 1,3-butadieno, estireno, n-butano y ciclopentano**, que en conjunto son responsables del 54 % del PMFO total obtenido a partir del inventario.
- Las principales especies identificadas en todas las CCAA son: **eteno, etanol, formaldehído, propeno, isómeros del xileno y tolueno**. Excepto en Extremadura, donde el n hexano es la segunda especie más importante para el PMFO con 9,7 % del total, que se origina principalmente de la extracción de grasas y aceites.
- Las principales actividades que actualmente contribuyen al PMFO en España son el sector de los **disolventes, principalmente para múltiples aplicaciones de pinturas (18 %), y el uso doméstico de disolventes (6 %), la gestión de estiércol (15 %), y la quema de residuos agrícolas (6 %)**.
- El impacto de estos sectores cambia de manera significativa cuando se analizan los resultados en las CCAA que presentan más problemas de O<sub>3</sub>. Las tres actividades SNAP que más contribuyen al PMFO de cada comunidad autónoma son:
  - Madrid:** Otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (14,8 %), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (10,4 %), y vehículos de pasajeros en pauta de conducción urbana (SNAP 070103) (7,4 %).

- **Cataluña:** Gestión de estiércol (SNAP 100904) (13 %), industria química orgánica: polipropileno (SNAP 040509) (13 %), y otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (9,2 %).
- **Valencia:** otras aplicaciones de pintura en la industria (SNAP 060108) (11,2 %), uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (SNAP 060408) (7,9 %), y aplicación de pintura: madera (SNAP 060107) (7,3 %).
- **Andalucía:** Quema de residuos agrícolas (SNAP 0907) (20,4 %), gestión de estiércol (SNAP 100904) (7,7 %), y uso doméstico de disolventes (salvo pintura) (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 (Figura 5.15), debido principalmente al aumento previsto en el uso de biomasa para la generación de electricidad.
- De manera similar, el rol de las emisiones procedentes de motocicletas y ciclomotores (Figura 5.13), para las que se estima un incremento del PMFO del 16 %, puede volverse más relevante en el futuro. En este punto, se manifiesta la necesidad de promover la electrificación de este tipo de vehículo, sobre todo en Barcelona y Valencia, donde supone una proporción importante de la flota circulante.
- El uso doméstico de disolventes incluye una gran variedad de tipos de productos distintos, y es uno de los principales contribuidores a las emisiones de COVs en varias CCAA. Su evolución hasta el 2030 es muy incierta, pero con potencial gran influencia en la formación de  $O_3$ .

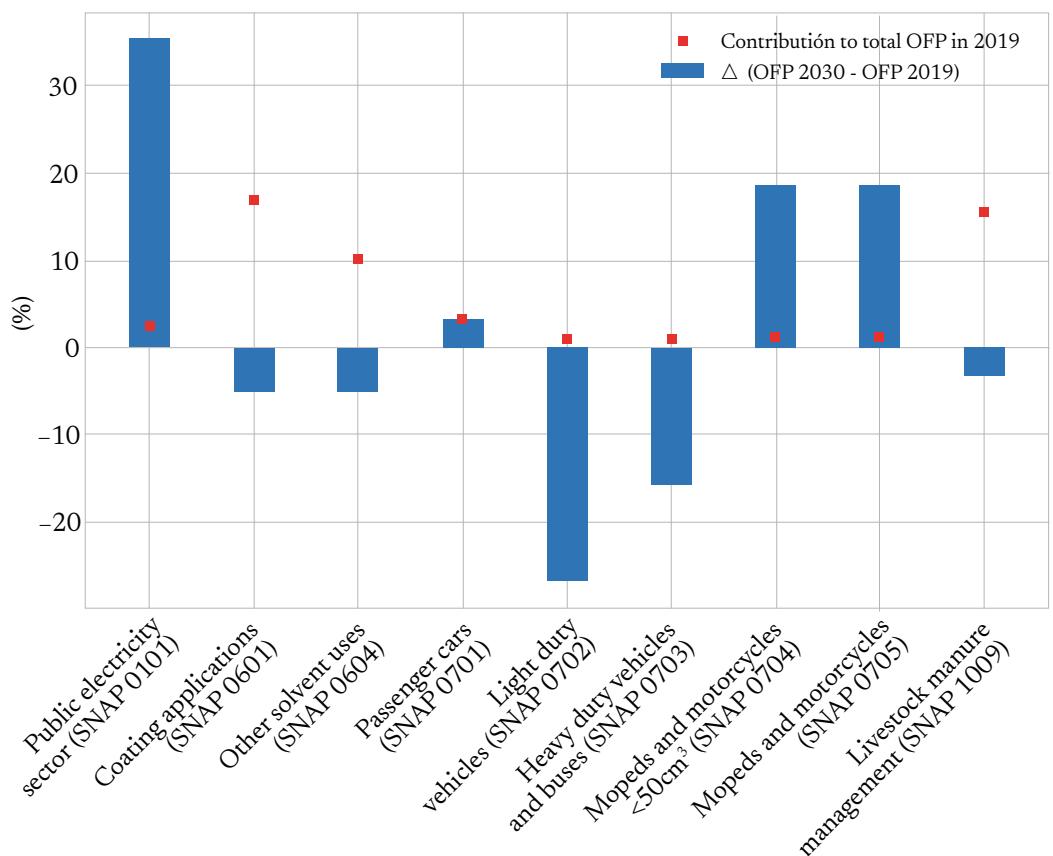


Figura 5.15. Variación del PMFO (%) en 2030 respecto a 2019 para sectores seleccionados (Oliveira et al., 2023).

## 5.6.2. Recomendaciones

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

- **El uso de pinturas y revestimientos está presente en múltiples actividades, y representa aproximadamente el 20 % del PMFO total en España.** El tolueno y el xileno, que se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO, son hidrocarburos aromáticos que se utilizan a menudo en estas pinturas y recubrimientos debido a su alto poder de solvencia. **El uso de productos con bajo contenido de solventes podría reducir las emisiones generales de COVs en un 40-65 %** (EEA, 2019). Derwent et al. (2007) mostraron que la sustitución de los xilenos en el uso de solventes conduciría a beneficios de O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción de emisiones en masa aplicada a todo el sector de solventes. Así la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano n-heptano, n-octano podría conducir a importantes beneficios (Bockemeier, 2020).
- **La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6 %).** Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular (MPR, 2022), esta actividad quedaba totalmente prohibida, pero la enmienda posterior del artículo 3 (que elimina “con carácter general, no está permitida la quema de residuos vegetales generados en el entorno agrario y silvícola...”) permite otra vez este tipo de actividad, con el consiguiente efecto negativo para los niveles de PM y precursores de O<sub>3</sub>. Por lo tanto, **una recomendación importante es prohibir dichas actividades en la estación de O<sub>3</sub>, o al menos durante los episodios.**
- El uso doméstico de solventes es una de las principales actividades que contribuyen al PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (es decir, productos cosméticos, de construcción/bricolaje y para el cuidado del automóvil), que pueden o no ser productos en aerosol. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en eliminar los productos en aerosol ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80 % de todos los dispensadores de aerosoles emplean GLP como propulsor. **Reemplazar el propulsor de GLP con propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVs entre un 30 y un 52 %** (Nourian et al., 2021).
- Las **operaciones de gestión de estiércol** tienen una contribución significativa al PMFO total. Como se identifica en Pedersen et al. (2021), se necesita más investigación para estimar con precisión los factores de emisión de COVs de este sector, y así identificar medidas de mitigación efectivas. Sin embargo, algunas medidas, que ya están definidas en EMEP (2019), pueden ser **el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, provisión de cantidades limitadas de alimento, el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, lo que reduce la cantidad de sustrato para la formación de COVs, la pronta retirada de orina y estiércol/purines, el secado de gallinaza con cinta dentro de los gallineros, la limitación en la agitación en los depósitos de almacenamiento de excretas. Por otro lado, medidas comúnmente usadas para reducir emisiones de NH<sub>3</sub> en instalaciones de almacenamiento pueden ser efectivas, como el uso de costras flotantes naturales o artificiales y “mantas” flotantes, ya que contribuyen a reducir los malos olores debido a la reducción en las emisiones de COVs.**
- Además de los sectores antes mencionados, identificamos otras actividades que también pueden desempeñar un papel importante en regiones específicas. Por ejemplo, en Cataluña **la producción de polipropileno** (13 % de contribución al total de PMFO) o la **extracción de grasas y aceites** (9 %) en Extremadura. Las reducciones en estos sectores pasan por la aplicación de **tecnologías para controlar las emisiones fugitivas y métodos modernos de reducción disponibles**. Por ejemplo, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de solventes, Kumar et al. (2017) señala que **combinar solventes verdes (como líquidos iónicos, bio-solventes y fluidos supercríticos entre otros) con tecnologías verdes, como la extracción de enzimas asistida con agua, podría garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.**

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

### 5.6.3. Limitaciones

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

- Los perfiles de especiación utilizados contienen en algunos casos un número limitado de especies de COVs, y no en todos los casos se determinan los compuestos que pueden presentar mayores PMFO.
- Algunos de estos perfiles fueron obtenidos en las décadas de 1980 y 1990, sobre todo en EE. UU., y probablemente no reflejan adecuadamente los perfiles actuales en Europa.
- Las emisiones de especies de OCOVs incluidas en el estudio de inventarios solamente contienen las emisiones de OCOVs primarios, mientras que en aire ambiente existe una gran proporción de OCOVs secundarios generados a partir de los HCOVs primarios. Es el caso, por ejemplo, del formaldehido, cuya producción secundaria representa más del 90 % (Su et al., 2019). Por tanto, las contribuciones de OCOVs al PMFO estarán en muchos casos infravaloradas respecto a las correspondientes al PMFO de los OCOVs medidos en aire ambiente.
- El estudio se focaliza sobre las especies y fuentes de emisión de COVs antropogénicos, ya que son sobre los que principalmente se puede actuar. No se incluyen ni las emisiones biogénicas procedentes de ecosistemas (bosques, cultivos) ni de zonas o infraestructuras verdes urbanas, sobre las que sí hay un margen de actuación a través de la gestión de las denominadas Soluciones Basadas en la Naturaleza (*nature-based solutions*).
- Según el Informe de Inventario Informativo Español (MITERD, 2021b), se estima que las emisiones de COVs en España tienen una incertidumbre del orden del  $\pm 52\%$ . Esta incertidumbre es mucho mayor que la estimada para otros contaminantes como NOx ( $\pm 16\%$ ) o SOx ( $\pm 19\%$ ). Esto se relaciona principalmente con la gran incertidumbre en los factores de emisión de COVs asociados a ciertos sectores clave como las aplicaciones de recubrimiento ( $\pm 58\%$ ) o el uso doméstico de solventes ( $\pm 67\%$ ). Es necesario reducir la incertidumbre de los COVs para reducir la de los ejercicios de modelización, para así identificar las medidas de reducción de los niveles de O<sub>3</sub> en España menos costosas y más efectivas.
- Las emisiones en cuanto a volumen y especies se calculan en base a las condiciones normales de funcionamiento de una planta industrial, vehículo, central térmica, caldera, etc. Es evidente que, en episodios determinados, las citadas fuentes puedan tener escapes, mal funcionamiento, u otras causas que hagan que tanto el perfil de emisión como el volumen de esta disten de las condiciones normales.
- En general, la formación de O<sub>3</sub> es más sensible a las emisiones de COVs para regímenes limitados por este contaminante, que son comúnmente áreas urbanas. Por lo tanto, abordar las fuentes de COVs con estrategias reactivas puede ser más eficiente, pero según el régimen de formación

puede tener un impacto limitado. De aquí que las recomendaciones proporcionadas en este estudio deben combinarse con otras medidas que aborden otros precursores de emisiones de O<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 COV se cuantifican en condiciones específicas que pueden no ser representativas de las condiciones ambientales. Realizar una modelización de calidad del aire permitiría cuantificar el impacto que los diferentes sectores pueden tener en condiciones ambientales.

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

## 5.7. Listas priorizadas de COVs en base a su PMFO en base a inventarios y campañas 2019-2021

Las Tablas 5.15 a 5.24 muestran la priorización de COVs objetivo de reducción de emisiones en base a las respectivas contribuciones al PMFO, combinando criterios del estudio del PMFO calculado a partir de los inventarios de emisión y de las campañas de mediciones de COVs en aire ambiente en julio 2019-2021. Para evaluar el efecto cuantitativo de posibles reducciones de COVs en los niveles de O<sub>3</sub> de zonas determinadas, es necesario aplicar ejercicios de modelización adecuados con inventarios de emisión detallados, lo cual no es posible realizarlo aquí a nivel local. Así pues, sin poder evaluar el efecto cuantitativo, **los COVs que ocupan los primeros puestos en el ranking de PMFO pueden específicamente ser objetivo de reducción, especialmente en zonas con incremento de O<sub>3</sub> derivado de la reducción de NOx en un entorno de formación de O<sub>3</sub> limitado por los COVs.**

Anexo al presente documento se adjunta el **INFORME ANEXO A3.6** que muestra con detalle los resultados de dicho análisis. A continuación, se presenta un resumen de los resultados y conclusiones.

Además de las limitaciones indicadas para cada una de las dos vías del cálculo del PMFO, es importante resaltar que en este apartado comparamos los resultados del cálculo del PMFO de los COVs del inventario de emisiones de una comunidad autónoma, mientras que los obtenidos a partir de las mediciones de COVs en aire ambiente se centran en mediciones de una determinada zona que no cubre en su totalidad la comunidad autónoma.

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

### 5.7.1. Cuenca de Madrid

La Tabla 5.15 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 de o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, etil-tolueno, acetato de etilo, propeno, 1,3,5- trimetilbenceno**. Es de destacar, además, que algunos **COVs biogénicos en la Cuenca de Madrid aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas, especialmente en el sector noreste (El Atazar)**. La mayor contribución de butanal en el PMFO de las campañas respecto al inventario puede deberse a su origen parcialmente secundario.

La Tabla 5.16 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

## 5.7.2. Cataluña / Barcelona-Vic

La Tabla 5.17 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Cataluña y de las concentraciones de COVs medias obtenidas en la campaña de Julio 2019 en la Cuenca Barcelona-Vic. Los 16 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3-butadieno, 1,3,5-trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4- trimetilbenceno, propilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno**. Además, **butanal, heptanal, nonanal, hexanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que debido a los altos niveles de O<sub>3</sub> en la cuenca Barcelona-Vic, los HCOVs se oxidan rápidamente y el PMFO se caracteriza por **altas contribuciones de OCOVs al PMFO comparado con otras zonas estudiadas. Alto O<sub>3</sub> genera más OCOVs que, a su vez, tienen generalmente mayor capacidad de formación de O<sub>3</sub>**. La mayor contribución de butanal en el PMFO de las campañas respecto al inventario puede deberse a su origen parcialmente secundario.

La Tabla 5.18 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

## 5.7.3. Comunidad Valenciana / Castellón-Interior

La Tabla 5.19 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en las campañas de Julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior. Los 16 COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo son: **tolueno, o,m,p-xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3- trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4-trimetilbenceno, ciclopentano, metil-isobutil-cetona, propeno, propilbenceno, 1,3-butadieno**. Además, **butanal y heptanal**, también aportan una parte importante al PMFO, pero son predominantemente secundarios, derivados de la oxidación de otros HCOVs, como también lo es una parte importante del formaldehído y acetaldehído. Es de destacar, además, que **algunos COVs biogénicos en las cuencas de Castellón-Interior aportan contribuciones importantes al PMFO comparado con otras zonas estudiadas**.

La Tabla 5.20 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

## 5.7.4. Andalucía / Guadalquivir

La Tabla 5.21 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, biacetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3-trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno y estireno**.

La Tabla 5.22 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

## 5.7.5. Castilla y León

La Tabla 5.23 muestra los COVs que aportan las mayores contribuciones al PMFO según cálculos de inventarios de emisión de Castilla y León y de las concentraciones medias de COVs obtenidas en la campaña de julio 2020 en la misma comunidad autónoma. En este caso se han excluido las mediciones hechas en territorio portugués.

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

La Tabla 5.24 muestra los principales sectores del inventario de emisiones para cada uno de los COVs citados.

**Tabla 5.15.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad de Madrid y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en la Cuenca de Madrid, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En 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 'Combinado' se marcan en amarillo, los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo. '?' indica que no ha sido medido o detectado en las medidas de campo.

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	<b>1</b>
Tolueno	7	2	Etilbenceno	21	2	Etilbenceno	27	2	<b>2</b>
Etanol	7	3	Tolueno	14	3	Tolueno	2	3	<b>3</b>
Formaldehído	5	4	Formaldehído	5	4	Formaldehído	4	4	<b>4</b>
Eteno	4	5	Acetaldehído	5	5	Acetaldehído	11	5	<b>5</b>
Ciclopentano	4	6	α-pineno	4		Eteno	5	?	<b>6</b>
Estireno	4	7	Butanal	3	6	Ciclopentano	6	?	<b>7</b>
Butano	4	8	Camfeno	2		Estireno	7	?	<b>8</b>
1,2,4, trimetilbenceno	4	9	4-Etiltolueno	2	7	Butano	8	?	<b>9</b>
Acetato de etilo	2	10	Limoneno	1		1,2,4, trimetilbenceno	9	9	<b>10</b>
Acetaldehído	2	11	Propilbenceno	1	8	Butanal	58	6	<b>11</b>
Propeno	2	12	m-Cimeno	1		Etiltolueno	66	7	<b>12</b>
1,3,5 trimetilbenceno	2	13	1,2,4-Trimetilbenceno	1	9	Acetato de etilo	10	20	<b>13</b>
Isobutano	1	14	Sabinacetona	1		Propeno	12	?	<b>14</b>
1,2,3 trimetilbenceno	1	15	Dodecano	1	10	1,3,5 trimetilbenceno	13	15	<b>15</b>
Vinil-cloruro	1	16	Decano	1	11	Propilbenceno	18	8	16
Derivados etilenglicol	1	17	1,2,3, trimetilbenceno	1	12	1,2,3, trimetilbenceno	15	12	17
Isopropil-benceno	1	18	Heptanal	0	13	Dodecano	173	10	18
1,3-butadieno	1	19	1,3,5-trimetilbenceno	0	14	Decano	47	11	19
Metil-isobutil-cetona	1	20	β-Pineno	0		Isobutano	14	?	20
			Propanal	0	15	Vinil-cloruro	16	?	21
			Acetona	0	16	Derivados etilenglicol	17	?	22
			Nonano	0	17	1,3, butadieno	19	?	23
			Hexanal	0	18	Metil-isobutil-cetona	20	?	24

**Tabla 5.16.** 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 5.15).

<b>Especie</b>	<b>1_sector</b>	<b>2_sector</b>	<b>3_sector</b>
Isómeros de 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 institucional
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)
Acetato de etilo	060403: Imprentas	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060307: Fabricación de pinturas
1,2,4-trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060201: Desengrasado de metales
1,3,5-trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	070103: Pauta de conducción urbana	060201: Desengrasado de metales
Propeno	070103: Pauta de conducción urbana	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)

**Tabla 5.17.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Cataluña y las mediciones de las concentraciones en aire ambiente en la campaña de julio 2019 en la Cuenca de Barcelona-Plana de Vic, y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En 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 en amarillo se resaltan los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo. '?' indica que no ha sido medido o detectado en las medidas de campo.

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	Combinados
Propeno	15	1	Tolueno	13	1	Propeno	1	?	1
Etanol	9	2	o,m,p xileno	10	2	Etanol	2	?	2
Eteno	8	3	Heptanal	6	3	Eteno	3	?	3
o, m, p xileno	7	4	Etilbenceno	5	4	Tolueno	5	1	4
Tolueno	6	5	Butanal	5	5	o, m, p xileno	4	2	5
Formaldehído	4	6	Pivaldehído	4	6	Heptanal	18	3	6
Estireno	3	7	Formaldehído	4	6	Etilbenceno	30	4	7
Butano	2	8	Glicolaldehído	4		Butanal	64	5	8
1,3-butadieno	2	9	a-pineno	4		Formaldehído	6	6	9
1,2,4-trimetilben-	2	10	Butilacetato	3	7	Estireno	7	25	10
Ciclopentano	2	11	Acetaldehído	3	8	Butil/Etil acetato	19	7	11
Heptano	2	12	Nonanal	3	9	Acetaldehído	17	8	12
Hexanal	2	13	1,3,5-Trimetilbenceno	2	10	Nonanal	14	9	13
Nonanal	1	14	Hexanal	2	11	Butano	8	?	14
2-fenil-2propanol	1	15	Pinonaldehído	2		1,3, butadieno	9	?	15
Metil-isobutil-cetona	1	16	Propilbenceno	2	12	1,3,5 trimetilbenceno	21	10	16
Acetaldehído	1	17	1,2,3-trimetilbenceno	2	13	Ciclopentano	11	?	17
Heptanal	1	18	Heptano	1	14	Hexanal	13	11	18
Etil acetato	1	19	Dodecano	1	15	1,2,4-trimetilbenceno	10	?	19
Isobutano	1	20	Tetracloroetileno	1	16	Propilbenceno	57	12	20
			Pentanal	1	17	1,2,3-trimetilbenceno	?	13	21
			Metacroleína	1	18	Heptano	94	14	22
			m-Cimeno	1		Dodecano	?	15	23
			Hidroxiacetona	1	19	Tetracloroetileno	202	16	24
			Etiltolueno	1	20	Pentanal	86	17	25
			Decano	1	21	Macroleína	?	18	26
			Estireno	1	22	Hidroxiacetona	?	19	27
						Etiltolueno	38	20	28

**Tabla 5.18.** 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 5.17).

Ranking PMFO	1_sector	2_sector	3_sector
Propeno	040509: Polipropileno	040501: Etileno	040506: Polietileno baja densidad
	100904: Gestión de estércol de otros sistemas	040605: Pan	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)
Etileno	040506: Polietileno baja densidad	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50 MWt (calderas)	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 estércol 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
Acetaldehido	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 estércol de otros sistemas	060602: Consumo de tabaco	050503: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	050401: Terminales marítimas	040512: Estireno-butadieno
1,3, butadieno	060305: Tratamiento de caucho	020202: Plantas de combustión residencial/comercial < 50 MWt (calderas)	
1,3,5 trimetilbenzeno	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 estércol de otros sistemas	030103: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas)	030105: Motores estacionarios de combustión industrial
1,2,4, trimetilbenzeno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060201: Desengrasado de metales	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)
Propilbenceno	070103: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	
1,2,3, trimetilbenzeno	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 06.01.07)

**Tabla 5.19.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de la Comunidad Valenciana y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en las campañas de julio 2020 y 2021 en Castellón-Interior y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En 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 'Combinado', se en amarillo se resaltan los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo. '?' indica que no ha sido medido o detectado en las medidas de campo.

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

**Tabla 5.20.** 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 (índic平os y medidas de la Tabla 5.19). NIE, no incluido en el inventario en el sector indicado.

Espeсie	1_sector	2_sector	3_sector
Tolueno o, m, p xileno	060107: Aplicación de pintura: madera 060109: Aplicación de pintura: madera	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria 060109: Otras aplicaciones no industriales de pintura	060307: Fabricación de pinturas 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)
Etilanol	100904: Gestión de estércol 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
Aetaldehído	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 estércol de otros sistemas	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	NIE
1,2,3, trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepción 06.01.07)
Estireno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	050403: Estaciones de servicio (incluido repostaje)
Butano	060408: Uso doméstico de disolventes (salvo pintura)	050401: Terminales marítimas	060108: Otras aplicaciones de pintura en industria
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	
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 <sup>3</sup>	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 (excepción 06.01.07)
1,3 butadieno	060305: Tratamiento de caucho	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)

**Tabla 5.21.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Andalucía y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en el Valle del Guadalquivir y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En 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 'Combinado', se en amarillo se resaltan los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo. '?' indica que no ha sido medido o detectado en las medidas de campo.

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
Formaldehido	7	3	Etilbenceno	14	3	Propeno	3	?	3
Propeno	5	4	Formaldehido	7	4	o,m,p-xileno	5	1	4
o,m,p-xileno	5	5	Acetaldehido	5	5	Tolueno	7	2	5
Acetaldehido	4	6	a-pineno	2		Etilbenceno	46	3	6
Tolueno	4	7	Butanal	2	6	Formaldehido	3	4	7
Butano	3	8	Metilciclohexano	2	7	Acetaldehido	6	5	8
Biacetil	3	9	1,2,4 trimetilbenceno	2	8	Butanal	60	6	9
Ciclopentano	3	10	4-Etiltolueno	2	9	Metilciclohexano	95	7	10
Buteno	3	11	Camfeno	2		1,2,4 trimetilbenceno	17	8	11
Hexano	3	12	Limoneno	1		Etiltolueno	94	9	12
Estireno	2	13	Sabinacetona	1		Butano	8	?	13
Furfural	1	14	1,2,3 trimetilbenceno	1	10	Biacetil	9	?	14
Acroleína	1	15	Propilbenceno	1	11	Ciclopentano	10	?	15
Isobutano	1	16	m-Cimeno	1		Buteno	11	?	16
1,2,4 trimetilbenceno	1	17	Hexano	1	12	Hexano	12	12	17
Metil-gioxal	1	18	1,3,5-Trimetilbenceno	1	13	Estireno	13	?	18
1,3-butadieno	1	19	Heptano	1	14	1,2,3 trimetilbenceno	?	10	17
Isopentano	1	20	Nonano	0	15	Propilbenceno	67	11	18
			Tetradecano	0	16	Heptano	76	14	22
			Heptanal	0	17	Nonano	87	15	23
			Dodecano	0	18	Tetradecano	298	16	24
			Benceno	0	19	Heptanal	32	17	25
			β-Pineno			Dodecano	170	18	26
			Butilacetato	0	20				

**Tabla 5.22.** 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 5.21).

1 especie	1 sector	2 sector	3 sector
Etileno	02022: 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 estércol 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
Butanal	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)	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)
Biaceíl	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: Verederos controlados	050401: Terminales marítimas
Buteno	010103: Plantas de combustión centrales térmicas < 50 MWt (calderas)	0704: Motocicletas y ciclomotores < 50 cm <sup>3</sup>	0907: Quema de residuos agroforestales (ex. 10.03)
Hexano	060404: Extracción de grasas y aceites	050401: Terminales marítimas	070503: Motos en pauta de conducción urbana
Estrieno	060301: Tratamiento de poliéster	060304: Tratamiento de espuma de poliestireno	010103: Plantas de combustión centrales térmicas < 50 MWt (calderas)

**Tabla 5.23.** Listas ordenadas de porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de Castilla y León y las mediciones de las concentraciones medias en aire ambiente en la campaña de julio 2021 en Portugal-Castilla y León y ranking final ordenado tomando ambas aproximaciones. En 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 'Combinado', se en amarillo se resaltan los COVs sobre los que se propone actuar con prioridad por aportar > 2 % del PMFO en las dos aproximaciones de cálculo. '?' indica que no ha sido medido o detectado en las medidas de campo.

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
Eteno	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		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	$\alpha$ -pineno	3		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-trimetilbenceno	2	14	m-Cimeno	2		Biacetil/2,3-Butanediona	65	10	19
Acetaldehído	2	15	Metilgioxal	2	12	Etiltolueno	58	8	15
Ciclopentano	2	16	Acetaldehído	2	13	Dodecano	175	9	16
Butano	1	17	Metil vinil cetona	2	15	Acetaldehído	15	13	25
Octanal	1	18	Gioxal	2	16	Hexanal	6	21	18
Buteno	1	19	Crotonaldehído	1	17	2-fenil-isopropanol	11	?	11
Metil-isobutil-cetona	1	20	Sabinacetona	1		Hexano	12	10	21
			Propanal	1	18	Heptanal	13	?	22
			Acroleína	1	19	Metilgioxal	95	12	23
			Tetradecano	1	20	Nonanal	10	38	24
			Hexanal	1	21	Ciclopentano	16	?	26
			Metacroleína	1	22	Metil vinil cetona	?	15	27
			Pentanal	1	23	Gioxal	?	16	28

**Tabla 5.24.** 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 5.23). NIE, no incluido en el inventario en el sector indicado.

Especie	1 sector	2 sector	3 sector
Etilanol	100904: Gestión de estércol 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
Etileno	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	060101: Aplicación de pintura: fabricación de automóviles	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 060107)
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 estércol de otros sistemas
1,3,5-Trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación pintura: fabricación automóviles	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 060107)
1,2,4-Trimetilbenceno	060108: Otras aplicaciones de pintura en la industria	060101: Aplicación pintura: fabricación automóviles	060103: Aplicación pintura: construcción y edificios (excepto 060107)
Butanal	0806: Agricultura	0810: Otros modos de maquinaria móvil, no rodada	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)
Etileno	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)	
Blacetil/2,3-Butanodiona	0907: Quema en espacio abierto de residuos agroforestales (ex. 10.03)	060602: Consumo de tabaco	060104: Aplicación de pintura: uso doméstico (excepto 060107)
4-Etilolueno	060103: Aplicación de pintura: construcción y edificios (excepto 060107)	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 060107)
Acetaldehido	0806: Agricultura	100904: Gestión de estércol de otros sistemas	0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada
Hexanal	100904: Gestión de estércol de otros sistemas	030103: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)	030105: Motores estacionarios de combustión industrial
2-fenil-isopropanol	100904: Gestión de estércol de otros sistemas	NIE	NIE
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 estércol de otros sistemas	100305: Quema en campo abierto de otros cultivos	NIE
Metilgioxal	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 estércol de otros sistemas	060602: Consumo de tabaco	NIE
Ciclopentano	060303: Tratamiento de poliuretano	090401: Verteaderos controlados	040611: Pavimentación de carreteras con aglomerados asfálticos
Meril vinil cetona	NIE	NIE	
Gioxal	060602: Consumo de tabaco	080501: Tráfico nacional en aeropuertos (ciclos A-D; altura < 1000 m)	020202: Plantas de combustión < 50 MWt (calderas)

## 5.7.6. COVs con altos PMFO en las zonas estudiadas en 2019-2022

La Tabla 5.25 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 2019-2022 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 5.26 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  $O_3$  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 trimetilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, 1,2,4 trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno.**

Esta priorización de COVs a reducir sigue exclusivamente el PMFO de COVs primarios, y aun así hay OCOVs (aldehídos y cetonas, entre otros) que pueden tener alto PMFO y que son secundarios (formados en la atmósfera a partir de HOVS). Además, es importante señalar que, aparte del PMFO, algunos COVs, como el formaldehído (de origen tanto primario como secundario), son cancerígenos y presentan un alto impacto en la salud, lo cual también debe tenerse en cuenta en calidad del aire a la hora de reducir emisiones de COVs.

**Tabla 5.25.** Comparación de listas de COVs ordenadas por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de  $O_3$  (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión 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 Tolueno	1 Eteno	1 Etanol
Etilbenceno	2	Etanol	2 o,m,p-xileno	2 Etanol	2 1,3-butadieno
Tolueno	3	Eteno	3 Formaldehído	3 Propeno	3 Eteno
Formaldehído	4	Tolueno	4 Etanol	4 o, m, p, xileno	4 o,m,p-xileno
Acetaldehído	5	o,m,p-xileno	5 Etilbenceno	5 Tolueno	5 Etilbenceno
Eteno	6	Hepteno	6 Acetaldehído	6 Etilbenceno	6 1,2,3-trimetilbenc.
Ciclopentano	7	Heptanal	7 Eteno	7 Formaldehído	7 Formaldehído
Estireno	8	Etilbenceno	8 Octeno	8 Octeno	8 Tolueno
Butano	9	Butanal	9 Butanal	9 Acetaldehído	9 1,3,5-trimetilbenc.
Octeno	10	Formaldehído	10 Heptanal	10 Hepteno	10 1,2,4-trimetilbenc.
Butanal	11	Estireno	11 Estireno	11 Butanal	11 Butanal
Etiltolueno	12	Butil/Etil acetato	12 Butano	12 Metilciclohexano	12 Estireno
Propilbenceno	13	Acetaldehído	13 1,2,4, trimetilbenc	13 1,2,4 trimetilbenc	13 Propeno
1,2,4, trimetilbenc	14	Nonanal	14 Ciclopentano	14 Etiltolueno	14 Biacetil
1,2,3, trimetilbenc	15	Butano	15 Metil-isobutil-cetona	15 Butano	15 Etiltolueno
Hepteno	16	1,3, butadieno	16 Propeno	16 Biacetil	16 Dodecano
Dodecano	17	1,3,5-trimetilbenc.	17 Propilbenceno	17 Ciclopentano	17 Acetaldehído
Decano	18	Ciclopentano	18 2,2, Dimetyl butano	18 Buteno	18 Hexanal
Acetato de etilo	19	Octeno	19 Hexanal	19 1,2,3 trimetilbenc	19 2-Fenil-isopropanol
Propeno	20	Hexanal	20 Dodecano	20 Propilbenceno	20 Hexano
1,3,5 trimetilbenc	21	1,2,4-trimetilbenc.	21 Hepteno	21 Hexano	21 Heptanal
Isobutano	22	Propilbenceno	22 Etiltolueno	22 1,3,5 Trimetilbenc	22 Metilgioxal
Etanol	23	1,2,3-5trimetilbenc	23 1,3, 5 trimetilbenc	23 Estireno	23 Nonanal
Heptanal	24	Heptano	24 1,2,3, trimetilbenc	24 Heptano	24 Octeno

**Tabla 5.26.** Lista de COVs ordenados por porcentaje de contribución al potencial máximo de formación de O<sub>3</sub> (PMFO) en base a los cálculos realizados con los inventarios de emisión de y las mediciones de las concentraciones medios 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-Castilla y León. Así mismo se añaden los sectores SNAP con mayores contribuciones al inventario.

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



## 6. Estudio de emisiones industriales de precursores de ozono en las Cuencas Atmosféricas R3

Este capítulo, resume los trabajos sobre emisiones industriales, específicamente en los inventarios de emisión de precursores de O<sub>3</sub> en cuatro cuencas atmosféricas de las regiones R3. Los objetivos han sido analizar los datos de emisiones industriales y evaluar, con la participación voluntaria de empresas industriales mediante visitas de campo, (I) la metodología y calidad de los datos reportados a los inventarios de emisiones, (II) el estado actual de implantación de MTD, (III) recopilar información sobre los planes de descarbonización y (IV), evaluar las posibilidades realistas de reducir las emisiones industriales de precursores de O<sub>3</sub> en el horizonte del año 2030. Las áreas estudiadas incluyen la cuenca del Guadalquivir, el interior de la Comunidad Valenciana, la Comunidad de Madrid y las zonas catalanas de Barcelona-Plana de Vic. En un informe adjunto (**INFORME ANEXO A.4**) se detallan los resultados de estos trabajos.

Se ha llevado a cabo un estudio sobre las emisiones de precursores de O<sub>3</sub> con el objeto de analizar la situación actual y las tendencias en España. Posteriormente, se ha completado la información obtenida mediante visitas a instalaciones industriales, ubicadas en las áreas mencionadas más arriba, contrastando las tendencias y los resultados del estudio. Para ello, se analizaron las emisiones del año 2019, elegidas como referencia ya que las emisiones en 2020 y 2021 fueron significativamente afectadas por los efectos en las emisiones de la crisis sanitaria de COVID-19.

Por disponibilidad de datos y por la importancia que tienen como precursores de O<sub>3</sub> troposférico, el trabajo se ha centrado en el estudio de COVs y NOx. Se han revisado los mecanismos de emisión de NOx en la industria, estableciéndose que se pueden clasificar en dos grandes grupos: emisiones de combustión y emisiones del procesado industrial de materiales, siendo el primero el predominante. Por lo que respecta a los COVs, estos son emitidos por una amplia variedad de fuentes, incluidas las actividades industriales, como la fabricación de productos químicos, la refinación de petróleo, la producción y uso de pinturas y disolventes, la extracción y procesamiento de gas natural y petróleo, la quema de combustibles fósiles en plantas de generación de energía eléctrica -especialmente si se utilizan combustibles líquidos como el petróleo y biocombustibles-, industria de la fundición, soldadura y otros procesos de tratamiento de metales, y algunos procesos de combustión.

El marco legislativo que aplica a las emisiones de estos precursores se resume en el **INFORME ANEXO A.4**.

### 6.1. Análisis de precursores de ozono en España

Se ha realizado un estudio temporal de las emisiones industriales de NOx y COVs, tanto a nivel global como en los principales sectores industriales, a partir de fuentes de información pública y tomando como base el inventario PRTR España, ya que permite consultar los datos a nivel de instalaciones individuales. Cuando ha sido necesario, se han utilizado otras bases de datos como el inventario LPS (*Large Point Sources*), así como información adicional, facilitada por el BSC, para fuentes no incluidas en el ámbito de la Directiva sobre Emisiones Industriales (DEI). Las fuentes de datos para cada análisis se especifican en el informe completo. Posteriormente, se ha desarrollado un análisis de estos aspectos para cada precursor.

La Figura 6.1 (superior) muestra la distribución geográfica de las instalaciones emisoras de NOx y COVs en la España peninsular en función de la carga másica emitida en 2019. En cuanto a los NOx, existen aglomeraciones de instalaciones en la cuenca del Guadalquivir, en los alrededores de Madrid, en el valle del Ebro hasta el País Vasco, costa mediterránea, sobre todo en la Comunidad Valenciana, Camp de Tarragona y en la zona de Barcelona. En la costa norte y noroeste también existe un gran número de instalaciones, algunas de ellas de gran tamaño, aunque estas zonas son menos críticas desde el punto de vista de la formación de O<sub>3</sub> troposférico.

Las instalaciones industriales generadoras de COVs, se encuentran ampliamente distribuidas por todo el territorio español. En particular, se observan aglomeraciones de instalaciones en la cuenca del Guadalquivir, en la zona centro (Madrid y Valladolid), en el valle del Ebro, en la costa mediterránea, sobre todo en la Comunidad Valenciana, Camp de Tarragona y el litoral de Barcelona.

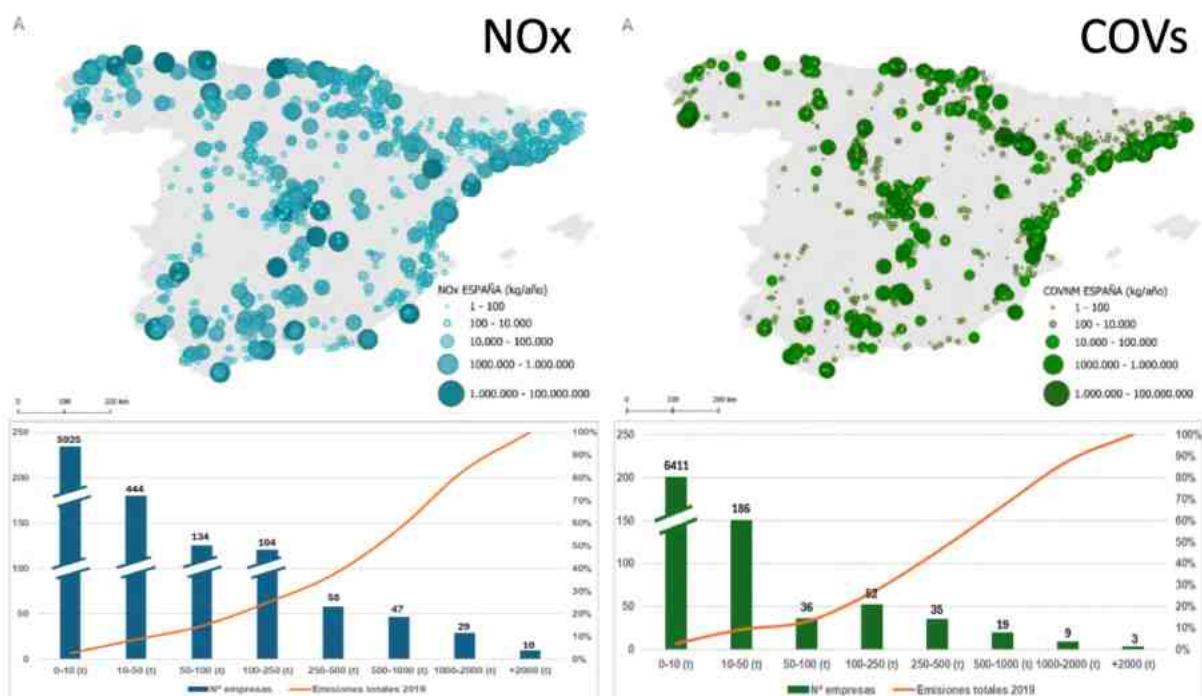


Figura 6.1. Emisiones de NOx y COVs en España, 2019. Superior: Distribución geográfica en la península de las instalaciones industriales emisoras. Inferior: Distribución del número de instalaciones por rango de emisión y emisión acumulada. Fuente: inventario de emisiones del BSC.

En la parte inferior de la Figura 6.1, se muestra un análisis de la distribución de emisiones, clasificándolas en función de intervalos de emisión másica, donde se puede ver el número de empresas o instalaciones incluidas en cada intervalo y la aportación de dicho intervalo a la emisión global de NOx y de COVs en el país. El análisis revela que un número reducido de instalaciones genera la gran mayoría de las emisiones y que existe un gran número de instalaciones con bajas emisiones totales, tanto de NOx como de COVs.

### 6.1.1. Distribución sectorial y evolución de las emisiones totales

En la Figura 6.2 se ha representado la evolución temporal de las emisiones de NOx y COVs en el periodo 2017-2022. Las emisiones globales de NOx han experimentado una reducción significativa (-29,3 %) en el periodo (2017-2020), atenuada en el segundo trienio (-14,4 %), donde se siguen reduciendo a pesar de experimentar un ligero crecimiento en 2022.

Las emisiones de COVs en el periodo 2017-2022, muestran una tendencia general de reducción de emisiones (-14,3 %), que se ha suavizado en el último trienio de datos disponible 2019-2022 a -9,4 %, con la excepción del año 2022 en que las emisiones sufrieron un ligero aumento (+3,6 %) con respecto a 2021.

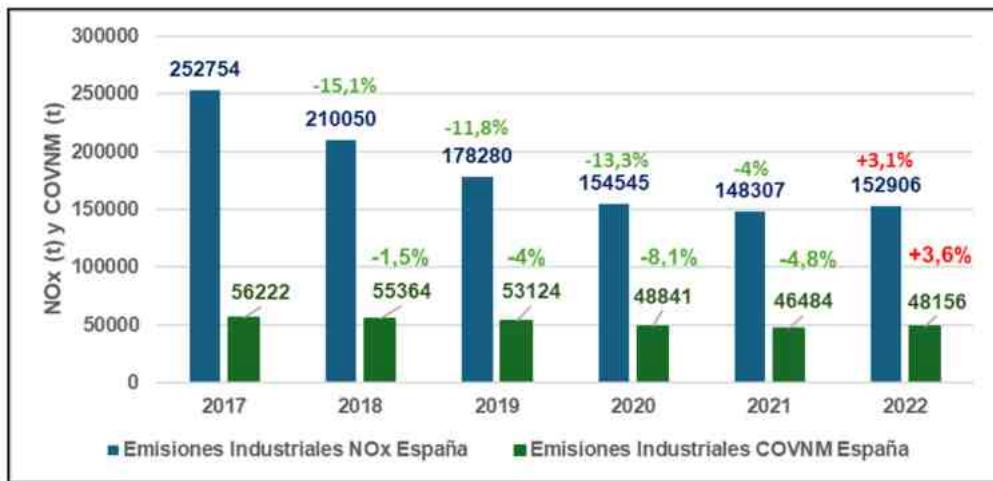


Figura 6.2. Evolución de las emisiones industriales de NOx y COVs y variación interanual (%). Fuente: PRTR

En el año 2019, la distribución de las emisiones de NOx por actividad industrial, que se recoge en la Figura 6.3, muestra que las centrales térmicas y otras instalaciones de combustión representan más del 45 % de las emisiones totales de NOx, seguidas, de lejos, por la producción de cemento, cal y óxidos de magnesio o las refinerías. Todos los demás sectores industrial pre- sentan unas emisiones inferiores al 5 % de las emisiones totales de NOx en España.

La misma figura muestra que, en las emisiones de COVs, a diferencia de las emisiones de NOx, no hay un sector único predominante, ya que existen dos sectores que tienen una contribución individual superior al 20 %. Estos son el sector de tratamiento de superficies con disolventes orgánicos y el sector de refino, con dos sectores adicionales que se sitúan en el entorno del 10 % de contribución, el de fabricación de productos químicos orgánicos y el sector de medicamentos. Los demás sectores tienen una contribución relativa inferior, aunque cinco sectores presentan emisiones entre un 5 y 10 %. En global, las emisiones de COVs aparecen también concentradas en unos pocos sectores.



Figura 6.3. Representación de las emisiones relativas de NOx y COVs por actividad en 2019. Fuente: PRTR.

## 6.1.2. Evolución temporal en los principales sectores emisores de cada uno de los precursores

La Figura 6.4 (superior) muestra la variación temporal de las emisiones de NOx en el sector de las centrales térmicas y otras instalaciones de combustión, donde se observa una tendencia fuertemente descendente en los últimos años, excepto un ligero incremento entre 2021 y 2022. Así mismo, se observa claramente cómo las emisiones de NOx están totalmente acopladas con las emisiones de CO<sub>2</sub> en el periodo analizado. A pesar de la reducción en el uso de las centrales termoeléctricas en España, hay que tener en cuenta que la generación de este tipo de centrales presenta una marcada variación estacional, donde el uso de centrales de ciclo combinado incrementa en los meses de junio a octubre, por lo que las emisiones de NOx de estas fuentes aumentan en ese periodo crítico para los episodios de O<sub>3</sub> troposférico.

En el sector de tratamiento de superficies con disolventes orgánicos se ha observado, una reducción significativa de emisiones de COVs (Figura 6.4 inferior). Esta disminución no parece asociada a una menor actividad, de acuerdo con los datos de emisiones de CO<sub>2</sub>, por lo que, con las limitaciones que puede tener este indicador en este caso, parece que se han realizado mejoras importantes en la reducción de emisiones en este sector industrial en el periodo analizado. Este sector constituye una excepción, ya que, en los demás sectores industriales analizados, las emisiones de COVs parecen estar mayoritariamente asociadas a la actividad.

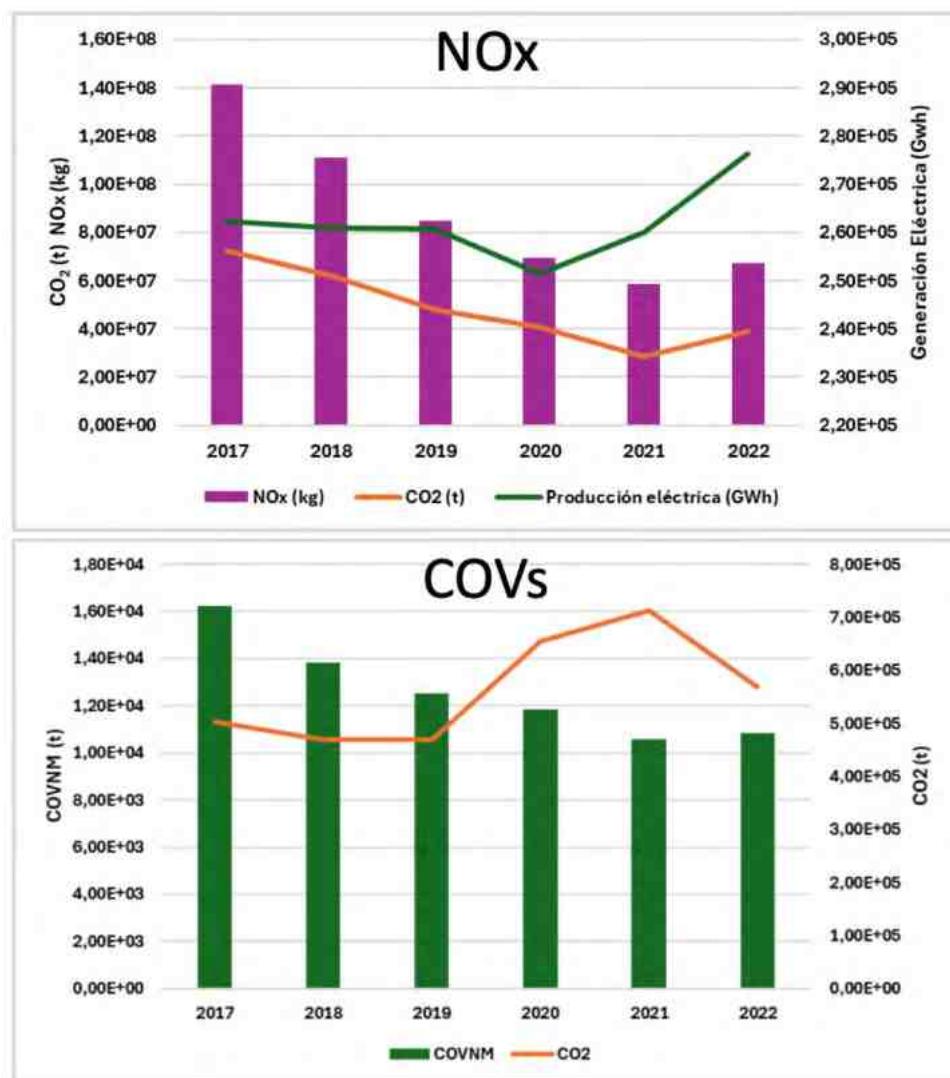


Figura 6.4. Superior: Evolución de las emisiones de NOx y CO<sub>2</sub> de las centrales térmicas en España y el consumo eléctrico nacional. Fuente: PRTR Y REE. Inferior: Evolución de las emisiones de COVs del tratamiento de superficies con disolventes orgánicos. Fuente: PRTR.

### 6.1.3. Valoración de las emisiones de precursores

A partir de estos análisis se ha realizado una valoración global del comportamiento de las emisiones de precursores.

- **Para las emisiones de NOx** el análisis de los datos de evolución temporal en los principales sectores emisores indica que la reducción de este contaminante se debe, fundamentalmente, a los cambios de tecnología de generación eléctrica, que ha supuesto el cierre de las centrales termoeléctricas de carbón y un importante crecimiento de la generación eléctrica con fuentes renovables no basadas en sistema de combustión (eólica y fotovoltaica). De acuerdo con las previsiones establecidas en la revisión del PNIEC de 2024, el despliegue de las energías renovables seguirá en los próximos años con el objetivo de alcanzar un 80 % de la generación eléctrica en España en 2030. Si se cumplen estas previsiones o, al menos se acercan a este valor, dado que el sector de generación eléctrica es el principal emisor de NOx en términos absolutos, el impacto sobre las emisiones de NOx será muy significativo. En el resto de los sectores industriales analizados, las variaciones en las emisiones en el periodo estudiado, en general, están fuertemente ligadas al nivel de actividad (tomando como indicador las emisiones de CO<sub>2</sub>). Este hecho sugiere que no se han producido cambios tecnológicos disruptivos en los sistemas de producción o en las MTD utilizadas, y posibles ulteriores reducciones van a depender de que aparezcan tecnologías disruptivas maduras.
- **Para las emisiones de COVs**, el análisis de los sectores industriales con mayor contribución a estas emisiones indica que, solo en el sector de tratamiento de superficies con disolventes orgánicos se ha constatado una clara tendencia de disminución de emisiones no asociada a la actividad. En el resto de los sectores analizados, las emisiones están ligadas a los niveles de actividad o no se observa una tendencia clara, por lo que es difícil realizar una estimación global. Con la información disponible, y la recabada, la mejora más importante, desde el punto de vista tecnológico, incluye la sustitución parcial de disolventes en base orgánica por disolventes en base agua, pero esta medida presenta limitaciones tecnológicas dado que, en muchos casos, no es aplicable, y se precisa la adopción de medidas secundarias.

No obstante, una limitación encontrada al desarrollar el análisis de sectores ha sido que, con la información disponible en la base de datos PRTR no es posible, al menos de forma explícita, conocer con exactitud las causas de las variaciones en las emisiones, es decir, si se deben a cambios en los niveles de actividad o producción o a la introducción de mejoras tecnológicas de proceso o por implementación de MTD. Para recabar esta información y desarrollar un análisis de detalle, se planteó la necesidad de llevar a cabo un trabajo de campo con visitas a instalaciones industriales.

### 6.2. Trabajo de campo, visitas a instalaciones industriales

En el diseño y ejecución del plan de visitas de campo a instalaciones industriales de los sectores industriales con mayor emisión de precursores de O<sub>3</sub>, se ha pretendido fundamentalmente revisar la metodología de reporte de datos ambientales y su influencia sobre la calidad de la información contenida en los inventarios de emisiones, y analizar *“in situ”* el grado de implantación de MTD aplicable a los contaminantes de interés. Además, durante las visitas se ha solicitado información sobre los planes de descarbonización de las empresas.

La mayor parte de las empresas a las que pertenecen las instalaciones participantes solicitaron formalmente que se garantizase la confidencialidad de la información individual aportada, de forma que su uso en este informe se ha realizado de forma agregada por sectores de actividad o cuencas, lo que ha limitado comentar y desarrollar con más detalle algunos aspectos.

Primeramente, se seleccionaron las zonas de actuación para este trabajo. Se optó por concentrar las actuaciones en las cuencas clasificadas como R3, ya que en ellas se registran altas aportacio-

nes locales de precursores de  $O_3$ , entre ellas las provenientes de la industria, y además presentan patrones climáticos que favorecen la formación de  $O_3$  troposférico, estas cuencas son: Comunidad de Madrid, Barcelona-Vic en Cataluña, Cuenca del Guadalquivir en Andalucía y zona interior de la Comunidad Valenciana.

A partir del inventario de emisiones, se realizó una primera selección de las 10 instalaciones (top 10) con mayores emisiones básicas para NOx, y lo mismo para las emisiones de COVs en cada una de las cuencas, es decir, en total se seleccionaron 20 instalaciones industriales por cuenca y, por tanto, 80 instalaciones en el total de las cuatro cuencas seleccionadas. Tras este proceso de selección y revisión por parte de las autoridades competentes, se obtuvo un listado consensuado de las instalaciones en cada una de las cuencas de interés, muestra objetivo del presente trabajo.

Durante el desarrollo de las visitas a las instalaciones industriales, se ha llevado a cabo un análisis de la información centrado en tres ejes principales:

- **Reporte de inventarios de emisiones:** Se han revisado las metodologías de obtención y reporte de datos a los inventarios, para poder realizar una evaluación de la calidad de los datos reportados por las instalaciones, a fin de asegurar su precisión y consistencia.
- **Ánalysis de los datos recopilados:** Los aspectos evaluados han sido, la representatividad de la muestra, las metodologías de monitorización y cuantificación, y las MTD implantadas, tanto primarias como secundarias, así como las previstas para su futura implantación, enfocándose en su potencial de reducción de emisiones.
- **Impacto de los planes de descarbonización:** Se ha analizado junto con las empresas cómo los planes de descarbonización a implementar en los próximos años (horizonte 2030) pueden influir en la **emisión** de precursores de  $O_3$ .

Este trabajo de campo, con la recopilación de información y de datos en las instalaciones industriales ha sido fundamental para completar la información y asegurar que sea lo más cercana posible a la realidad industrial.

### 6.2.1. Representatividad de la muestra

En la Tabla 6.1, se observa la representatividad de la muestra visitada mediante la comparación de las emisiones en diferentes ámbitos diferenciando instalaciones visitadas, instalaciones seleccionadas y emisiones totales.

**Tabla 6.1.** Emisiones básicas de las instalaciones seleccionadas y visitadas. Datos calculados tomando como fuente el inventario de emisiones del BSC.

Ámbito territorial	Parámetro	Emisiones (kg/año) - 2019			Representatividad (%)		
		v-visitadas	s-seleccionadas	c- Totales territorio	Rs,c (*)	Rv,s (**)	Rv,c (***)
AND	NOx	3.93E+06	1.03E+07	2.88E+07	35.7	38.3	13.7
	COV	8.18E+05	1.86E+06	6.01E+06	30.9	44.0	13.6
CAT	NOx	6.78E+06	9.09E+06	2.28E+07	39.8	74.6	29.7
	COV	2.60E+06	3.66E+06	1.44E+07	25.5	71.0	18.1
CV	NOx	7.96E+06	8.87E+06	1.72E+07	51.6	89.8	46.3
	COV	2.27E+06	3.51E+06	4.63E+06	75.8	64.6	49.0
MAD	NOx	2.87E+06	3.25E+06	4.21E+06	77.3	86.1	66.5
	COV	1.99E+06	2.23E+06	4.43E+06	50.3	81.6	41.1
ESPAÑA PENINSULAR	NOx	2.24E+07	3.15E+07	2.20E+08	14.3	68.2	9.8
	COV	7.68E+06	1.13E+07	6.91E+07	16.3	70.6	11.5
CUENCAS R3	NOx	2.24E+07	3.15E+07	7.30E+07	43.1	68.2	29.4
	COV	7.68E+06	1.13E+07	2.94E+07	38.3	70.6	27.0

(\*) **Rs,c:** Ratio entre emisiones de las instalaciones seleccionadas y las totales en el territorio.

(\*\*) **Rv,s:** Ratio entre emisiones de las instalaciones visitadas y las seleccionadas (%).

(\*\*\*) **Rv,c:** Ratio entre emisiones de las instalaciones visitadas y las totales en el ámbito territorial (%).

## 6.2.2. Sectores industriales

Durante el proceso de selección de instalaciones industriales, se procuró incluir el mayor número posible de sectores productivos presentes en las cuencas seleccionadas para el estudio. En la Figura 6.5 se muestra la distribución de instalaciones visitadas por sector de actividad. En esta figura se ha incluido en el epígrafe de la actividad principal las posibles actividades secundarias.

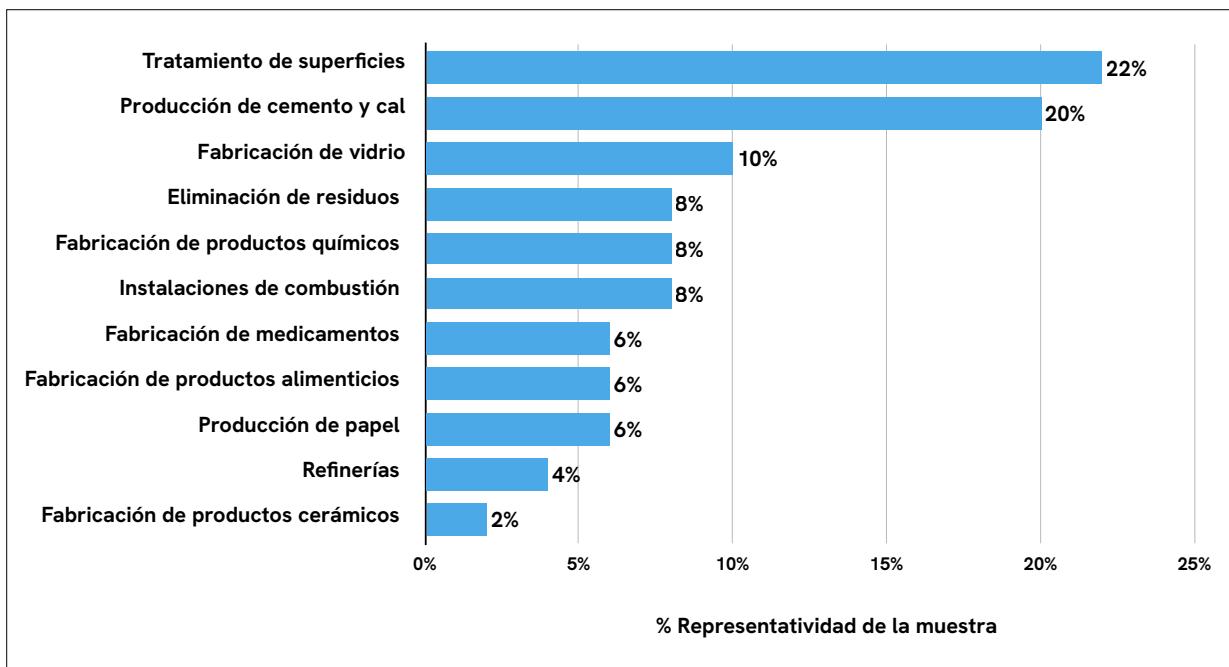


Figura 6.5. Distribución de instalaciones visitadas por sector.

## 6.3. Conclusiones

### 6.3.1. Marco legislativo de las emisiones industriales

La aplicación práctica del marco normativo definido en la DEI presenta una serie de dificultades en función del lugar de aplicación o de la actividad regulada que la DEI 2.0 pretende mejorar. Desde este punto de vista, en el trabajo que se ha realizado de revisión de los permisos ambientales, inventarios de emisiones globales e individuales de detalle en las visitas a las instalaciones industriales, aparte de problemas puntuales, se han encontrado algunas deficiencias sistemáticas en la aplicación práctica de la normativa, entre las que cabe destacar tres aspectos particulares:

- **Grandes diferencias de aplicación de los esquemas de seguimiento y control de las emisiones.** En instalaciones con emisiones globales similares o comparables, se han observado diferencias importantes en la gestión ambiental dependiendo de la CCAA, sobre todo, en las tareas de supervisión, seguimiento y control ambiental.
- **Falta de armonización de los VLE para procesos similares.** En la revisión de las AAI se han observado diferencias significativas en los VLE establecidos para procesos similares en sectores diferentes e incluso para la misma actividad, lo que en algunos casos puede estar técnicamente justificado. Para analizar este problema, se ha realizado un análisis de la evolución temporal de los NEA-MTD para NOx y COVs propuestos en los BREF aprobados en los últimos 15 años, y se ha constatado una tendencia a una mayor armonización intersectorial, junto con una progresiva disminución de los valores límite propuestos. Por ello, se ha concluido que muchas diferencias en los VLE incluidos en las AAI actuales, se deben a la aplicación de requisitos derivados de BREF

en vigor con edades muy distintas (desde 2007 a 2023). Es esperable que la incorporación progresiva en las AAI de los requisitos establecidos en los nuevos BREF y la aplicación de la DEI 2.0 mejore notablemente la armonización de criterios, aunque sería necesario reforzar y coordinar la revisión de los procedimientos utilizados en las diferentes comunidades autónomas.

- **Carencias en la armonización de la legislación europea sobre emisiones industriales y sobre calidad de aire en materia de precursores de ozono.** En la relación de contaminantes a la atmósfera incluidos en la notificación de emisiones industriales (Reglamento 2024/1244) no se ha tenido en consideración el listado de COVs incluido como precursores de ozono en la Directiva (UE) 2024/2881 de calidad de aire. En la medida de lo posible, la legislación sobre emisiones industriales debería incluir estos contaminantes, por lo menos en las zonas donde existan problemas de ozono troposférico.

### 6.3.2. Fuentes de emisión

En el análisis de las emisiones industriales de los dos precursores de O<sub>3</sub>, se observan diferencias importantes, de las que cabe destacar:

- **Emisiones industriales de NOx.** En el análisis de emisiones sectoriales y en las instalaciones visitadas, se ha observado que las emisiones industriales de NOx están mayoritariamente asociadas a procesos de combustión y se realizan a través de fuentes canalizadas.
- **Emisiones industriales de COVs.** Las emisiones de COVs pueden tener orígenes muy distintos, lo que da lugar a emisiones canalizadas y difusas, siendo los principales procesos: la evaporación de disolventes y productos orgánicos, reacciones químicas o procesos de combustión, entre otros. En el análisis y en las visitas se ha constatado que las emisiones no canalizadas, son muy significativas en los principales sectores industriales que emiten COVs. El control de emisiones difusas es mucho más complejo y presenta una incertidumbre mayor que los controles realizados en focos canalizados. Por esta razón, la información disponible para este contaminante no tiene la robustez que la disponible para NOx.

A continuación, se comentan algunos aspectos a tener en consideración, agrupados por el tipo de emisión e independientemente del contaminante de interés:

### 6.3.3. Metodologías de cuantificación y reporte de emisiones canalizadas

En este tipo de fuentes, en el análisis de datos y en las instalaciones visitadas, se ha observado que, con algunas excepciones, la monitorización y cuantificación está basada mayoritariamente en realizar medidas periódicas o medidas en continuo, cuando se supera un determinado umbral de carga mísica. Los principales factores a tener en cuenta para garantizar la calidad de los datos son:

- **Priorizar la medida directa.** La calidad de los resultados obtenidos utilizando cada uno de los métodos de cálculo disponibles para monitorizar y cuantificar las emisiones es diferente. Así, los valores obtenidos por medición disponen de una mejor precisión que las emisiones calculadas o estimadas. Por lo que se debe priorizar el método de medida directa, siempre que sea posible, especialmente en grandes focos.
- **Monitorización periódica versus continua.** En el caso de utilizar un sistema de medida directa, aunque la calidad de los datos depende de varios factores (como precisión del equipo de medida, método y frecuencia de calibración o mantenimiento), un aspecto fundamental es la frecuencia de medida. Así, la monitorización en continuo, si se desarrolla correctamente, presenta una calidad de datos superior a la medición periódica, por aportar un mayor número de datos que permiten conocer con mayor precisión la evolución de las emisiones, y establecer con mayor facilidad la relación entre los valores obtenidos y modificaciones en el proceso o en las condiciones de operación de las MTD. Es importante destacar que, en algunos casos, sobre todo en emisiones a través de múltiples focos, la instalación de sistemas de medida en continuo puede

ser una opción que conlleve un gasto elevado, no solo por el equipamiento sino por el mantenimiento del sistema de monitorización completo. En estos casos se propone evaluar la posibilidad de establecer períodos de medida periódica, con una frecuencia adaptada a la estabilidad de los procesos y consecuentemente de sus emisiones.

- **Metodologías de medida estandarizadas.** Las variables necesarias para calcular la emisión anual de un contaminante en un foco canalizado presentan diferentes grados de incertidumbre en función del parámetro evaluado. Por ejemplo, la medida de la concentración de contaminante y de caudal de emisión dispone de metodologías de medida estandarizadas a nivel internacional y está respaldado por entidades acreditadas según ISO 17025, lo que garantiza una incertidumbre baja y conocida. Por su parte, el parámetro “horas de funcionamiento anual” no dispone de este tipo de metodologías estandarizadas y quedan bajo la responsabilidad del propio operador de planta. El grado de trazabilidad de este dato es mejorable.
- **Umbral para establecer monitorización en continuo en caudal másico horario versus anual.** La obligación de monitorización en continuo depende del caudal másico horario, pero es independiente del caudal másico de emisión anual y, en consecuencia, de las horas de operación de dicho proceso. En este sentido, se recomienda establecer criterios para tener en cuenta ambos parámetros.
- **Tamaño de los focos.** Los focos de emisión con un elevado caudal másico de emisión horario presentan altas cotas de control con la monitorización en continuo. Sin embargo, una instalación con la misma carga másica anual pero dividida en un gran número de focos, no tiene la obligación de monitorizar en continuo por lo que el control y el cálculo de las emisiones presenta peor calidad.

#### 6.3.4. Metodologías de cuantificación y reporte de emisiones no canalizadas

Estas emisiones se caracterizan por no ser fácilmente controlables o medibles, lo que complica su gestión y reducción en comparación con las fuentes canalizadas. En los casos estudiados se ha constatado que cuando las emisiones de COVs procedían del uso de disolventes, todas las instalaciones llevan a cabo una monitorización periódica de estas emisiones mediante la realización de un balance de masas, a través de la aplicación de los denominados PGD. La realización de balances de materia implica integrar datos de emisiones canalizadas y datos de emisiones difusas en un balance global a las instalaciones. La incertidumbre de los datos sobre el balance de masa de los disolventes o productos orgánicos utilizados debe minimizarse en la medida de lo posible.

Las principales dificultades técnicas reportadas por las instalaciones visitadas han sido:

- **Disponer de información sobre los productos potencialmente emisores de COVs.** La información básica se toma de las fichas de seguridad, pero con frecuencia la información disponible, facilitada por los proveedores, es limitada atendiendo a criterios de confidencialidad, lo que, en algunos casos, limita los datos (como especiación química) y/o su calidad.
- **Reacciones químicas.** En el caso de que existan reacciones químicas en las que pueden aparecer nuevos productos finales o intermedios, se debería realizar un proceso de caracterización más completo.
- **Dificultad de cuantificación.** Aunque existen metodologías estandarizadas de medida de emisiones no canalizadas, la dificultad intrínseca que conlleva debido a que el área de emisión es muy amplia, precisa la utilización de métodos de cuantificación menos convencionales que los utilizados en emisiones canalizadas e, incluso, pueden requerir la utilización de modelización con un elevado componente técnico.

#### 6.3.5. Análisis de MTD

- **MTD maduras para reducir las emisiones de NOx y COVs.** En el análisis de los documentos BREF publicados y en la bibliografía se ha constatado que, existe abundante información y ejemplos sobre la implementación de MTD preventivas o primarias y correctivas o secundarias para abordar la gestión de estas emisiones en numerosos sectores industriales. Por ello, se concluye

que existe un elevado grado de madurez y de oferta comercial para reducir estas emisiones, con MTD de alto rendimiento.

- **Necesidad de instalar medidas secundarias en muchos procesos industriales.** A pesar de la existencia de numerosas medidas primarias aplicables para la reducción de estos contaminantes, en muchos procesos industriales su eficiencia es, en la actualidad, ciertamente limitada (por ejemplo, para NOx en procesos de alta temperatura, o para COVs en industrias de disolventes). Por ello, para alcanzar los NEA-MTD exigidos actualmente, en un gran número de actividades, se considera ineludible la instalación de medidas secundarias, que, en general, presentan un mayor coste y dificultad de gestión, lo que puede limitar su aplicación práctica a instalaciones de pequeño tamaño.

### 6.3.6. Análisis de las emisiones industriales de precursores de ozono en España

En el análisis de las emisiones industriales de precursores de O<sub>3</sub> se pueden destacar estos aspectos:

#### 6.3.6.1. Emisiones de NOx

- **Reducción global de las emisiones de NOx.** Se ha constatado que las emisiones industriales de NOx muestran una tendencia general a la baja, con una reducción global entre 2017 y 2022 del -29 % y del orden del -14,4 % en el periodo 2019-2022.
- **Concentración de gran parte de las emisiones industriales en un número reducido de instalaciones.** El análisis por intervalo de emisión másica ha revelado que el 75 % de las emisiones totales es emitido por el 2 % de las instalaciones (144 de 6.751). Mientras que el grueso de las instalaciones de menor tamaño (5.925) representa una emisión muy baja, del orden del 3 %, lo que indica que las pequeñas instalaciones industriales no son las principales responsables de las emisiones de NOx en términos absolutos, aunque dependiendo de su ubicación pueden tener una contribución local importante en determinadas zonas.
- **Tamaño de instalaciones versus tamaño de focos.** Es importante resaltar que la emisión por instalación no indica el tamaño ni el número de los focos de esta, ni los criterios de monitorización, que se establecen habitualmente en función del caudal másico horario por foco y no por instalación. Por ello, instalaciones con grandes focos disponen de un nivel de control elevado asociado a la monitorización en continuo mientras que en las instalaciones multi-foco, con un nivel de emisión global similar, el nivel de control exigido es generalmente menos exhaustivo.
- **Agrupación de focos.** En algunos documentos BREF de reciente publicación, se ha incluido como MTD la agrupación de las emisiones de focos de menor tamaño, si presentan características similares y compatibilidad, en focos de mayor tamaño, para mejorar el nivel de control y el grado de eficacia con un menor coste. La aplicación de este concepto a instalaciones existentes puede ser más problemática, pero para instalaciones nuevas tiene un indudable interés para su gestión ambiental.
- **Importancia de la coordinación sectorial.** Algunos sectores industriales están altamente representados entre las instalaciones más emisoras, por lo que implementar o reforzar normativas o acuerdos sectoriales específicos con estos sectores puede ser una estrategia efectiva para reducir las emisiones de NOx, como ocurre con el sector del cemento donde OFICEMEN tiene un papel protagonista.
- **Emisiones en el sector eléctrico desacopladas de la producción.** La reducción global de NOx se debe, fundamentalmente, a los cambios de tecnología en el sector de generación eléctrica, por el cierre de las centrales termoeléctricas de carbón y el importante crecimiento de la generación eléctrica con fuentes renovables no basadas en sistema de combustión (eólica y fotovoltaicas) que, según el PNIEC de 2024, alcanzará un 80 % de la generación eléctrica en España en 2030 y que, si se cumplen estas previsiones, que parecen bastante realistas a tenor de la evolución de los datos, y dado que el sector de generación eléctrica es el principal emisor de NOx en términos absolutos, tendrá un impacto muy significativo en la reducción global de las emisiones de NOx.

- **Emisiones en los sectores industriales asociadas a la actividad.** En el resto de los sectores industriales analizados, las variaciones en las emisiones están fuertemente ligadas al nivel de actividad lo que sugiere que no se han producido cambios tecnológicos disruptivos en los sistemas de producción o en las MTD utilizadas. Las posibles ulteriores reducciones van a depender de que aparezcan tecnologías disruptivas en los próximos años.

### 6.3.6.2. Emisiones de COVs

- **Reducción global de las emisiones de COVs.** Se ha observado que las emisiones de COVs en España han presentado una tendencia global de reducción cercana al -20 % en el periodo comprendido entre 2017 y 2022, que se ha suavizado en el periodo 2019-2022 (-9,4 %).
- **Concentración de gran parte de las emisiones industriales en un número reducido de instalaciones.** Los datos revelan cómo una pequeña cantidad de instalaciones (31 de 6.751) genera una proporción significativa (55 %) de las emisiones totales de COVs. Por el contrario, una gran cantidad de instalaciones (6.633) contribuye con una parte relativamente pequeña en el global de emisiones básicas (13 %). A pesar de que más del 90 % de las instalaciones generan menos de 100 toneladas de COVs al año, su contribución individual es poco significativa a las emisiones totales, aunque pueden ser importantes a nivel local si se concentran en áreas industriales.
- **Importancia de las emisiones no canalizadas de COVs.** A diferencia de las emisiones de NOx, que son mayoritariamente canalizadas, las emisiones de COVs pueden ser canalizadas o no canalizadas, siendo en ocasiones las segundas incluso más importantes en términos relativos que las primeras. En este sentido, las industrias usuarias de disolventes orgánicos, afectadas por el Real Decreto 117/2003, deben aplicar de forma obligatoria planes de gestión de disolventes, que contemplan la cuantificación de las emisiones no canalizadas. Pero cabe destacar que las emisiones no canalizadas no siempre presentan un esquema regulatorio claramente establecido, por lo que no se cuantifican, total o parcialmente, y, por lo tanto, no se reflejan adecuadamente en los inventarios de emisiones. Esta situación se está subsanando en los BREF más recientes.
- **Emisiones industriales muy ligadas a la actividad.** En el análisis de sectores industriales con mayor contribución a estas emisiones se ha observado, que, a excepción del sector de tratamiento de superficies con disolventes orgánicos, las emisiones parecen estar ligadas a los niveles de actividad. La mejora más importante, desde el punto de vista tecnológico, incluye la sustitución parcial de disolventes en base orgánica por disolventes en base agua, pero esta medida presenta limitaciones tecnológicas dado que, en muchos casos, no es aplicable, por lo que la reducción de emisiones vendrá ligada a la adopción de medidas secundarias de alto rendimiento.

### 6.3.7. Análisis de las visitas a instalaciones industriales

Se ha realizado un amplio trabajo de campo visitando instalaciones industriales situadas en las cuatro cuencas españolas consideradas más críticas desde el punto de vista del O<sub>3</sub> troposférico, lo que ha permitido conocer de primera mano la situación de las instalaciones de mayor tamaño en cuanto a la emisión de precursores de O<sub>3</sub> y ha permitido, igualmente, conocer en detalle la información volcada en los inventarios que, en algunos casos, no es de carácter público o, al menos, no es de fácil acceso. Cabe destacar los siguientes aspectos, con las limitaciones comentadas en el informe:

- **Representatividad en número.** Se ha logrado visitar 50 de las 80 instalaciones seleccionadas (top 10 en emisiones de NOx y COVs en cada cuenca) lo que supone un grado de éxito del 63 % (en número). La distribución territorial de las instalaciones visitadas en las cuatro cuencas analizadas ha presentado una respuesta desigual con un mayor éxito de respuesta en las instalaciones industriales de la Comunidad Valenciana (62,6 %), seguida por la Comunidad de Madrid (28,6 %) y Andalucía (20,4 %), mientras que en Cataluña se obtuvo un menor grado de respuesta (18,4 %).
- **Representatividad en emisiones de precursores.** El estudio de campo ha logrado una elevada participación de instalaciones, que representan el 71 % y el 68 % de las emisiones de NOx y COVs, respectivamente, en relación con las emisiones de las instalaciones seleccionadas como

muestra objetivo. La muestra supone un 33 % y un 20 % de las emisiones de NOx y COVs, respectivamente, en las cuencas R3.

- **Representatividad por sectores.** En la muestra, tres sectores concentran más del 50 % de las instalaciones visitadas, en número: el tratamiento de superficies (22 %), que abarca una amplia variedad de subsectores; la producción de cemento y cal (20 %), compuesta principalmente por instalaciones de fabricación de cemento; y la fabricación de vidrio (10 %), que incluye instalaciones dedicadas a diferentes tipos de vidrio, como producción de vidrio plano y producción de fritas. Los demás subsectores representan menos del 10 % en número de instalaciones.

### 6.3.7.1. Metodologías de cálculo de emisiones de NOx y de COVs

- **Monitorización de emisiones de NOx.** Se ha constatado que este precursor se emite en todas las instalaciones, fundamentalmente, a través de emisiones canalizadas, y que en el 55 % de las instalaciones visitadas disponían, en al menos en un foco, de un sistema de monitorización en continuo. Este valor es relativamente elevado comparado con los valores medios de la industria, pero se debe tener en cuenta que la muestra visitada está sesgada y refleja una elevada presencia de instalaciones de gran tamaño. En menor medida se ha determinado la emisión de NOx mediante medida directa de frecuencia periódica que, en ocasiones, sirve de base para el cálculo de las emisiones cuando la frecuencia es superior a una anualidad.
- **Monitorización de emisiones de COVs.** Se ha comprobado que las fuentes de emisión de COVs incluyen emisiones canalizadas, pero también que, en la mayoría de las instalaciones, las emisiones no canalizadas eran significativas. En cuanto a las metodologías, en la muestra visitada, el método predominante para la determinación de emisiones en fuentes canalizadas se ha constatado que era la medida directa, en forma de COT (Carbono Orgánico Total, 23,8 %), mientras que, en el caso de las emisiones no canalizadas, el método utilizado es el cálculo mediante balance de masas aplicando la metodología propuesta en los PGD (85,7 % de las instalaciones). En esta muestra el reporte mediante el uso de factores de emisión sectoriales ha sido puntual y limitado a compuestos de difícil cuantificación por otras metodologías.
- **Los datos reportados sobre NOx son más robustos y controlados:** Los datos relativos a los óxidos de nitrógeno (NOx) muestran una mayor coherencia en comparación con los datos de COVs, porque provienen mayoritariamente de emisiones canalizadas y la metodología utilizada para su cuantificación es mayoritariamente la medición directa en los focos. Esta metodología, a pesar de las limitaciones comentadas, es la que ofrece resultados más coherentes, especialmente cuando el origen de los datos se basa en un sistema de monitorización en continuo.
- **Discrepancias en los datos reportados de COVs:** Los datos reportados sobre los compuestos orgánicos volátiles (COV) presentan muchas más discrepancias, sugiriendo variabilidad en las metodologías o en la calidad de los datos recolectados.
- **Utilización de parámetros ambientales confusos:** La regulación de COVs donde se utilizan varios parámetros puede dar lugar a la utilización confusa de parámetros ambientales: COVs (compuestos orgánicos totales), COVNM (compuestos orgánicos volátiles no metánicos) o COT (carbono orgánico total), entre otros. Para poder utilizar metodologías de cuantificación coherentes, las unidades de medida de los parámetros han de ser coherentes y uniformes de forma que permita obtener datos de calidad y comparables.

### 6.3.7.2. Análisis de la implementación de MTD en las instalaciones visitadas

La implementación de las MTD varía significativamente entre los sectores industriales visitados debido a la naturaleza y complejidad de sus procesos productivos y a la variabilidad de requisitos ambientales a cumplir por cada instalación.

- **Implantación de MTD para NOx.** En el caso de los NOx, la totalidad de instalaciones visitadas han indicado que tienen implementadas MTD primarias para su reducción. La implementación de MTD secundarias es minoritaria (41 %) frente al uso único de medidas primarias. El uso de SCR

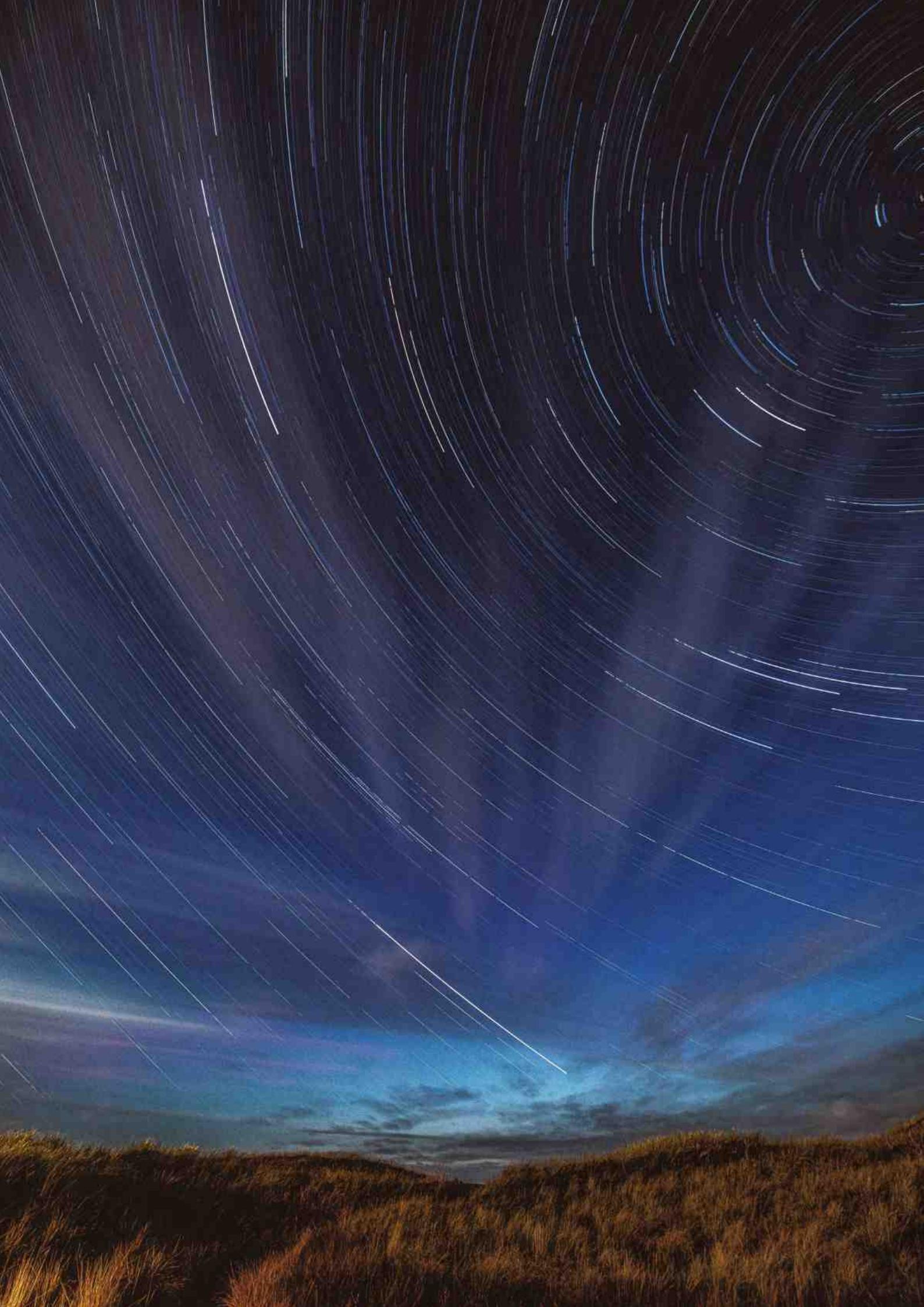
alcanza al 10 % de las instalaciones visitadas mientras que el SNCR es un 31 %. El elevado uso relativo de SNCR está asociado a la alta penetración de esta tecnología en el sector de fabricación de cemento en general, y de las instalaciones de la muestra visitadas en particular (100 %). Por su parte, la MTD denominada SCR está parcialmente implantada en los sectores de producción de vidrio, de productos químicos y de eliminación de residuos. En conclusión, de acuerdo con los datos recabados en la muestra de instalaciones visitada, el margen de mejora en la emisión de NOx en los sectores industriales (excluyendo el sector de generación eléctrica) es relativamente elevado, porque existe margen de mejora si se reducen paulatinamente los VLE en aplicación de los nuevos BREF (mayor implantación de medidas secundarias) y/o por la aplicación de planes de descarbonización (sustitución de procesos de combustión).

- **Implantación de MTD para COVs.** La totalidad de instalaciones visitadas han declarado que habían implementado MTD primarias para la reducción de la emisión de COVs. Por su parte, la implementación de MTD secundarias es amplia y alcanza el 92 %. Las técnicas secundarias aplicadas son variadas e incluyen la instalación de RTO por parte del 50 % de la muestra, seguido del uso de absorbedores con una tasa de instalación del 23 %. En consecuencia, el margen de mejora en las emisiones canalizadas de COVs es más estrecho que en el caso de NOx debido a la elevada implementación de medidas secundarias para este contaminante, al menos en la muestra analizada. En consecuencia, el mayor margen de mejora se centra en controlar y minimizar las emisiones no canalizadas.

### 6.3.7.3. Análisis de planes de descarbonización

Durante las visitas se han revisado los planes de descarbonización para evaluar su posible contribución a la reducción de precursores de O<sub>3</sub>, sobre todo de NOx que es un contaminante asociado fundamentalmente a procesos de combustión. De este análisis, si se excluye al sector de generación eléctrica que se ha comentado en el análisis sectorial, cabe destacar los siguientes aspectos:

- **Planes de descarbonización poco definidos en los sectores industriales.** En las empresas visitadas, a pesar del sesgo introducido al priorizar las empresas de gran tamaño, se ha observado que, en general, apenas existen planes estratégicos de descarbonización a medio plazo definidos y concretos, debido a que en la actualidad existe bastante incertidumbre sobre las mejores tecnologías a aplicar en cada sector industrial.
- **Planes basados en tecnologías incrementales.** La adopción de biocombustibles y la aplicación de principios de economía circular en cuanto a la utilización de materias primas o disolventes recuperados son las tecnologías declaradas con mayor implantación. No obstante, aunque puede haber casos singulares, el margen de mejora global en el sector industrial con estas tecnologías de mejora incremental es ciertamente modesto.
- **Planes basados en tecnologías disruptivas.** La penetración de la electrificación total de procesos de combustión de baja temperatura (< 500°C) o la electrificación parcial de determinados procesos de alta temperatura con producciones moderadas, así como la adopción de hidrógeno verde en el sector del refino como sustituto del hidrógeno gris, tecnología madura en este sector a diferencia del resto de sectores, puede ayudar a disminuir la emisión de precursores de O<sub>3</sub>. No obstante, en general, existe mucha incertidumbre sobre las tecnologías a adoptar en los diferentes sectores industriales, por su grado de madurez técnica, coste y disponibilidad a nivel industrial, por lo que los cambios serán previsiblemente muy progresivos, y pueden ser desiguales en los diferentes sectores, en función de los procesos de madurez de las tecnologías.
- **Efecto de la descarbonización sobre las emisiones de COV.** Por su parte, los COVs vinculados a procesos industriales que emplean materias primas específicas, como disolventes, no se encuentran relacionados con el uso de combustibles fósiles por lo que el impacto de la descarbonización se considera que no tendrá un efecto muy significativo en la reducción de emisiones de COV. Por contra, la incorporación de biocombustibles en los procesos industriales puede generar un ligero aumento de este tipo de emisiones, si no se implementan las medidas preventivas y correctivas requeridas en cada caso.



# 7. Modelización del efecto en el ozono de escenarios con el conocimiento y los inventarios actuales

En este capítulo se presentan los trabajos de modelización numérica realizados con el objeto de avanzar en el conocimiento de los procesos que controlan la formación del  $O_3$  en España y a la vez cuantificar el impacto de escenarios de reducción de emisiones de sus precursores sobre los niveles de este contaminante. Para este estudio se han planteado tres objetivos específicos: (I) estimar la contribución nacional y transfronteriza a los niveles de concentración de  $O_3$  en la España peninsular, distinguiendo dentro de la transfronteriza las contribuciones hemisférica, europea y marítima (ésta última refiriéndose a emisiones del transporte marítimo); (II) avanzar en la caracterización de la incertidumbre de las emisiones antropogénicas de COVs; y (III) cuantificar los cambios en las concentraciones de  $O_3$  bajo distintos escenarios de reducción de emisiones antropogénicas de sus precursores en la España peninsular.

El trabajo se ha centrado en obtener un mejor conocimiento tanto de la contribución de las actividades como de los procesos fisicoquímicos que determinan los niveles de  $O_3$  en las diferentes cuencas de la España peninsular, y disponer de una herramienta que permita valorar de forma cuantitativa el margen de actuación para reducir las concentraciones de  $O_3$  tanto a nivel nacional como europeo.

La metodología, los resultados y las conclusiones y recomendaciones se exponen en detalle en el **INFORME ANEXO A.5** que se adjunta a este documento. A continuación, se presenta una síntesis de este.

## 7.1. Metodología y escenarios

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

- El modelo de emisiones *High-Selective Resolution Modelling Emission System* versión 3 (HERMESv3) desarrollado en el BSC para el procesado de las emisiones antropogénicas y la generación de los escenarios de emisiones. HERMESv3 se complementa con el modelo de emisiones biogénicas MEGAN que proporciona los flujos de emisión de la vegetación. Estos datos de emisiones son empleados por modelos de calidad del aire que simulan la dinámica del  $O_3$  troposférico en el dominio de estudio (la Península Ibérica e Islas Baleares) y cuantifican los impactos de los distintos escenarios de emisiones. Para asegurar una mayor robustez de los resultados de modelización con escenarios de reducción de emisiones, se ha optado por trabajar con dos modelos de calidad del aire.
- Los sistemas empleados son por una parte el sistema de modelos WRF-CMAQ (WRF para la meteorología y CMAQ para la química atmosférica) y por otra el modelo acoplado MONARCH. Ambos sistemas son notablemente distintos en diseño (p. ej., meteorología distinta, acoplamiento meteorología-química *offline* u *online*, esquemas químicos de distinta complejidad) y su uso conjunto permite obtener una medida de la incertidumbre en la respuesta del  $O_3$  a los distintos escenarios de reducción de emisiones. En otras palabras, cuanto mayor es la discrepancia entre modelos, menor grado de confianza se otorga a los resultados obtenidos. Durante la primera fase de ejecución de los trabajos, se realizaron análisis preliminares de cuatro de los escenarios analizados comparando los resultados de los dos modelos de calidad del aire WRF-CMAQ y MONARCH a alta resolución espacial para el mes de julio de 2019. Las respuestas simuladas por

ambos sistemas fueron consistentes, respaldando la robustez de los resultados y conclusiones derivadas. Con el objeto de extender el estudio a todo un ciclo anual y analizar un número más elevado de escenarios, en el análisis final, se ha adoptado únicamente un solo modelo, el sistema MONARCH, configurado a una resolución ligeramente menor para optimizar el coste computacional sin perder precisión en los resultados. Por otra parte, el estudio de las contribuciones se ha realizado únicamente con el sistema WRF-CMAQ dado que este incluye el módulo ISAM que permite especificar fuentes o regiones de origen de los precursores del O<sub>3</sub> y distinguir sus contribuciones respectivas a las concentraciones de O<sub>3</sub> en cada celda del modelo.

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

- Estudio de la contribución nacional y transfronteriza al **O<sub>3</sub> en la España peninsular. Se ha simulado un dominio europeo etiquetando separadamente los precursores y el O<sub>3</sub> originados** (I) en cada país de la Unión Europea del dominio; (II) en el mar por emisiones del transporte marítimo; (III) en el conjunto de países que no forman parte de la Unión Europea pero sí del dominio de simulación; y (IV) fuera del dominio de simulación y que representan el resto de las contribuciones hemisféricas. Las simulaciones abarcan tres años (2015-2017) durante el periodo de mayor interés para la formación fotoquímica del O<sub>3</sub> (junio-agosto).
- **Ánalysis de impacto de escenarios de reducción de emisiones antropogénicas previstos por MITERD y de escenarios específicos adicionales en los niveles de O<sub>3</sub> de la España peninsular. Estos, incluyen los siguientes escenarios:**
  - Como punto de partida, se ha desarrollado un **Escenario Base (EB)** de emisiones que caracteriza las emisiones antropogénicas en España para el año 2019 partiendo de las emisiones reportadas por el *Sistema Español de Inventario de Emisiones* proporcionadas por el MITERD. Esta fuente de información ha sido combinada con el inventario de detalle disponible en el modelo HERMESv3 (módulo *bottom-up*) con el objeto de generar datos de emisión geo-referenciados, desagregados espacial y temporalmente, y especiados para su uso en un modelo de calidad del aire.
  - En complemento, se han desarrollado **pruebas de sensibilidad sobre este escenario base, cambiando las concentraciones de fondo de CH<sub>4</sub>, las emisiones de NO por los suelos, y las emisiones antropogénicas de NOx** considerando el valor superior de su rango de incertidumbre, con el fin de entender mejor la influencia de estos distintos factores en la producción de O<sub>3</sub> en España.
  - A partir del EB, se ha diseñado un **Escenario Planificado (EP) que considera los cambios en las emisiones previstos en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) y en el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) para 2030**. Por falta de información geo-referenciada, los cambios planificados respecto al uso de biomasa para producción eléctrica no se han podido tener en cuenta en el EP.
  - Para analizar medidas que van más allá de las planificadas o los potenciales incumplimientos de medidas planificadas, se han preparado **10 Escenarios Específicos (EEs)** que parten del EP y combinan uno o varios de los siguientes cambios adicionales: (I) **reducción 50 % menor de las emisiones de tráfico rodado prevista en el EP** (es decir que solo se cumpla una reducción de estas emisiones de -30 % en lugar del -60 % planeado en los PNIEC y PNCAA); (II) **reducción adicional de 25 o 75 % en emisiones industriales** en los sectores del refino y la fabricación de productos minerales no metálicos excepto cementeras; (III) **reducción adicional de 25 o 75 % en emisiones por uso de solventes**; (IV) **reducción adicional de -25 % de emisiones de tráfico aéreo**; (V) **reducción adicional de -20 o -60 % de emisiones marítimas**. Adicionalmente, para entender mejor el impacto de los distintos tipos de emisiones, se han simulado **4 Escenarios eXtremos (EXs), excluyendo (I) las emisiones antropogénicas de NOx, (II) las emisiones antropogénicas de COVs, (III) todas las emisiones antropogénicas y (IV) todas las emisiones biogénicas**.

Un análisis preliminar a alta resolución con los dos modelos de calidad del aire WRF-CMAQ y MONARCH durante un mes y solo con cuatro de estos escenarios permitió mostrar la buena consistencia de las respuestas simuladas por MONARCH respecto a WRF-CMAQ, dando más robustez a los resultados. En el análisis final, consideramos una resolución ligeramente más baja y únicamente el modelo MONARCH, pero simulando todos los escenarios durante todo el año 2019. Como paso preliminar, se ha evaluado MONARCH con observaciones de superficie ( $O_3$  y  $NO_2$ ) y de columnas troposféricas por satélite TROPOMI (TrC- $NO_2$  y TrC-HCHO), mostrando capacidades razonablemente buenas para simular el  $O_3$  y sus principales precursores sobre la España peninsular.

## 7.2. Principales resultados y conclusiones

En estos trabajos orientados a la elaboración de recomendaciones científicas para el nuevo Plan Nacional de Ozono se han obtenido una serie de **resultados y conclusiones generales** derivadas de los trabajos de modelización, que se resumen a continuación.

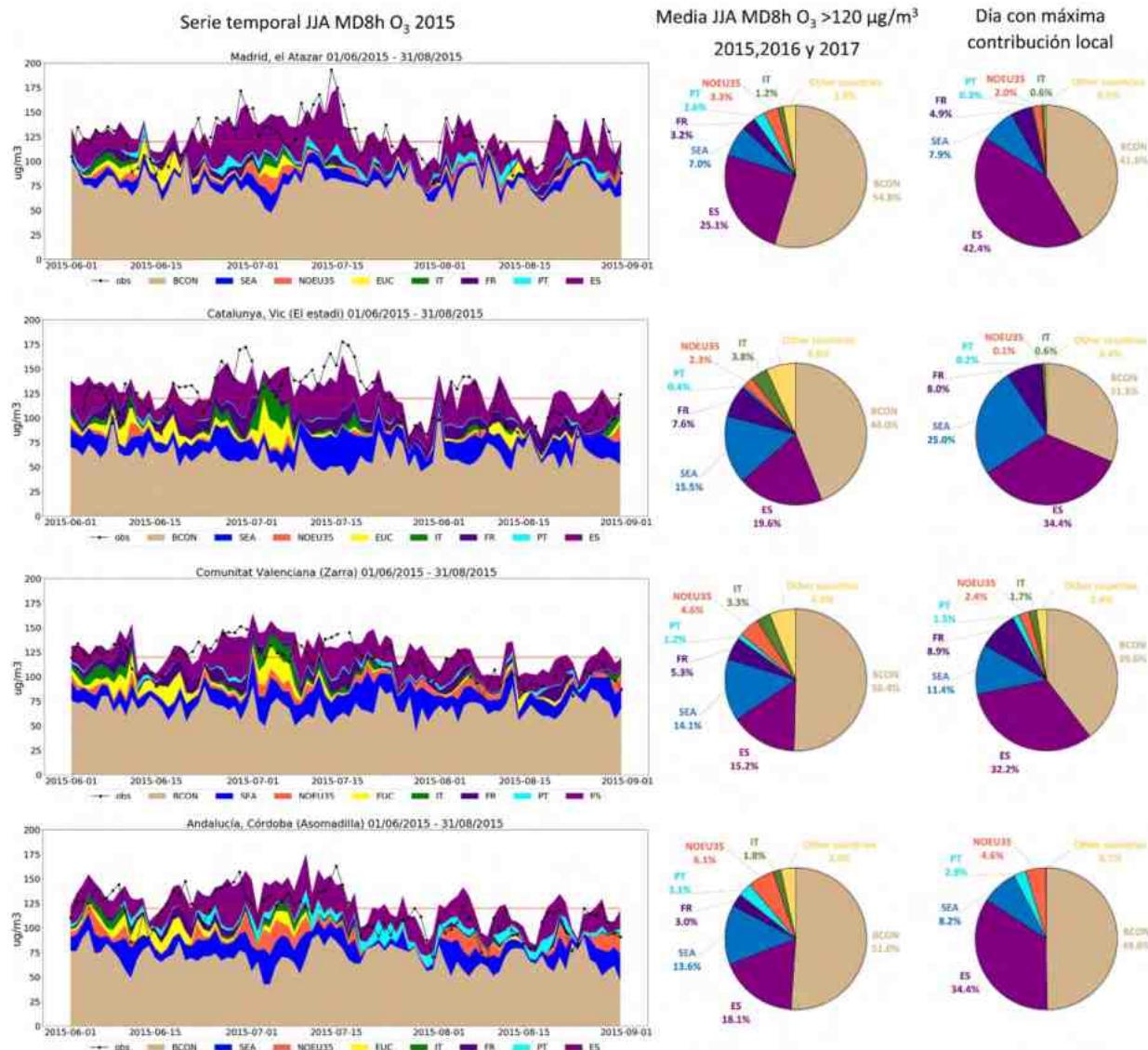
### 7.2.1. Estudio de contribución de fuentes

#### 7.2.1.1. Contribuciones nacionales ozono en episodios agudos de contaminación entre junio y agosto de 2015-2017

- Las contribuciones nacionales a los niveles de  $O_3$  son más altas durante los episodios de alta contaminación. Aunque la contribución transfronteriza representa una fracción significativa, el margen de reducción de  $O_3$  con medidas a nivel nacional es amplio.
- En estaciones problemáticas como el Atazar (Madrid), Vic (Cataluña), Córdoba (Andalucía) y Zarza (Valencia) la contribución nacional representa un 25 %, 20 %, 18 % y 15 % en promedio durante los episodios con niveles de  $O_3$  por encima de los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivamente (Figura 7.1).
- La contribución nacional en estas mismas estaciones a los niveles de  $O_3$  MDA8 puede llegar hasta un 42 % en días concretos (Figura 7.1).

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

- Al igual que en el resto de los países europeos, los niveles MDA8 medios de  $O_3$  en España de junio a agosto están afectados por una elevada contribución transfronteriza, aunque el margen de reducción de  $O_3$  con medidas a nivel nacional es amplio (Figuras 7.1 y 7.2).
- Los países europeos vecinos de España contribuyen en un 8,2 % al  $O_3$  MDA8 promedio. Concretamente, las emisiones de Francia, Portugal e Italia aportan 4,1 %, 2,7 % y 1,4 % del  $O_3$  MDA8 en España (Figura 7.2).
- Por otra parte, las emisiones marítimas representan la tercera contribución más importante al  $O_3$  en España (10,7 % en promedio), especialmente en el Sur y Levante peninsular, donde las contribuciones pueden llegar al 20 % (Figura 7.2).

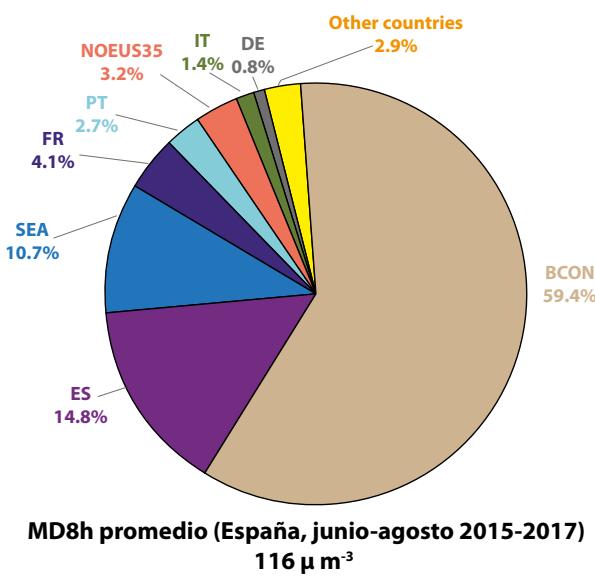


**Figura 7.1.** Contribuciones al  $O_3$  MDA8 entre junio y agosto 2015 para estaciones específicas de Madrid, Cataluña, Comunidad Valenciana y Andalucía, mostrando un incremento marcado de la contribución local en episodios agudos. En color las contribuciones ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; IT, Italia, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental. Las contribuciones ES pueden incrementar marcadamente si se evalúan para los episodios agudos de  $O_3$ .

- La contribución relativa de los niveles de  $O_3$  hemisférico (niveles de fondo) representan en promedio un 60 % del  $O_3$  MDA8 en España, aunque ésta disminuye durante los episodios agudos de contaminación (Figuras 7.1 y 7.2).
- Las emisiones estatales contribuyen en un 15 % al  $O_3$  MDA8 promedio entre junio y agosto en todo el territorio, aunque esta contribución varía en función del lugar y la situación meteorológica (Tabla 7.1 y Figura 7.1). Así tal como se ha expuesto en el apartado anterior en zonas afectadas por precursores emitidos desde los grandes focos urbanos y durante episodios con fuerte producción fotoquímica local de  $O_3$ , la contribución nacional puede llegar hasta un 40-50 % del  $O_3$  MDA8 (p. ej. en estaciones de Castilla-La Mancha y Comunidad de Madrid).

**Tabla 7.1.** Contribución de fuentes de diversos orígenes entre junio y agosto de 2015-2017 al  $O_3$  MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) por comunidad autónoma. ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; EUC, Europa Central, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental.

Comunidad autónoma	ES (%)	PT (%)	FR (%)	EUC (%)	NOEU35 (%)	SEA (%)	BCON (%)	Total $O_3$ (MD8h) ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
Andalucía	13.7	13.6	3.0	5.1.	5.7	13.7	55.1	125.8
Aragón	16.4	0.9	5.4	6.4	2.5	9.8	58.5	114.5
Asturias	14.0	1.2	4.9	3.6	0.9	11.9	63.4	101.6
Cantabria	15.1	1.0	6.5	4.1	1.1	10.8	61.4	104.0
Castilla-La Mancha	15.8	2.3	3.4	5.0	3.6	9.2	60.7	119.4
Castilla y León	15.3	3.2	3.2	2.1	7.2	65.8	109.5	
Catalunya	14.3	0.5	8.0	8.8	2.3	13.4	52.7	117.2
Extremadura	13.5	7.8	1.9	3.0	3.2	8.9	61.7	114.8
Galicia	13.6	2.5	3.1	3.0	0.8	11.8	65.3	98.7
Illes Balears	7.6	0.5	9.8	13.0	3.7	17.9	147.5	123.5
La Rioja	18.2	1.1	5.7	4.5	1.7	8.0	60.6	107.9
Madrid	19.7	2.6	2.7	3.7	2.8	6.9	61.6	120.5
Murcia	13.6	1.2	5.3	8.0	4.8	15.7	51.3	124.8
Navarra	14.5	0.7	8.4	6.4	1.6	9.3	59.0	105.3
País Vasco	15.2	0.7	8.4	5.5	1.2	10.0	59.0	100.9
València	14.5	0.8	6.1	8.5	3.6	16.0	50.4	124.0



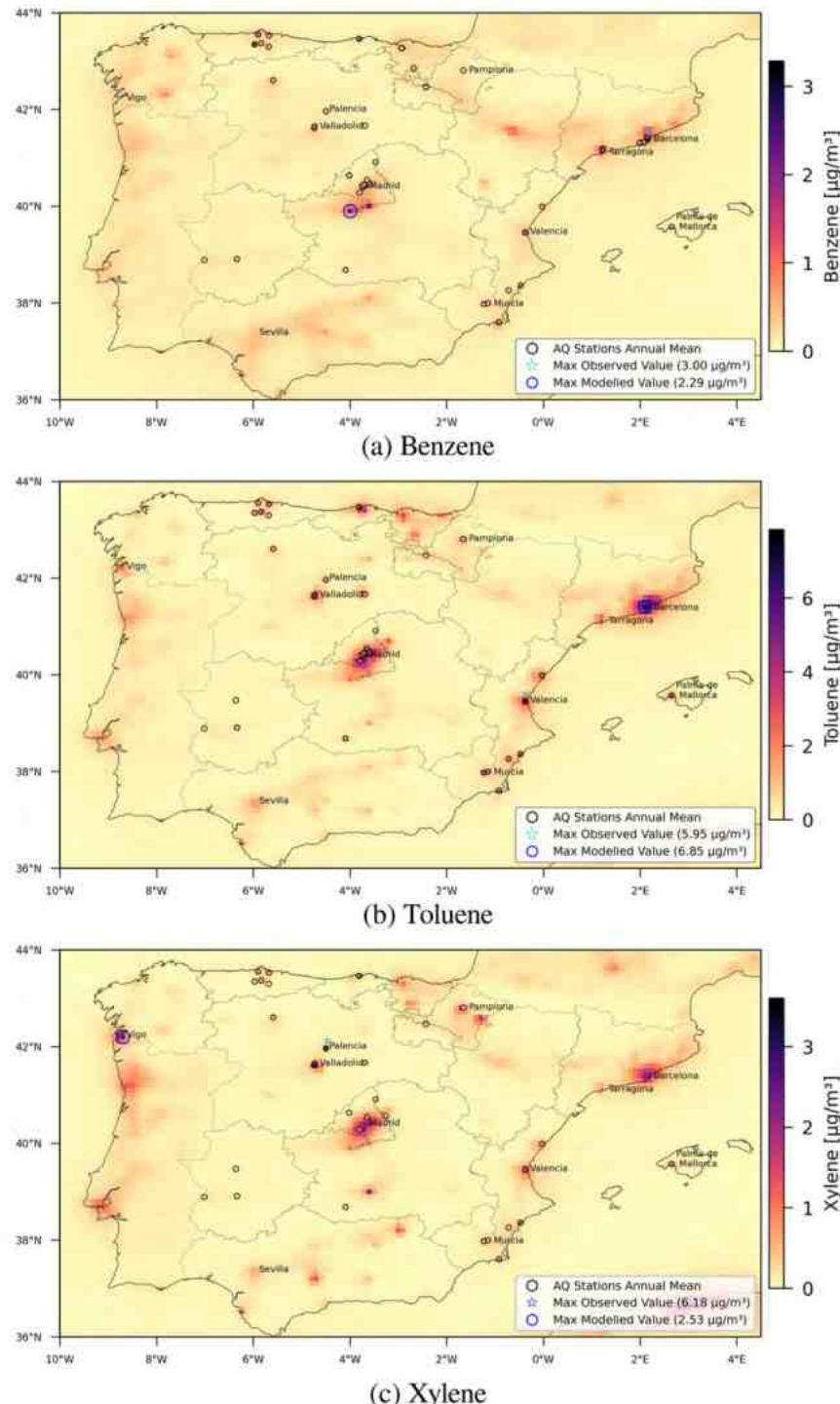
**Figura 7.2.** Contribuciones al  $O_3$  MDA8 medio entre junio y agosto en España para promedio del período de junio a agosto del 2015, 2016 y 2017. En color las contribuciones ES, España; PT, Portugal; FR, Francia; IT, Italia; DE, Alemania, NOEU35, procedente de Europa no EU-35; SEA, Marítimo; BCON, Fondo continental. Las contribuciones ES pueden incrementar marcadamente si se evalúan para los episodios agudos de  $O_3$  (ver Figura 7.1, como ejemplo).

## 7.2.2. Evaluación de las emisiones antropogénicas de COVs

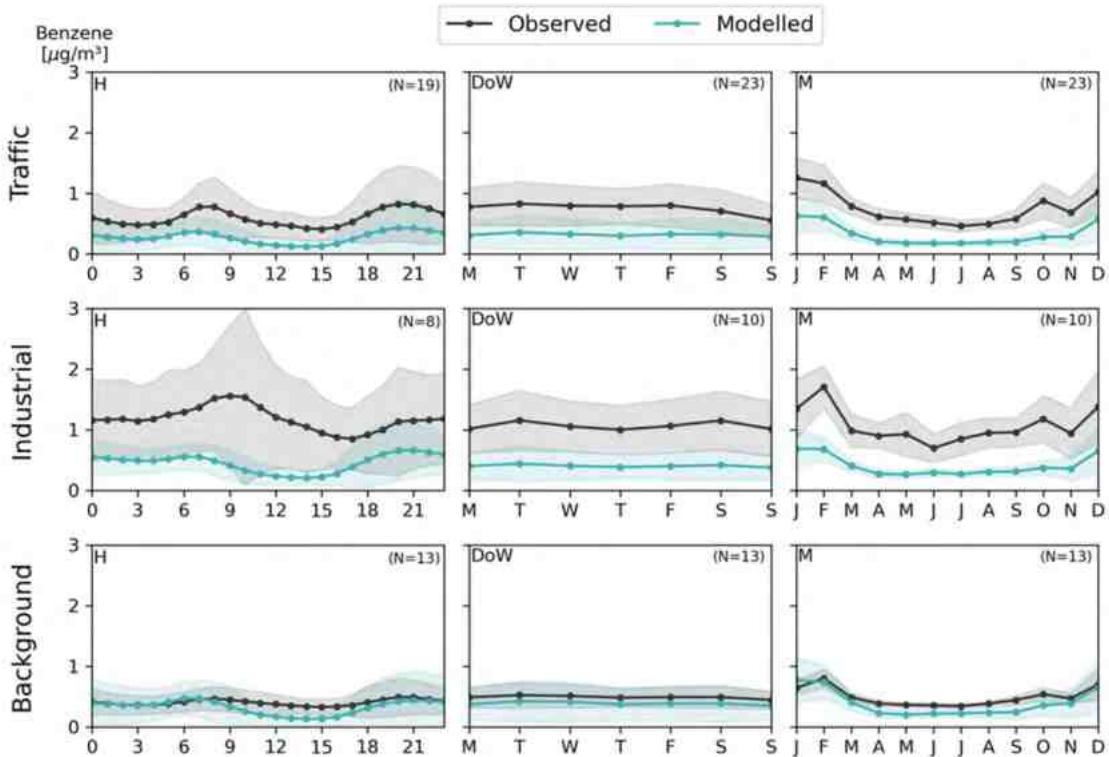
Este estudio ha permitido realizar una evaluación exhaustiva del desempeño del modelo MONARCH en la simulación de las concentraciones de benceno, tolueno y xileno (BTX) en España, así como identificar las principales incertidumbres asociadas a sus emisiones antropogénicas. La metodología y resultados se detallan en Oliveira et al. (2024). A continuación, se resumen las conclusiones principales en cuanto a la evaluación del modelo y de sus principales incertidumbres:

- El modelo MONARCH ha demostrado ser capaz de reproducir, en términos generales, los niveles absolutos y las distribuciones espaciotemporales de BTX observadas en España. Sin embargo, se han identificado discrepancias significativas en estaciones ubicadas en entornos industriales y urbanos de tráfico, particularmente para el benceno (figuras 7.3 y 7.4).
- Las principales fuentes de incertidumbre se asocian a:

- Subestimaciones en estaciones próximas a hornos de coque y refinerías, donde las emisiones fugitivas y las discrepancias entre inventarios (LPS y PRTR-España) juegan un papel relevante.
- Discrepancias en las emisiones de tolueno y xileno vinculadas a actividades industriales específicas, como la aplicación de pinturas y el uso de solventes.
- Subestimaciones en ambientes urbanos relacionadas con la representación de las emisiones de motocicletas y ciclomotores, así como las derivadas de arranques en frío de vehículos durante los meses de invierno.



**Figura 7.3.** Promedio anual de las concentraciones modeladas ( $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ ) y observadas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) para 2019 de (a) benceno, (b) tolueno y (c) xileno. Los círculos negros representan las ubicaciones de las estaciones de calidad del aire, mientras que los colores representan los valores promedio anuales observados. La estrella indica la estación con el valor observado más alto, y el círculo azul marca el valor modelado máximo. Reproducido de Oliveira et al. (2024).



**Figura 7.4.** Observados (línea negra) y modelados (línea azul) ciclos horarios (H), semanales (día de la semana, DoW) y mensuales (M) de benceno ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) según la clasificación de estaciones. La región sombreada corresponde a la variabilidad de la desviación estándar. Reproducido de Oliveira et al. (2024).

### 7.2.3. Simulación de los escenarios de emisión

Las Tablas 7.2 y 7.3 muestran los resultados de la distribución de las diferencias de  $\text{O}_3$  MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en España entre los escenarios EB, EP y EEs (la primera) y entre los escenarios extremos y el EB (última), en ambos casos para distintos períodos de tiempo en 2019, a escala diaria y en promedio sobre el periodo.

La Figura 7.5 muestra las concentraciones de  $\text{O}_3$  MDA8 simuladas por MONARCH en el EB y diferencias medias entre por un lado los distintos escenarios específicos y extremos y por otro lado el EB o EP, en promedio durante el periodo junio-agosto 2019.

#### 7.2.3.1. Simulación de la implementación de medidas en el Escenario Planificado (EP)

- La implementación de las medidas en el escenario planificado (EP) alcanza una disminución de los niveles de  $\text{O}_3$  MDA8 de  $-4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en promedio sobre todo el territorio durante el verano ( $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante abril-septiembre).
- En las celdas del modelo donde se encuentran las estaciones de calidad del aire, asumiendo que los modelos predicen correctamente los cambios relativos de  $\text{O}_3$ , se logra una reducción del número de superaciones del umbral horario de información (episodios extremos) de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (nueva Directiva 2024/2881) de  $-65 \%$ .
- La reducción de superaciones del valor objetivo de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para el  $\text{O}_3$  MDA8 es del  $-38 \%$  en esas mismas celdas para el año 2019 (información indicativa del valor objetivo de la nueva Directiva 2024/2881).
- Las cuencas con reducciones más importantes de  $\text{O}_3$  MDA8 son la Comunidad de Madrid, el norte de Cataluña, la Comunidad Valenciana, Murcia, Galicia y Andalucía.

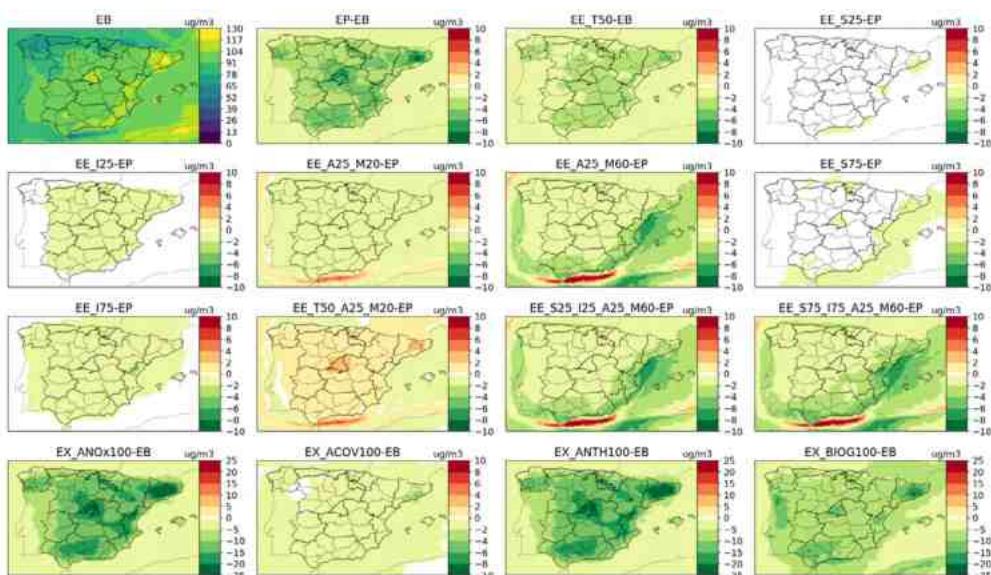
**Tabla 7.2.** Distribución de las diferencias de  $O_3$  MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en España entre los escenarios EB, EP y EEs, para distintos períodos de tiempo en 2019, a escala diaria (columnas 2-4) y en promedio sobre el periodo (columnas 5-7).

Escenario (periodo)	$O_3$ (MDA8)			$\overline{O_3}$ (MDA8)		
	promedio	min/p1/p5	p95/p99/max	promedio	min/p1/p5	p95/p99/max
<b>EP vs EB</b>						
(anual)	-1	-31/-9/-6	+1/+3/+20	-1	-2/-2/-2	-0/+1/+4
(abr-sep)	-3	-31/-10/-7	+0/+1/+20	-3	-5/-5/-4	-1/-0/+3
(jun-ago)	-4	-31/-11/-8	-0/+1/+20	-4	-9/-7/-5	-2/-1/+2
(jul)	-4	-25/-13/-9	-0/+1/+20	-4	-11/-9/-6	-2/-1/+3
<b>EE-T50 vs EB</b>						
(anual)	-1	-16/-5/-3	+1/+2/+12	-1	-1/-1/-1	-0/+1/+2
(abr-sep)	-2	-16/-6/-4	+0/+1/+10	-2	-3/-2/-2	-1/-0/+2
(jun-ago)	-2	-16/-6/-5	-0/+1/+10	-2	-5/-4/-3	-1/-0/+1
(jul)	-2	-14/-7/-5	-0/+1/+10	-2	-6/-5/-4	-1/-0/+2
<b>EE-125 vs EP</b>						
(anual)	-0	-8/-1/-0	+0/+0/+4	-0	-0/-0/-0	-0/+0/+1
(abr-sep)	-0	-4/-1/-0	+0/+0/+3	-0	-1/-0/-0	-0/-0/+0
(jun-ago)	-0	-4/-1/-1	-0/+0/+3	-0	-1/-1/-0	-0/-0/+0
(jul)	-0	-4/-1/-1	-0/+0/+3	-0	-2/-1/-0	-0/-0/+1
<b>EE-175 vs EP</b>						
(anual)	-0	-12/-2/-1	+0/+1/+11	-0	-1/-1/-0	-0/+0/+1
(abr-sep)	-0	-12/-2/-1	+0/+0/+8	-0	-3/-1/-1	-0/-0/+1
(jun-ago)	-1	-12/-3/-1	-0/+0/+7	-1	-4/-2/-1	-0/-0/+1
(jul)	-1	-11/-3/-2	-0/+0/+7	-1	-5/-2/-1	-0/-0/+1
<b>EE-S25 vs EP</b>						
(anual)	-0	-4/-0/-0	+0/+0/+0	-0	-0/-0/-0	-0/-0/-0
(abr-sep)	-0	-4/-0/-0	+0/+0/+0	-0	-0/-0/-0	+0/+0/+0
(jun-ago)	-0	-4/-0/-0	+0/+0/+0	-0	-0/-0/-0	+0/+0/+0
(jul)	-0	-4/-0/-0	+0/+0/+0	-0	-0/-0/-0	+0/+0/+0
<b>EE S75 vs EP</b>						
(anual)	-0	-12/-1/-0	+0/+0/+0	-0	-1/-1/-0	-0/-0/-0
(abr-sep)	-0	-12/-1/-0	+0/+0/+0	-0	-1/-1/-0	-0/+0/+0
(jun-ago)	-0	-12/-1/-0	+0/+0/+0	-0	-1/-1/-0	+0/+0/+0
(jul)	-0	-12/-1/-0	+0/+0/+0	-0	-2/-1/-0	+0/+0/+0
<b>EE A25-M20 vs EP</b>						
(anual)	-0	-9/-2/-1	+0/+1/+13	-0	-1/-0/-0	-0/+0/+3
(abr-sep)	-0	-9/-2/-1	-0/+0/+13	-0	-1/-1/-1	-0/-0/+4
(jun-ago)	-1	-9/-3/-2	-0/+0/+13	-1	-2/-1/-1	-0/-0/+4
(jul)	-1	-7/-3/-2	-0/+0/+13	-1	-2/-2/-1	-0/-0/+3
<b>EE A25 M60 vs EP</b>						
(anual)	-1	-29/-6/-3	+0/+2/+42	-1	-2/-2/-1	-0/+0/+11
(abr-sep)	-1	-29/-7/-4	-0/+0/+42	-1	-5/-4/-3	-0/-0/+11
(jun-ago)	-2	-29/-9/-5	-0/+0/+42	-2	-7/-5/-4	-1/-1/+12
(jul)	-2	-26/-9/-5	-0/+0/+38	-2	-8/-6/-4	-1/-1/+10
<b>EE-S25-I25-A25-M60 vs EP</b>						
(anual)	-1	-29/-6/-3	+0/+2/+42	-1	-2/-2/-1	-0/-0/+11
(abr-sep)	-1	-29/-8/-4	-0/+0/+42	-1	-5/-4/-3	-1/-0/+11
(jun-ago)	-2	-29/-9/-5	-0/+0/+42	-2	-7/-5/-4	-1/-1/+12
(jul)	-2	-26/-9/-6	-0/+0/+38	-2	-8/-6/-5	-1/-1/+10
<b>EE-S75-I75-A25-M60 vs EP</b>						
(anual)	-1	-30/-7/-4	+1/+2/+40	-1	-2/-2/-2	-0/-0/+10
(abr-sep)	-2	-30/-8/-5	-0/+1/+40	-2	-5/-4/-3	-1/-1/+11
(jun-ago)	-2	-30/-10/-6	-0/+0/+40	-2	-7/-6/-5	-1/-1/+11
(jul)	-2	-27/-10/-7	-0/+0/+37	-2	-9/-7/-5	-1/-1/+10
<b>EE-T50-A25-M20 vs EP</b>						
(anual)	+0	-9/-1/-0	+2/+4/+14	+0	-2/-0/-0	+1/+1/+3
(abr-sep)	+1	-8/-1/-0	+3/+4/+14	+1	-1/-0/-0	+1/+2/+4
(jun-ago)	+1	-8/-1/-0	+3/+5/+13	+1	-1/-1/-0	+2/+3/+4
(jul)	+1	-8/-2/-0	+3/+5/+13	+1	-2/-1/-0	+2/+4/+4

**Tabla 7.3.** Distribución de las diferencias de  $O_3$  MDA8 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en España entre los escenarios extremos y el EB, para distintos períodos de tiempo en 2019, a escala diaria (columnas 2-4) y en promedio sobre el periodo (columnas 5-7).

Escenario (periodo)	promedio	$O_3$ (MDA8)		promedio	$\overline{O_3}$ (MDA8)	
		min/p1/p5	p95/p99/max		min/p1/p5	p95/p99/max
<b>EX-ANOX100 vs EB</b>						
(anual)	-5	-96/-31/-21	+2/+6/+46	-5	-10/-8/-7	-1/+0/+10
(abr-sep)	-9	-96/-35/-26	+0/+2/+22	-9	-20/-16/-14	-3/+0/+2
(jun-ago)	-13	-96/-39/-29	+0/+1/+17	-13	-31/-25/-19	-5/+0/+0
(jul)	-14	-85/-42/-31	+0/+1/+17	-14	-37/-29/-22	-5/+0/+0
<b>EX-ACOV100 vs EB</b>						
(anual)	-0	-21/-4/-2	+0/+0/+1	-0	-3/-2/-1	-0/+0/+0
(abr-sep)	-0	-21/-3/-1	+0/+0/+0	-0	-4/-2/-1	-0/+0/+0
(jun-ago)	-0	-19/-3/-1	+0/+0/+0	-0	-5/-2/-1	-0/+0/+0
(jul)	-0	-19/-3/-1	+0/+0/+0	-0	-5/-2/-1	-0/+0/+0
<b>EX_ANTHIOO vs EB</b>						
(anual)	-5	-98/-31/-21	+2/+6/+39	-5	-10/-8/-7	-0/+0/+9
(abr-sep)	-9	-98/-35/-26	+0/+2/+22	-9	-20/-16/-14	-3/+0/+1
(jun-ago)	-13	-98/-39/-29	+0/+2/+18	-13	-31/-25/-19	-5/+0/+0
(jul)	-14	-86/-42/-31	+0/+2/+17	-14	-37/-29/-22	-5/+0/+0
<b>EX-BIOGIOO vs EB</b>						
(anual)	-3	-77/-21/-13	+0/+0/+2	-3	-8/-6/-5	-2/+0/+0
(abr-sep)	-5	-77/-24/-17	+0/+0/+2	-5	-13/-11/-9	-3/+0/+0
(jun-ago)	-8	-77/-27/-19	-0/+0/+2	-8	-21/-16/-12	-4/+0/+0
(jul)	-9	-60/-30/-22	-0/-0/+2	-9	-26/-19/-15	-4/+0/+0

- La disminución de emisiones resulta en una menor titración del  $O_3$  en todas las ciudades, con efectos más visibles durante el pico de tráfico de la mañana. Sin embargo, se identifica durante el resto del día una respuesta diferenciada entre las ciudades costeras y las del interior. En las ciudades del interior, la menor destrucción de  $O_3$  está más compensada por una menor producción local durante la tarde, resultando en bajadas notables del  $O_3$  MDA8. En cambio, en las ciudades costeras, que se ven influenciadas por masas de aire marítimas menos impactadas por el cambio en emisiones, la menor producción apenas compensa el aumento del  $O_3$  por la reducción de la titración, resultando en reducciones menores de  $O_3$  MDA8, e incluso en aumentos en el caso de Barcelona.
- El tráfico rodado es el sector clave en la reducción generalizada del  $O_3$  en España con el EP.
- La reducción del  $O_3$  MDA8 promedio en julio en este escenario puede llegar hasta  $-11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en algunas zonas al norte de la Comunidad de Madrid, debido principalmente a la fuerte bajada de las emisiones de tráfico contempladas (-60 %). Por ello, es necesario poner en marcha todos los instrumentos normativos adecuados para asegurar que se pueden cumplir los objetivos de reducción contemplados en el PNIEC y PNCCA.
- La reducción de las emisiones de tráfico implica un incremento notable del  $O_3$  MDA8 en Barcelona y algunas otras ciudades costeras debido al rol clave de la titración combinado con la influencia de las masas de aire marítimas y las condiciones de ventilación específicas.



**Figura 7.5.** Concentraciones de  $O_3$  MDA8 simuladas por MONARCH en el Escenario Base (EB, primer panel) y diferencias medias entre por un lado los distintos escenarios específicos y extremos y por otro lado el EB o el Escenario Panificado (EP) (otros paneles), en promedio durante el periodo junio-agosto ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Por claridad, los cambios inferiores a  $\pm 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  aparecen en blanco.

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

La Figura 7.6 muestra un resumen de los impactos esperados de los distintos escenarios de emisión sobre el número de superaciones del umbral  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8 y  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en máximo horario diario, observados en 2019 en España. Las Figuras 7.7 y 7.8 muestran el impacto para las diferentes CCAA para estas dos métricas.

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

- El primero, EE\_T50, es considerar que las reducciones de emisiones de NOx del tráfico proyectadas por el PNIEC y PNCCA (-60 %) no se alcanzara, y estas se redujeran a la mitad de lo proyectado (-30 %). La modelización muestra que ello supondría alcanzar solo el 50-60 % de las reducciones de  $\text{O}_3$  obtenidas con el EP (objetivo de reducción de emisiones de tráfico del PNIEC y PNCCA alcanzado).
- Después del tráfico rodado, el tráfico marítimo aparece como otro sector clave para la reducción del  $\text{O}_3$ , principalmente en zonas costeras.
- Este sector contribuye notablemente en la producción de  $\text{O}_3$  en España, sobre todo en las zonas costeras mediterráneas (hasta centenares de kilómetros tierra adentro) donde se concentra una gran parte de la población.
- Añadido a las medidas del EP, una reducción de -20 % en las emisiones marítimas, en línea con el impacto esperado por una potencial designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones para prevenir, reducir y controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (zona NECA), permitirían rebajar sustancialmente el  $\text{O}_3$  MDA8, de  $-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en julio en promedio sobre España (hasta  $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en zonas costeras específicas del levante). Localmente en días concretos, la mejora podría alcanzar los  $-9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Una reducción más ambiciosa de estas emisiones de tráfico marítimo de hasta -60 % (en lugar de -20 %) permitiría alcanzar una bajada del  $\text{O}_3$  MDA8 de  $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en julio en promedio sobre España (hasta  $-7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en zonas costeras específicas del levante).
- El  $\text{O}_3$  responde de manera más limitada y localizada bajo los demás escenarios específicos de emisiones analizados, que incluyen reducciones en el uso de solventes, en las industrias de refino e industria mineral no metálica (excepto cementeras), y en la aviación.
- Añadida a las medidas previstas en el EP, la reducción de -25 % en las emisiones de COVs por uso de solventes conlleva una reducción de los niveles de  $\text{O}_3$  muy limitada y localizada. El mayor beneficio es la ligera atenuación del incremento de  $\text{O}_3$  en el área metropolitana de Barcelona causado por el EP. Un impacto tan limitado de este sector no se esperaba y sugiere la necesidad de conducir estudios más detallados para entender hasta qué punto se puede deber a las incertidumbres relativas a las emisiones y reactividad de los COVs. La producción de  $\text{O}_3$  en España aparece mucho más sensible a las emisiones biogénicas de COVs (y a las emisiones antropogénicas de NOx).
- Frente al EP, la reducción adicional del -25 % en las emisiones de la industria de refino e industria mineral no metálica (excluyendo las cementeras) tiene un impacto limitado en los niveles de  $\text{O}_3$  MDA8, concentrado en zonas específicas como Comunidad Valenciana (Castellón)/Aragón, Castilla y León/País Vasco y Cataluña, donde se ubican estas industrias y/o a sotavento de estas. Una reducción más ambiciosa de estas emisiones, hasta -75 %, conlleva beneficios sustancialmente mejor (bajada del  $\text{O}_3$  MDA8 de  $-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en promedio durante el verano, y hasta  $-5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  localmente).
- Las reducciones de -25 % en las emisiones del sector de la aviación no tiene un impacto notable en los niveles de  $\text{O}_3$ . El  $\text{O}_3$  MDA8 prácticamente no varía en los alrededores de los principales aeropuertos de España (por ejemplo, Adolfo Suárez Madrid-Barajas).
- La respuesta de todas las medidas analizadas en la reducción de los niveles de  $\text{O}_3$  es más importante en los episodios con concentraciones más elevadas dado que éstas se dan típicamente cuando hay una mayor contribución estatal. En este sentido, las medidas a nivel estatal ayudan a reducir especialmente el  $\text{O}_3$  en los episodios dominados por formación fotoquímica.
- Aunque las reducciones alcanzadas en el EP y algunos escenarios específicos son muy relevantes, con una fuerte disminución del número de superaciones del umbral horario de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

para  $O_3$  máximo horario, nuestros resultados muestran que se está aún lejos del cumplimiento del valor objetivo y del objetivo a largo plazo marcados por la Directiva Europea 2008/50/CE y ahora por la nueva Directiva 2024/2881.



**Figura 7.6.** Impacto de los distintos escenarios de emisión sobre el número de superaciones del umbral  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8 (izquierda) y  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en máximo horario diario (derecha), observados en 2019 en España, aplicando el cambio relativo de concentraciones simulado por MONARCH. El número de excedencias observadas está indicado entre paréntesis abajo, mientras el cambio relativo y el número de excedencias obtenido para cada escenario está indicado en cada celda.

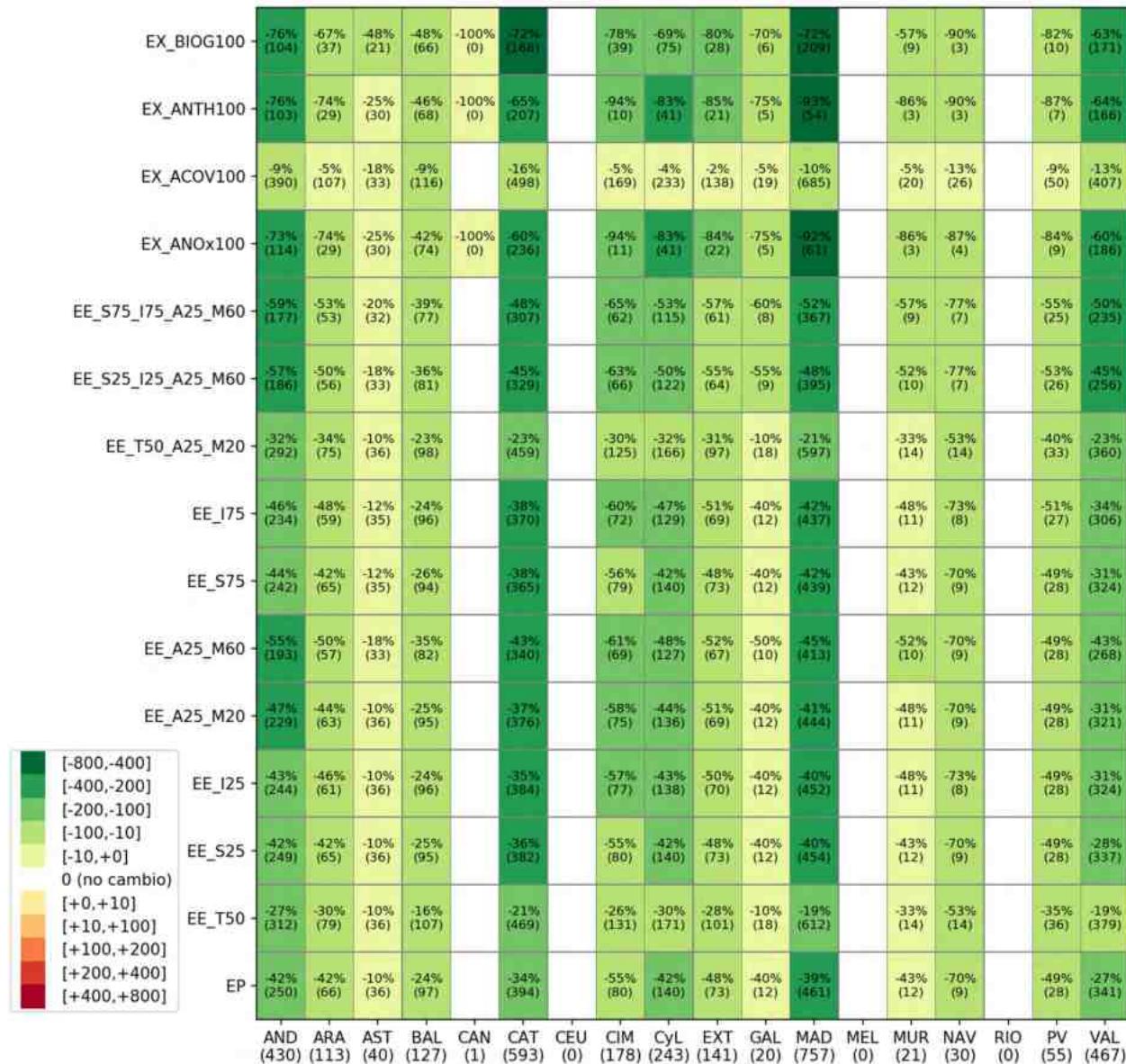


Figura 7.7. Impacto de los distintos escenarios sobre el número de superaciones del umbral 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  MDA8 observado en 2019 en España, aplicando el cambio relativo de concentraciones simulado por MONARCH. El número de superaciones observadas está indicado entre paréntesis abajo, mientras el cambio relativo y el número de superaciones obtenido para cada escenario está indicado en cada celda.



Figura 7.8. Impacto de los distintos escenarios sobre el número de superaciones del umbral  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  máximo horario diario observado en 2019 en España, aplicando el cambio relativo de concentraciones simulado por MONARCH. El número de superaciones observadas está indicado entre paréntesis abajo, mientras el cambio relativo y el número de superaciones obtenido para cada escenario está indicado en cada celda.

### 7.3. Recomendaciones

En base a las conclusiones del estudio sobre las emisiones antropogénicas de COVs, se derivan las recomendaciones siguientes:

- Recomendaciones para la mejora de las estimaciones de emisiones:
  - Es fundamental desarrollar métodos más precisos para estimar emisiones fugitivas en sectores industriales clave, como el de hornos de coque y refinerías, y asegurar una mayor consistencia entre los datos reportados en los diferentes inventarios.
  - En el ámbito del transporte rodado, se recomienda analizar con mayor detalle las emisiones asociadas a motocicletas y ciclomotores, considerando tanto los efectos de la resolución espacial del modelo como el impacto de las pendientes de las calles y las condiciones de arranque en frío.

- Para actividades industriales, se sugiere actualizar y refinar los perfiles de especiación y los factores de emisión, especialmente en sectores donde las actividades específicas contribuyen significativamente a las emisiones de BTX.
- Limitaciones en las mediciones y recomendaciones para su mejora:
  - La red de monitoreo de COVs en España presenta limitaciones relevantes en su cobertura espacial, particularmente en el sur y noroeste del territorio, así como en regiones urbanas clave como Barcelona (para tolueno y xileno).
  - Así mismo, una proporción significativa de estaciones disponibles fue descartada debido a una baja cobertura temporal de datos. Esto subraya la necesidad de priorizar la implementación de mediciones continuas y de alta calidad.
  - Se recomienda ampliar la red de estaciones de monitoreo de COVs y mejorar la representatividad geográfica y temporal de las mediciones, lo cual es crucial para respaldar una evaluación más integral de las emisiones y concentraciones de estos compuestos.

Finalmente, en base a las conclusiones del estudio de contribución de fuentes y de los trabajos de modelización de los escenarios de emisión, se derivan una serie de recomendaciones para la elaboración del Plan Nacional de Ozono que se resumen a continuación:

- Como media a las MDA8 de junio a agosto, los niveles de  $O_3$  en la España peninsular presentan una contribución transfronteriza importante, tanto de origen europeo como hemisférico. Se recomienda impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones que permitan disminuir los niveles de fondo de  $O_3$  dominados en gran parte por las actividades continentales (Asia, EE. UU., Europa) y el tráfico marítimo internacional. Impulsar la designación del Mar Mediterráneo como una zona de control de las emisiones NECA puede ayudar de forma muy relevante a reducir los niveles de  $O_3$  en el levante español.
- Los distintos países de la Unión Europea están diseñando e implantando planes de reducción de emisiones. Es recomendable realizar un estudio del impacto potencial de los distintos planes planificados por los países europeos (especialmente países vecinos de España) sobre el  $O_3$  en España para identificar sinergias y cuantificar mejor el alcance en las reducciones de  $O_3$  esperadas en un futuro.
- No obstante, para los episodios concretos que causan la superación del valor objetivo de MDA8 de protección a la salud, la contribución local/nacional es mayor que para las medias junio a agosto, sobre todo en las regiones de tipo R3 y R4 identificadas (Madrid, norte de Barcelona, Guadalquivir, interior de la Comunidad Valenciana, entre otras).
- Las mayores reducciones de  $O_3$  se han asociado a las medidas planificadas sobre el tráfico rodado. Es básico alcanzar las reducciones planificadas en este sector en el marco del PNIEC y PNCCA (reducción de las emisiones de tráfico del -60 %), para obtener así un impacto importante en los niveles de  $O_3$ . Se recomienda seguir impulsando la transición tecnológica en este sector y respaldar el despliegue de medidas para reducir la actividad del mismo (p. ej., implantación de zonas de bajas emisiones).
- En regiones caracterizadas por emisiones elevadas de NOx, específicamente en grandes ciudades y zonas industriales, la reducción de estas implica una disminución de la titración de  $O_3$  y por tanto puede darse un aumento en las concentraciones de  $O_3$  en función de su localización. Este aumento ocurre en ciudades costeras y es especialmente visible en Barcelona (con el EP). Se recomienda diseñar medidas adicionales para compensar este efecto.
- Para el sector del transporte marítimo, además de la implantación de NECAs, se recomienda también medidas de electrificación portuaria para reducir las emisiones de los motores de buques.
- En principio, medidas orientadas a la reducción de COVs podrían ser localmente un buen complemento para compensar el efecto de la menor titración en entornos donde el régimen químico está limitado por COVs, pero los resultados derivados del escenario de reducción de COVs apuntan a un impacto muy limitado. Se recomienda realizar estudios más detallados para entender hasta qué punto la respuesta limitada de algunos escenarios se debe a las incertidumbres persistentes que afectan a las emisiones. Profundizar en el rol de las emisiones de COVs y su reactividad puede aportar información relevante sobre el rol que pueden tener las emisiones COVs antropogénicos en el control de los niveles de  $O_3$  en España.

## 7.4. Limitaciones

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

- Las emisiones de precursores NOx y COVs utilizadas para modelizar el escenario base tienen asociadas incertidumbres que pueden conllevar una subestimación de las concentraciones simuladas de NO<sub>2</sub> y COVs (así como de la reactividad de estos últimos), de la modelización de los regímenes químicos de formación de O<sub>3</sub> y, consecuentemente, de la respuesta de los modelos a los cambios de emisiones propuestos en los distintos escenarios.
- Aparte de las incertidumbres asociadas a las emisiones, existen también incertidumbres en la meteorología y los mecanismos químicos considerados en los modelos de calidad del aire:
  - La meteorología simulada por los modelos de mesoescala, como los empleados en este trabajo, tiende a presentar mayores errores en zonas de topografía compleja y cerca de la línea de costa. Aunque estos se reducen trabajando con resoluciones elevadas, siguen representando una dificultad para reproducir de forma precisa los vientos y circulaciones de carácter regional y/o local.
  - El mecanismo químico de los modelos de calidad del aire es una componente clave para resolver la formación de un contaminante secundario como es el O<sub>3</sub>. Debido a su elevado coste computacional, se emplean mecanismos de complejidad intermedia, como el empleado en estos trabajos, que simplifican la compleja química asociada a los COVs. Esta simplificación introduce incertidumbres en la respuesta de los modelos a cambios en las emisiones de COVs.
- El escenario planificado modelizado no contempla el impacto derivado del incremento de emisiones de COVs que las proyecciones oficiales del MITERD señalan para los sectores de la producción y generación de energía eléctrica y de la industria manufacturera, y que se asocian a un incremento en el uso de biomasa. Esta limitación se asocia a la no disponibilidad de información clave, principalmente las ubicaciones de las futuras centrales térmicas de biomasa.
- En todos los escenarios modelados, la reducción total de emisiones de NOx es significativamente superior a las reducciones de COVs. Esto se debe principalmente a la elevada reducción de NOx esperada del sector del tráfico rodado en el EP (-60 %). El presente estudio no analiza el impacto en los niveles de O<sub>3</sub> de un supuesto escenario donde las reducciones de COVs sean del mismo rango o superiores a las de NOx.
- Pruebas de sensibilidad y escenarios específicos han permitido poner luz en la contribución muy notable de las emisiones biogénicas de COVs por los ecosistemas y de NO por los suelos en la producción de O<sub>3</sub>. En el caso de los COVs biogénicos, es importante destacar que su contribución al total de COVs se sitúa en torno al 90 % durante julio de 2019, y que más del 70 % de estas emisiones corresponden a isoprenos y monoterpenos, que tienen un potencial de formación de O<sub>3</sub> elevado. En el caso de las emisiones de NOx procedentes de suelos, y que en parte se derivan del uso de fertilizantes, su contribución al total de NOx es bastante inferior (5 % en el total y 14 % en zonas rurales). Sin embargo, estudios recientes han señalado que la presencia de emisiones de NO de suelo puede reducir significativamente la sensibilidad del O<sub>3</sub> a cambios en las emisiones antropogénicas, generando así un efecto de penalización (Lu et al., 2021). Persisten incertidumbres elevadas sobre estas emisiones y consecuentemente sobre su impacto potencial en los niveles de O<sub>3</sub>. Se requiere estudios futuros más detallados para intentar mejorar nuestra comprensión de estos procesos e impactos.
- El impacto de condiciones meteorológicas más cálidas se ha abordado de forma muy simplificada en la primera fase de este estudio. Debido a la complejidad en diseñar un caso de modelización donde solo se perturbe la temperatura en el modelo, los resultados presentados han analizado el impacto en usar dos meteorologías de años distintos (2019 frente a 2015). Cuantificar el efecto del aumento de temperaturas con el cambio climático requeriría un estudio específico complejo que excede el alcance de los trabajos previstos.
- El trabajo de contribución de fuentes se ha limitado a cuantificar las contribuciones nacionales y transfronterizas sobre España sin profundizar en contribuciones entre CCAA o por sectores de emisión.



## 8. Conclusiones generales

Reducir los niveles de ozono ( $O_3$ ) en España es un desafío complejo debido a la interacción de múltiples factores y a la incertidumbre sobre la eficacia de las medidas implementadas. Sin embargo, estas dificultades no deben ser un obstáculo para actuar de manera efectiva. Para abordar esta problemática, se conformó un equipo multidisciplinar en 2019, cuyo trabajo ha permitido desarrollar estrategias y recomendaciones específicas para mitigar la contaminación por  $O_3$ . A continuación, se presentan las principales conclusiones, y en la siguiente sección, las propuestas de acción.

### 8.1. Diagnóstico y clasificación de cuencas atmosféricas

Para abordar eficazmente la contaminación por  $O_3$ , se ha clasificado el territorio español en cuatro tipos de cuencas atmosféricas según sus características y niveles de  $O_3$ :

- **R1:** Islas Canarias, Norte y Noroeste peninsular. Presentan los niveles más bajos de  $O_3$ , con aportes externos derivados del transporte atmosférico transfronterizo. Se requiere vigilancia continua, pero con menor prioridad de intervención
- **R2:** Islas Baleares, Valle del Ebro y mesetas centrales. Sus concentraciones de  $O_3$  superan ocasionalmente los valores normativos debido a contribuciones de áreas vecinas (R3). Recomendación: medidas preventivas moderadas.
- **R3:** Áreas con superaciones frecuentes (hotspots) de los límites normativos y producción local relevante, incluyendo Madrid, norte de Barcelona, Valle del Guadalquivir y Comunidad Valenciana. Es fundamental aplicar políticas intensivas de reducción de precursores de  $O_3$ .
- **R4:** Puertollano, con alta producción local de contaminantes y condiciones geográficas que limitan la dispersión. Se recomienda implementar controles estrictos de emisiones locales.

### 8.2. Tendencias observadas

En las zonas **hotspots** de  $O_3$  se detectan **tendencias diferenciadas**.

- **Incremento de  $O_3$  en Madrid (2008–2019):** Ligado a la reducción de NOx por el control del tráfico, lo que favorece la formación de  $O_3$  en un entorno limitado por COVs.
- **Descenso de  $O_3$  en Sevilla (2008–2019):** Consecuencia de la disminución de NOx en un contexto limitado por este compuesto, afectado por emisiones de la refinería de Huelva.
- **Reducción durante la pandemia (2020–2021):** Menores emisiones del tráfico y sectores industriales (y potencialmente reducciones hemisféricas) redujeron notablemente los niveles de  $O_3$ , especialmente en el litoral Mediterráneo.
- **Rebote parcial en 2022–2023:** Aumento de  $O_3$  debido a la reactivación económica, aunque sin alcanzar los niveles previos a la pandemia, a pesar de las condiciones meteorológicas favorables a la formación de  $O_3$ . En algunos emplazamientos, como Madrid, ciertas métricas superaron los niveles pre-pandemia por lo que se recomienda hacer investigaciones adicionales para entender el incremento observado.

### 8.3. Fenomenología de episodios de ozono

Se han identificado los factores que intensifican los episodios de alta concentración de O<sub>3</sub> mediante el desarrollo de modelos conceptuales en las diferentes cuencas.

### 8.4. Modelización de la contribución de fuentes nacionales y externas en España

- **O<sub>3</sub> hemisférico (de fondo):** Contribuye un 60 % al O<sub>3</sub> MDA8 promedio en España, disminuyendo durante episodios agudos de contaminación.
- **Contribución nacional:** Representa un 15 % del O<sub>3</sub> MDA8 promedio entre junio y agosto, pero puede alcanzar el 40-50 % durante episodios en R3 y R4.
- **Emisiones marítimas:** Aportan un 11 % al O<sub>3</sub> promedio en España y hasta un 20 % en el Sur y Levante peninsulares.
- **Aportes transfronterizos:** Francia, Portugal e Italia contribuyen entre el 1-4 % al O<sub>3</sub> MDA8, con incrementos durante eventos específicos.

### 8.5. Modelización de escenarios para la reducción del ozono

Se han desarrollado simulaciones avanzadas para evaluar el impacto de diferentes escenarios de reducción de emisiones de precursores sobre los niveles de O<sub>3</sub>:

- **Escenario Base (EB):** Basado en las condiciones meteorológicas y emisiones de 2019, sirve como referencia para comparar el impacto de medidas futuras.
- **Escenario Planificado (EP):** Integra las medidas del PNIEC y PNCCA para 2030, proyectando una reducción media de -4 µg m<sup>-3</sup> del O<sub>3</sub> MDA8 durante el verano y una disminución del 38 % del número de superaciones del valor objetivo de 120 µg m<sup>-3</sup> respecto a 2019. La reducción de superaciones del umbral horario de información (180 µg m<sup>-3</sup>) podría alcanzar el -65 %. **Áreas con mayores reducciones:** Comunidad de Madrid, norte de Cataluña, Comunidad Valenciana, Murcia, Galicia y Andalucía. **Sectores clave:** El tráfico rodado es esencial (con reducciones de emisiones del 60 %), aunque puede provocar aumentos de O<sub>3</sub> en zonas urbanas por la disminución de la titración de NOx. Sin embargo, la reducción global de NOx tiene un impacto positivo en la salud pública.
- **Escenarios Específicos (EE):** Exploran diferentes combinaciones de reducción de emisiones en tráfico rodado, sectores industriales, uso de solventes, y tráfico marítimo y aéreo. **Resultados clave:**
  - Si la reducción de las emisiones de **tráfico rodado** es del -30 % en lugar del -60 % proyectado, los beneficios se reducirían en un 50-60 %.
  - Se destaca el **tráfico marítimo** que con una reducción de emisión del 20 % podría reducir el O<sub>3</sub> MDA8 en un 1 µg·m<sup>-3</sup> en julio en promedio sobre España (hasta 2 µg·m<sup>-3</sup> en zonas costeras específicas del levante), y bastante más en episodios concretos de la franja costera.
  - Reducciones en **solventes, industrias de refino e industria mineral no metálica** tienen efectos más localizados y limitados. El mayor beneficio de la reducción de solventes es la ligera atenuación del incremento de O<sub>3</sub> provocada por la disminución de NOx en el área metropolitana de Barcelona con el escenario planificado. En todo caso, la incertidumbre actual en los inventarios de emisiones de COVs limita la obtención de conclusiones robustas respecto a la baja sensibilidad simulada.
- **Cumplimientos de valores objetivo:** A pesar de los avances logrados con el EP y algunos escenarios específicos, aún es insuficiente para cumplir los objetivos establecidos por la Directiva Europea.

- **Limitaciones de la modelización:** Incluyen la falta de inventarios precisos de COVs y la incertidumbre sobre futuras instalaciones industriales. A pesar de estas limitaciones, los modelos reflejan tendencias claras sobre los beneficios de medidas específicas.

## 8.6. Compuestos orgánicos volátiles y emisiones industriales

A pesar de los efectos limitados de los COVs antropogénicos simulados por los modelos, la actual incertidumbre en los inventarios de emisiones, en particular las industriales, no permite descartar que su impacto sea mayor que el cuantificado por los modelos. Por ello se han identificado los **COVs con mayor potencial de formación de O<sub>3</sub>** y se han realizado **estudios detallados sobre los inventarios de emisión industriales de precursores de O<sub>3</sub> en las cuatro cuencas R3**.

### 8.6.1. Compuestos Orgánicos Volátiles Prioritarios

Por ello se han identificado los **COVs con mayor potencial de formación de O<sub>3</sub>** mediante mediciones realizadas en las proximidades de focos relevantes (entre otros tráfico, petroquímicas, gasolineras y talleres) y análisis de inventarios:

- **Principales COVs a reducir:** o,m,p-xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno. En el capítulo de COVs de este documento se indican qué sectores son los principales emisores de cada uno de estos COVs.
- **Concentraciones superiores:** Las estaciones de tráfico rodado urbano registran los niveles de PMFOs más elevados asociados principalmente a compuestos hidrocarburos aromáticos, como: 1,2,4- y 1,3,5-trimetilbenceno, trimetilbenceno isómero 1 y 2, etilbenceno, 4-etiltolueno, o,m,p-xileno, tolueno, propilbenceno, y en algunas ciudades m-propiltolueno e indano.
- **Acción recomendada:** Diseñar políticas nacionales, regionales y locales específicas según el sector emisor para reducir significativamente estas emisiones.

### 8.6.2. Emisiones Industriales de precursores en cuencas R3

- **Diferencias entre CCAA:** Aplicación desigual de esquemas de control, pese a requisitos similares.
- **Datos de NOx más robustos que de COVs,** al estar asociados a procesos de combustión y emisiones canalizadas.
- **Discrepancias en datos de COVs,** por metodologías variables (emisiones canalizadas y no canalizadas) y calidad de datos y/o a confusiones en el uso de diferentes parámetros (ej. COVNM, COT)
- **Priorizar monitorización continua:** Proporciona datos más precisos que la medición periódica.
- **Control desigual según focos de emisión:** Mayor control en grandes focos frente a múltiples focos pequeños en instalaciones con emisiones másicas globales similares.
- **Información incompleta de productos emisores de COVs:** Limita la calidad de los datos.
- **Disponibilidad de MTD:** Amplia oferta de tecnologías eficientes para reducir NOx y COVs.
- **Acciones de mejora prioritarias:** NOx: promover la implantación de sistemas de depuración y/o tecnologías de descarbonización; COVs: controlar y minimizar las emisiones no canalizadas.

En base a los resultados y conclusiones alcanzados, la siguiente sección resume las principales recomendaciones para la elaboración de un Plan Nacional de Ozono.



## 9. Recomendaciones sobre medidas y políticas

En promedio, durante los meses de junio a agosto, las concentraciones de  $O_3$  en la España peninsular, muestran una significativa contribución transfronteriza, tanto de origen europeo como hemisférico. Los países de la Unión Europea están desarrollando e implementando planes para reducir las emisiones de precursores del  $O_3$ . Sin embargo, el impacto de estos planes en las concentraciones de  $O_3$  en España, especialmente los provenientes de países vecinos, así como el efecto de las reducciones de emisiones en España sobre los países de su entorno, siguen siendo inciertos. Esto pone de manifiesto la necesidad de una colaboración más estrecha entre países para evaluar y cuantificar con mayor precisión el alcance y eficacia de estas medidas.

No obstante, en los episodios específicos que causan la superación del valor objetivo de  $O_3$  para la protección de la salud humana, la contribución local y nacional resulta mayor que la observada en los promedios de junio a agosto, particularmente en áreas como Madrid, norte de Barcelona, valle del Guadalquivir e interior de la Comunidad Valenciana, entre otras. Las mayores reducciones en las concentraciones de  $O_3$  se asocian con las medidas planificadas orientadas a reducir las emisiones del tráfico rodado y marítimo. En el caso particular de Puertollano, las medidas deben necesariamente ser estructurales y orientadas a la actividad industrial, ya que las superaciones se producen también en otras épocas del año.

Es reseñable que durante los períodos de primavera y verano (temporada de  $O_3$ ) de 2020 y 2021, coincidiendo con la pandemia, se registraron niveles de  $O_3$  relativamente bajos de manera generalizada, tanto en zonas urbanas como en áreas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos). Esto, probablemente, se debió a la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado (aproximadamente un 20% en 2020 y un 10% en 2021, en comparación con 2019), así como del tráfico aéreo y marítimo (especialmente cruceros y ferris). Sin embargo, factores meteorológicos desfavorables para la producción y acumulación de  $O_3$ , junto con una posible disminución de emisiones de precursores a escalas espaciales mayores (europea y hemisférica), también pudieron haber influido. Cabe destacar que, tanto en 2020 como en 2021, en la costa mediterránea española no se excedió el valor objetivo de protección a la salud establecido por la Directiva por primera vez desde que se mide el  $O_3$ , aunque se continuaron superando los valores guía de la OMS. Además de los resultados de la modelización, esto proporciona una clara indicación de la viabilidad de reducir las concentraciones de  $O_3$  para cumplir con los valores legislados.

A continuación, se resumen las recomendaciones sobre medidas y políticas a aplicar para reducir las concentraciones de  $O_3$  de origen tanto transfronterizo como nacional.

### 9.1. Ozono transfronterizo

- Apoyar oficialmente la inclusión del  $CH_4$  (precursor importante de  $O_3$  en aportes hemisféricos) en el Protocolo de Gotemburgo para generar inventarios de emisión en el ámbito de la UNECE (Canadá, USA, Europa, Rusia y otros países) y avanzar en su regulación para reducir el  $O_3$  hemisférico.
- Apoyar oficialmente la creación de una NECA (Nitrogen Emission Control Area) en el Mediterráneo para reducir las emisiones de precursores de  $O_3$  del transporte marítimo.

- Organizar sesiones bilaterales con Portugal y Francia para articular planes conjuntos de reducción de emisiones de precursores de O<sub>3</sub> troposférico para reducir las contribuciones mutuas entre estos países limítrofes.

## 9.2. Ozono nacional

### 9.2.1. Diagnóstico y tendencias de la contaminación por ozono en España

- Se ha propuesto una clasificación del territorio en regiones tipo, con el objetivo de facilitar la implementación de medidas y políticas de reducción. Esta clasificación divide las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4), según sus patrones de contaminación por O<sub>3</sub>.
  - R1 incluye las Islas Canarias y las cuencas del norte y noroeste de la Península, que reciben principalmente contribuciones externas de O<sub>3</sub>, procedentes del transporte transfronterizo, y aportes diluidos de otras cuencas españolas, con escasa contribución local. Son zonas R1: La Rioja, Galicia, Asturias, Islas Canarias y Cantabria.
  - R2 abarca algunas zonas del noreste y del interior, que, además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas adyacentes con hotspots de O<sub>3</sub>. Son zonas R2: la mayor parte de Castilla-La Mancha, Extremadura, País Vasco, Baleares, Aragón, Navarra y Murcia.
  - R3 incluye las zonas con los mayores niveles de O<sub>3</sub> y un mayor grado de incumplimiento de los valores normativos. Se clasifican como R3: las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el valle del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana. Estas zonas están fuertemente afectadas por grandes penachos urbanos y/o industriales. El aporte local/regional de O<sub>3</sub> durante los episodios puede ser importante, por lo que la reducción de emisión de precursores de O<sub>3</sub> a estas escalas podría resultar especialmente eficaz.
  - R4 se limita a la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, caracterizada por importantes emisiones locales que generan episodios agudos de O<sub>3</sub>. En este caso, las actuaciones deben ser muy locales y específicas.

Las medidas más relevantes deben aplicarse prioritariamente en las cuencas R3 y R4, sin perjuicio de que muchas tengan también efectividad en R2 y R1.

- Para lograr disminuciones significativas en las concentraciones de O<sub>3</sub> (superiores al 10–15% entre los escenarios base y planificado, ver apartado de modelización), es imprescindible alcanzar las reducciones de emisión de precursores previstas en los hotspots (R3 y R4). Estas reducciones permitirían disminuir la concentración de O<sub>3</sub> en más del 70% de los episodios investigados que afectan directamente a su población. De la misma forma, se alcanzarían reducciones similares en el número de episodios y porcentaje de reducción de concentración de O<sub>3</sub> en regiones R2, situadas a sotavento de aquellos hotspots.
- Los estudios de tendencias muestran que la cuenca de Madrid, no solo registra algunas de las concentraciones más altas de O<sub>3</sub> en España, sino también un incremento sostenido en los últimos 15 años. Por ello, muchas de las medidas son de especial relevancia para esta cuenca, y resulta necesario investigar en mayor profundidad las causas de dicho incremento.
- Las concentraciones de O<sub>3</sub> en España durante 2022 y 2023 fueron, en general, inferiores que en el periodo pre-pandemia, especialmente en el litoral mediterráneo y el valle del Guadalquivir, según la métrica analizada. Es notable que este descenso se haya producido a pesar de las intensas olas de calor registradas en ese periodo, lo que sugiere que las políticas de reducción de NOx han tenido efecto positivo en las concentraciones de O<sub>3</sub>. El marcado aumento del uso de la energía renovable puede ser una de las causas principales. A pesar de las disminuciones de O<sub>3</sub> generales en el territorio, en la cuenca de Madrid se continúan registrando niveles elevados de O<sub>3</sub>, con algunos casos específicos de deterioro respecto a la pre-pandemia. Se recomienda pues

incrementar al máximo el uso de energía sin emisiones de NOx y COVs (renovable, hidroeléctrica y nuclear) entre abril y septiembre, para reducir emisiones de precursores.

### 9.2.2. Fenomenología de episodios de contaminación

- Se han elaborado modelos conceptuales de los episodios de contaminación por O<sub>3</sub> en las cuencas de Madrid, Barcelona-Vic, Castellón-interior, valle del Guadalquivir, Puertollano, Castilla y León y País Vasco. Se incluyen casos de todas las regiones definidas (R1 a R4), destacando los factores críticos que los causan y los aspectos a considerar al aplicar medidas de reducción de precursores. Los factores que intensifican estos episodios han de tenerse en cuenta tanto para implementar las medidas a largo y corto plazo, como para desarrollar sistemas de predicción. Actuación esta última muy recomendada para implementar medidas a corto plazo.
- Las estrategias para prever y mitigar episodios de alta contaminación por O<sub>3</sub> en Barcelona ciudad deben combinar el análisis meteorológico con el uso de modelos avanzados de calidad del aire, en particular, modelos fotoquímicos. Desde el punto de vista meteorológico, factores como las condiciones de viento suave en superficie y altura sobre la ciudad, así como la activación previa o posterior del viento de tramontana, favorecen el transporte y la recirculación de O<sub>3</sub> hacia Barcelona. Además, es importante analizar mediante modelos las recirculaciones verticales, integrando capas del modelo hasta los 1000 m s.n.s. para detectar acumulaciones significativas, y hasta los 400 m s.n.s. para identificar recirculaciones horizontales. Estos fenómenos, que ya se reproducen con modelos de 3 × 3 km de resolución espacial, serán observados con mayor precisión a medida que aumente la resolución espacial y temporal de los modelos de previsión de calidad del aire.

### 9.2.3. Sectores críticos

#### *Tráfico rodado*

- Es esencial cumplir los objetivos de reducción del 60% de las emisiones de NOx del tráfico rodado entre 2019 y 2030, que fija el cumplimiento del Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) y el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC). Se han realizado estudios de modelización suponiendo el cumplimiento de este objetivo, y los resultados evidencian que alcanzarlo es fundamental para reducir el O<sub>3</sub> troposférico en España, especialmente en las cuencas R3. Si la reducción de las emisiones de tráfico rodado se limitara al 30% en lugar del 60% proyectado, los beneficios en la disminución en las concentraciones de O<sub>3</sub> se reducirían en un 50-60%.
- Para alcanzar el objetivo de reducción de NOx del 60%, es fundamental continuar impulsando la transición tecnológica en el sector del transporte y respaldar la implementación de medidas destinadas a: i) la mejora tecnológica mediante una renovación de la flota vehicular (que se ve favorecida en las zonas de bajas emisiones, ZBE), e incentivar la electrificación; y ii) la reducción de la actividad, implementando medidas dirigidas a la reducción del número de vehículos circulantes como la creación de ZBE, los peajes urbanos, la gestión del aparcamiento el favorecimiento de cambios modales hacia el transporte público o la electrificación, entre otras. El progreso en este ámbito ha sido insuficiente. En 2021 se esperaba haber desplegado 149 ZBE, pero en 2024 no se ha alcanzado ni el 15% de este objetivo. Esto pone de manifiesto la necesidad de redoblar los esfuerzos y acelerar la adopción de estas medidas. Por otra parte, el requerimiento de bajas emisiones para la licitación de compra de vehículos por parte de las administraciones públicas debería ser habitual.
- En 2026 debe llevarse a cabo un estudio para evaluar la reducción de emisiones de NOx del tráfico alcanzada entre 2019 y 2025. En caso de prever que el 60% de reducción no se alcanzara en 2030, se deberán proponer medidas correctivas.

- La reducción de NOx urbanos puede provocar aumentos de O<sub>3</sub> en zonas urbanas por la disminución de la titración del NO. Sin embargo, la reducción global de NO<sub>2</sub> tiene un impacto positivo en la salud pública. Es importante informar debidamente a la población al respecto.
- Las mediciones de COVs muestran que las concentraciones de Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO) más elevados se han obtenido en las estaciones de tráfico de varias ciudades, seguidos por los clústeres petroquímicos de Huelva y Castellón. Por ello es importante implementar medidas de reducción de COVs del tráfico urbano.
- El sector del transporte rodado muestra una tendencia creciente de las emisiones de COVs procedentes de ciclomotores y motocicletas a gasolina, principalmente en entornos urbanos. Por ello se recomienda aplicar medidas para la electrificación de este tipo de vehículos. Asimismo, nuevos modelos de movilidad eléctrica que ya han empezado a establecerse en algunas ciudades como Barcelona (ej. *Motosharing*) pueden ayudar a reducir las emisiones de este sector.

### Tráfico marítimo

- El tráfico marítimo constituye otro sector clave para la reducción de las concentraciones de O<sub>3</sub>, especialmente en las zonas costeras. Promover la designación del Mar Mediterráneo como una Zona de Control de Emisiones NECA (*Nitrogen Emission Control Area*) podría contribuir de manera significativa a disminuir las concentraciones de O<sub>3</sub> en el levante español, representando una medida estratégica para mejorar la calidad del aire en esta región. Se requiere reducir al menos un 20% de las emisiones de NOx del transporte marítimo entre 2019 y 2030.

### Industria

- Los datos sobre distribución de emisiones por instalaciones, tanto de NOx como de COVs, sugieren que un número reducido de grandes fuentes concentra un elevado porcentaje de las emisiones totales. Por ello, se recomienda priorizar el control frecuente de estas instalaciones para lograr reducciones significativas de los precursores de O<sub>3</sub>.
- Cuando las medidas no sean suficientes o técnicamente viables para alcanzar reducciones significativas de las emisiones de COVs y NOx, se pueden aplicar tecnologías de control adicionales (ver capítulo de emisiones industriales).
- Respecto a las emisiones difusas de COVs, es fundamental identificar sus fuentes y actuar de manera efectiva, implementando medidas que resulten en una reducción real. Existe margen en su reducción, por ejemplo, mediante el aumento del grado de confinamiento, que evite emisiones a la atmósfera, maximizando la captación y canalización de emisiones, lo que permite un control y una aplicación de MTDs más efectiva.
- Es fundamental conocer exactamente qué COVs se están emitiendo en las instalaciones para poder abordar adecuadamente el problema. Se recomienda ampliar la información sobre los perfiles químicos de emisión de COVs, teniendo en cuenta, en la medida de lo posible, los COVs incluidos en la nueva Directiva (UE) 2024/2881, para su notificación e inclusión en los inventarios. Para las empresas de menor tamaño esta acción puede realizarse a nivel sectorial.
- Uno de los objetivos de la DEI 2.0 (nueva Directiva de Emisiones Industriales) es armonizar los valores de emisión incluidos en las Autorizaciones Ambientales Integradas de los diferentes estados miembros. Este trabajo se puede reforzar mediante el establecimiento de valores límite de emisión (VLE) iguales para instalaciones o procesos similares por parte de las autoridades competentes. Para ello se recomienda realizar revisiones de coordinación sectorial.
- La experiencia recogida en proyectos desarrollados en varias regiones europeas indica que cuando se crean sistemas con mayor interacción, con inspecciones y visitas "in situ" por parte de las autoridades competentes, como recomienda la propia legislación europea, se produce una mejor aplicación efectiva de los requisitos ambientales. Se recomienda, para ello, fomentar un sistema con interlocución directa entre las partes para conocer deficiencias y

problemas. En la información aportada por las instalaciones visitadas se han observado diferencias importantes en los métodos, rigor y grado de detalle sobre sus emisiones, que ha sido elaborada por distintas entidades colaboradoras de la administración durante las tareas de inspección ambiental. La inspección ambiental está recogida como requisito en la DEI 2.0 y las CCAA disponen de los preceptivos sistemas de inspección ambiental y cuentan con planes y programas de inspección. Aunque el sistema establecido en la actualidad que delega determinadas tareas específicas en entidades colaboradoras dispone de las herramientas de control y auditoría necesarias, existen una serie de puntos de mejora. Es fundamental revisar el régimen económico de funcionamiento (la propia instalación industrial es la que selecciona y contrata a la entidad colaboradora) y reconsiderar la valoración económica de los trabajos de inspección, dado que requieren conocimientos exhaustivos de la legislación aplicable a la instalación, los procesos industriales, los procedimientos de muestreo y la toma de muestra de contaminantes en las diferentes matrices existentes, así como los procedimientos de seguridad y salud aplicables. La libre competencia a la que se someten las entidades colaboradoras las hace en ocasiones trabajar con unos costes sumamente ajustados que comprometen la calidad de los resultados. Estas acciones son críticas para disponer de inventarios de emisiones ajustados a la realidad y valorar el efecto ambiental de las medidas implantadas. Por ello, se recomienda revisar profundamente el sistema de inspección e introducir mejoras para que opere de forma más efectiva.

- Las instalaciones que presentan una elevada emisión anual, pero que se produce a través de múltiples focos de emisión con cargas másicas horarias pequeñas, están sometidas a un seguimiento muy inferior que aquellas que emiten la misma carga, pero con grandes focos. Se recomienda la revisión de este sistema, para establecer criterios de control comparables.
- El sistema actual de inspección de emisiones basado en decisiones de *pasa/no pasa* un VLE, no favorece la mejora continua, al no compensar a las instalaciones con mejor comportamiento ambiental. Se recomienda evaluar también las emisiones, aun estando por debajo del VLE.
- Se recomienda consensuar a nivel sectorial las metodologías de cuantificación y validación de datos de emisiones, con el fin de obtener resultados comparables y consistentes. El uso de estos criterios debe ampliarse a la administración responsable de validar los datos reportados por las empresas, por ejemplo, estableciendo intervalos de aceptabilidad para los datos reportados.
- La disponibilidad de datos de emisiones en continuo, tanto por parte de las industrias como de la administración, puede ser un elemento fundamental para mejorar los sistemas de gestión y vigilancia, así como para mejorar los modelos predictivos que puedan anticipar la existencia de episodios con elevados niveles de contaminación. Cuando existan dificultades para la medida directa de los parámetros ambientales, se puede recurrir a la monitorización de parámetros subrogados o medidas indirectas. Se recomienda ampliar los focos con dicho tipo de mediciones directas e indirectas.
- Para el caso particular de los precursores de  $O_3$  se han detectado problemas de armonización de parámetros en la cuantificación de emisiones, debido al uso inadecuado de datos sobre compuestos orgánicos volátiles (COV), donde se utilizan varios parámetros, en ocasiones de forma confusa: COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles), COVNM (Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos) o COT (Carbono Orgánico Total), entre otros. Se recomienda armonizar la terminología y el uso de parámetros.
- Se recomienda firmemente la agregación de focos de emisión de menor tamaño en focos mayores, en la medida de lo posible, para mejorar el nivel de control y facilitar la instalación de tecnologías de alta eficiencia para el tratamiento de gases.

#### **9.2.4. Compuestos orgánicos volátiles con mayor capacidad de formación de ozono**

En la tabla mostrada a continuación, se listan los COVs con un aporte >2% al PMFO, estimado cruzando datos de medidas de campo de COVs en aire ambiente realizadas en diversas cuencas/CCAA y de inventarios de emisión, en cada zona de interés. A modo general, los COVs que aparecen con

altas contribuciones de PMFO en la práctica totalidad de cuencas/CCAA son: **o,m,p-xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3- trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 4-etiltolueno y propilbenceno**. Los tres principales sectores SNAP de cada uno de los COVs listados se reflejan en diferentes tablas del informe. En la tabla también se muestran los COVs con alto PMFO encontrados en campañas de caracterización de puntos de tráfico.

**Tabla 9.2.** Listado de COVs con alto PMFO por región o sector estudiado.

Región-sector	COVs con alto PMFO destacados
Madrid	Isómeros o,m,p-xileno, etilbenceno, tolueno, formaldehído, acetaldehído, eteno, ciclopentano, estireno, butano, butanal, 4-etiltolueno, acetato de etilo, propeno, 1,3,5-trimetilbenceno
Barcelona-Vic y Cataluña	Propeno, etanol, eteno, tolueno, o,m,p-xileno, etilbenceno, formaldehído, estireno, butil/etil acetato, acetaldehído, butano, 1,3-butadieno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, trimetilbenceno, ciclopentano, 1,2,4-propilbenceno
Castellón-Interior y Comunidad Valenciana	Tolueno, o,m,p-xileno, formaldehído, etanol, etilbenceno, acetaldehído, eteno, 1,2,3-trimetilbenceno, estireno, butano, 1,2,4-trimetilbenceno, ciclopentano, propeno, metil-isobutil-cetona, propilbenceno, 1,3-butadieno
Valle del Guadalquivir y Andalucía	Eteno, etanol, propeno, o,m,p-xileno, tolueno, etilbenceno, formaldehído, acetaldehído, butanal, metilciclohexano, 1,2,4-trimetilbenceno, etiltolueno, butano, biacetil, ciclopentano, buteno, 1,2,3-trimetilbenceno, propilbenceno, hexano, 1,3,5-trimetilbenceno, estireno
Castilla y León	Etanol, 1,3-butadieno, eteno, o,m,p-xileno, etilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, formaldehído, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, estireno, propeno, biacetil/2,3-butanediona, 4-etiltolueno, dodecano, acetaldehído, 2-fenil-isopropanol, hexano, ciclopentano, metil vinil cetona
<b>19 COVs coincidentes en todas las cuencas</b>	<b>o,m,p xileno, tolueno, etanol, eteno, propeno, etilbenceno, formaldehído, ciclopentano, acetaldehído, butanal, estireno, butano, 1,2,3, trimetilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, 1,2,4 trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno</b>
<b>Estaciones de tráfico</b>	<b>1,2,4- y 1,3,5-trimetilbenceno, otros isómeros del trimetilbenceno, etilbenceno, 4-etiltolueno, o,m,p-xileno, tolueno, propilbenceno, y, en algunas ciudades indano</b>

Los sectores emisores principales de estos 19 COVs prioritarios para su reducción son:

- **0601: Aplicación de pinturas:** o,m,p xileno, tolueno, etilbenceno, 1,2,3 trimetilbenceno, 1,2,4 trimetilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, estireno.
- **1009: Gestión de estiércol de otros sistemas:** etanol.
- **0406: Elaboración de pan:** Etanol.
- **0810: Otros modos de maquinaria móvil no rodada (sobre todo vehículos agrícolas):** eteno, formaldehído, butanal, y acetaldehído.
- **0405: Plásticos (polipropileno, etileno y polietileno):** propeno.
- **0301: Plantas de combustión industrial < 50 MWt (calderas):** formaldehído y butanal.
- **0603: Tratamiento de poliuretano y poliéster y espuma de poliestireno:** etilbenceno, ciclopentano y estireno.
- **0604: Uso doméstico de disolventes:** butano.
- **0701: Vehículos pasajeros en pauta conducción urbana:** 1,2,4 trimetilbenceno, etiltolueno, acetaldehído, propilbenceno, o,m,p xileno y tolueno.
- **0602: Desengrasado de metales:** 1,2,3 trimetilbenceno, 1,2,4 trimetilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, etiltolueno y propilbenceno.
- **0706: Evaporación de gasolina de los vehículos:** hepteno, octeno, ciclopentano y butano.
- **0505: Estaciones de servicio (incluido repostaje):** butano, hepteno, octeno y ciclopentano.

Se recomienda aplicar medidas enfocadas al control o prevención de las emisiones de COVs de los sectores identificados como principales contribuyentes en la lista anterior. Hay que tener en cuenta la distinta naturaleza y complejidad de cada uno de los sectores señalados, así como la variedad de

medidas que se pueden aplicar en cada caso, incluyendo medidas primarias (reducción en la fuente), secundarias (técnicas adicionales o de final de proceso) o estructurales. Por ello se recomienda que, para cada uno de los sectores se organice un grupo de trabajo con los perfiles técnicos, económicos y legislativos necesarios que pueda dilucidar y definir las acciones y estrategias más efectivas y eficientes para reducir estas emisiones.

Dependiendo del sector, estas medidas pueden tener un enfoque orientado a la reformulación de los productos que se utilizan en actividades industriales o domésticas (por ejemplo, pinturas, tintas, adhesivos), reduciendo o sustituyendo su contenido de disolventes orgánicos por alternativas menos nocivas como son las pinturas con base de agua o disolventes verdes en el caso de la extracción de aceites vegetales. Alternativamente se puede usar un enfoque orientado al cambio de los procesos en los que se hace uso de estos productos, incluyendo el uso de máquinas de circuito cerrado, sistemas de cámaras selladas para desengrasar o sistemas de recuperadores de COVs en gasolineras, entre otros. A continuación, se presentan algunos ejemplos:

- 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, dos hidrocarburos aromáticos empleados habitualmente en estos productos por su elevado poder disolvente, se encuentran entre las diez principales especies que contribuyen al PMFO. El uso de productos en aerosol o con bajo contenido de solventes podría reducir las emisiones generales de los COVs específicos en un 40-65%. Además, la sustitución de los xilenos en el uso de solventes conduciría, en un principio, a beneficios sobre el O<sub>3</sub> considerablemente más altos que una reducción generalizada de emisiones aplicada a todo el sector de solventes. Así, la sustitución de tolueno y xilenos por parafinas de alta pureza como iso-octano, n-heptano, o n-octano podría conducir a importantes beneficios. Estas medidas pueden tenerse en cuenta a la hora de discutir legislación europea al respecto, pero también a la hora de licitar contrataciones para obras o mantenimientos en el sector público.
- El uso doméstico de solventes es una de las principales actividades emisoras de COVs con alto PMFO. Este sector incluye el uso de múltiples productos (cosméticos, de construcción/bricolaje, para el cuidado del automóvil, así como otros productos domésticos,), que pueden ser en formato aerosol. Las estrategias de reducción deben centrarse principalmente en los productos en formato aerosol, ya que son las principales fuentes de contaminación del aire interior, pues alrededor del 80% de todos los dispensadores de aerosoles emplean gas licuado del petróleo (GLP) como propulsor. Reemplazar el propulsor de GLP con un propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno, podría reducir las emisiones anuales de COVs específicos entre un 30 y un 52%. También sería conveniente hacer campañas para divulgar la necesidad de utilizar productos de limpieza, pinturas, detergentes, etc., con bajos COVs.
- Se ha mostrado que actividades como el asfaltado o la pintura de señales o líneas en el pavimento son fuentes importantes de COVs en las ciudades. Se recomienda evitar estas actividades en los meses de verano, especialmente en el periodo junio-agosto en las cuencas R3.
- En el caso de las fuentes industriales, cuando estas medidas no sean suficientes o técnicamente viables para alcanzar altas reducciones de emisiones de COVs, se pueden aplicar tecnologías de control adicionales (ver sección sobre emisiones industriales para las MTDs). Tanto para las actividades de producción de polipropileno (13% de contribución al total de PMFO) o la extracción de grasas y aceites en varias CCAA, existen tecnologías para el control de las emisiones industriales. En particular, para reducir las emisiones de hexano procedentes de la extracción del aceite mediante uso de solventes, se ha mostrado eficiente combinar solventes verdes con tecnologías verdes, así como la extracción de enzimas asistida con agua. Esto puede garantizar la calidad del aceite y la extracción de proteínas, pero también reducir el impacto ambiental.
- Hasta 2030 está prevista la construcción de numerosas plantas de biomasa para la generación eléctrica. Se recomienda que, en el caso de plantas de gran tamaño, se preste especial atención a las regiones clasificadas como R3 y R4. Además, es fundamental que, en la declaración de impacto ambiental, se exija la instalación de sistemas de control específicos de COVs, equivalentes

a los empleados en procesos de incineración, y no limitarse únicamente al cumplimiento de la normativa general de combustión.

- La quema de residuos agrícolas contribuye significativamente al PMFO total (6%). Con la entrada en vigor de la ley 7/2022, de 8 de abril, sobre residuos y suelos contaminados para una economía circular, esta actividad quedaba totalmente prohibida, pero la enmienda posterior del artículo 3 (eliminando "con carácter general, no está permitida la quema de residuos vegetales generados en el entorno agrario y silvícola...") da permisos de nuevo con el consiguiente efecto negativo para las concentraciones de PM y precursores de  $O_3$ . Estas quemas deberían estar prohibidas al menos durante los meses de verano, especialmente de mayo a septiembre.
- Las operaciones de gestión de estiércol tienen una contribución significativa al PMFO total. Existen algunas medidas correctoras que ya están definidas en EMEP (2019) como: el cubrimiento inmediato de los depósitos de ensilaje y la minimización del área de ensilado disponible para alimentar a los animales, provisión de cantidades limitadas de alimento, el uso de alimentos de alta calidad con alta digestibilidad, la pronta retirada de excretas y la limitación en la agitación en los depósitos de almacenamiento. Por otro lado, medidas comúnmente usadas para reducir emisiones de  $NH_3$  en instalaciones de almacenamiento como el uso de costras y "mantas" flotantes pueden ser efectivas, ya que también contribuyen a reducir las emisiones de COVs.
- En estaciones de suministro de combustibles se recomienda: i) un control riguroso de la aplicación de las medidas establecidas desde 2018 por el Real Decreto 455/2012, de 5 de marzo; ii) fortalecer las inspecciones sobre el cumplimiento de la normativa actual, tanto en el suministro de combustible como en la carga de los depósitos de las gasolineras y recuperación de los COVs retenidos. Sería conveniente solicitar al SEPRONA una campaña de inspección en gasolineras al respecto, tal como se ha hecho para la limitación de COVs en determinadas pinturas y barnices para la renovación de vehículos.

### 9.2.5. Inventarios de emisión

- Se han observado discrepancias entre diferentes inventarios de emisiones. Entre ellas, cabe destacar las detectadas entre las emisiones globales de COVs en 2019 para la industria y la generación eléctrica reportadas por el inventario PRTR (66 kton/a) y las reportadas por la Agencia Europea del Medio Ambiente (348 kton/a), dos inventarios públicos con diferencias incluso en el orden de magnitud. Se recomienda revisar estos datos y/o los criterios de asignación por actividades para evitar errores sistemáticos.
- Para analizar la información sobre emisiones industriales y establecer estrategias realistas de mejora, se requiere, siempre respetando la información que pueda ser confidencial, no sólo conocer las emisiones absolutas de los principales contaminantes, sino también aportar información técnica en inventarios públicos. Esta debería incluir detalles sobre los procesos que originan dichas emisiones, el nivel de actividad (producción o consumo energético, por ejemplo), el tipo de fuentes de energía (ej. combustibles o autogeneración renovable), tipos de materias primas utilizadas, las MTDs realmente implantadas, así como los principales incidentes en materia de emisiones, o cualquier otro aspecto que pueda ser ambientalmente relevante. En este sentido, se debería adaptar la información pública al contenido del nuevo Reglamento 2024/1244, sobre la notificación de datos medioambientales procedentes de instalaciones industriales, que establece como mínimo incorporar información sobre el uso de recursos, volumen de producción y horas de funcionamiento. Esta información permitiría contextualizar mejor los datos ambientales y mejorar la utilidad de los inventarios, permitiendo el cálculo de otros parámetros claves a considerar en el desarrollo de Planes de Mejora de la Calidad del aire o en otras actuaciones relacionadas.

### 9.2.6. Otras recomendaciones

- En regiones con altas emisiones de NOx, como grandes ciudades y zonas industriales, su reducción puede disminuir la titración de  $O_3$ , lo que, dependiendo de la ubicación, podría resultar en

un aumento de las concentraciones de este contaminante. Este incremento también puede estar relacionado con la reducción de NOx en entornos donde la formación de O<sub>3</sub> está limitada por la disponibilidad de COVs. Tal como se ha mencionado anteriormente, se recomienda diseñar medidas adicionales para mitigar este efecto, como la reducción de COVs con un mayor PMFO. Es importante destacar que, aunque los resultados de modelización muestran que el impacto de la reducción de los COVs antropogénicos sobre el O<sub>3</sub> es limitado, existe una considerable incertidumbre en los inventarios de emisiones de estos compuestos.

- Dado que los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> suelen producirse en el periodo junio-agosto, se podrían aplicar medidas específicas de reducción de emisión de precursores (NOX y COVs) en este periodo, excepto en Puertollano, donde las medidas deben ser estructurales por producirse los episodios agudos a lo largo del año. Por ejemplo, exigir un mayor control de la eficiencia de los sistemas de depuración de NOx y COVs de focos industriales o de generación eléctrica (incluso y de forma temporal reduciendo los valores límite de emisión para este periodo), o incluso restringir el tráfico durante este periodo.
- En lo relativo a la información pública, se ha detectado que la contaminación por O<sub>3</sub> troposférico es poco conocida, incluso por los departamentos de medio ambiente de las grandes empresas. Por ello se recomienda realizar campañas de información general a la población general y específicas a los sectores de actividad que emiten precursores de O<sub>3</sub>.
- En el Reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (Reglamento CLP-1272/2008) se incluyen, entre otros, peligros para el medio ambiente. Actualmente se contemplan dos clases: peligroso para el medio ambiente acuático y peligroso para la capa de O<sub>3</sub>. En vista de la información compilada, que indica que la capacidad de formación de O<sub>3</sub> es muy diferente según la composición química de las sustancias, se propone a la Comisión Europea añadir a las clases actuales una nueva basada en la capacidad de formación de O<sub>3</sub> troposférico, añadiendo asimismo esta información en el etiquetado y en las fichas de datos de seguridad de las sustancias.
- Sería necesario adoptar una nueva clasificación para las estaciones de calidad del aire enfocada en contaminantes secundarios como el O<sub>3</sub>. La clasificación actual de estaciones (urbana, suburbana o rural / de tráfico, industrial o de fondo) está diseñada para contaminantes primarios, y puede no reflejar adecuadamente las condiciones a las que está expuesta una estación respecto al O<sub>3</sub>. Por ejemplo, algunas estaciones que están clasificadas como urbanas de tráfico en el norte del área de Madrid muestran un comportamiento similar al de áreas rurales receptoras de O<sub>3</sub>, pero no se consideran en análisis de O<sub>3</sub> debido a su clasificación urbana de tráfico. Esta actualización permitiría incrementar los puntos de medición potencialmente útiles que ya disponen de monitores de O<sub>3</sub> y reduciría el ruido en otros tipos de análisis que agrupan estaciones según su clasificación para contaminantes primarios.
- Solicitar a los gestores de redes de estaciones de calidad del aire una revisión y actualización anual de la meta información de las estaciones. Ésta debería incluir información que pueda influir en la interpretación de los datos registrados, como, por ejemplo, la peatonalización de la calle donde está instalada una estación, o el cierre de una central térmica cercana.
- Incentivar una mejora de la calidad de datos de concentración de contaminantes proporcionados por las distintas redes de medición, por ejemplo, mejorando algoritmos de filtración de posibles errores, ya que se han detectado datos erróneos de varios contaminantes validados previamente.

En la siguiente tabla se presentan sintetizadas las recomendaciones que se han detallado en este capítulo.

### 9.3. Tabla de recomendaciones

Ámbito de actuación	Recomendaciones
<b>Gestión de la calidad del aire y políticas a aplicar</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Apoyar oficialmente la inclusión del metano (precursor importante de O<sub>3</sub> en aportes hemisféricos) en el Protocolo de Gotemburgo para comenzar a regular emisiones y así reducir el O<sub>3</sub> hemisférico.</li> <li>Apoyar oficialmente la creación de una NECA (<i>Nitrogen Emission Control Area</i>) en el Mediterráneo para reducir las emisiones de precursores de O<sub>3</sub> del transporte marítimo.</li> <li>Organizar sesiones bilaterales con Portugal y Francia para articular planes conjuntos de reducción de emisiones de precursores de O<sub>3</sub> troposférico para reducir las contribuciones recibidas de o aportadas a estos países limítrofes.</li> <li>Adoptar la regionalización propuesta en estas bases y desarrollar políticas específicas en función de la fenomenología de los episodios en cada zona.</li> <li>Priorizar la aplicación de medidas de reducción de emisión de precursores especialmente en los <i>hotspots</i> de O<sub>3</sub> (R3 y R4). Aplicar también medidas en las R1 y R2 para reducir las concentraciones de fondo de O<sub>3</sub>.</li> <li>Asegurar el cumplimiento de las reducciones del 60% de emisiones de NOx en 2030 planificadas en el sector de tráfico rodado en el marco del PNIEC y PNCCA junto con la implantación definitiva de las ZBE.</li> <li>Aplicar medidas de reducción de precursores sobre el tráfico marítimo y electrificación en zonas portuarias para alcanzar un 20% de reducción de emisiones.</li> <li>Aplicar medidas de reducción de emisión de precursores (NOx y COVs) en época de verano.</li> <li>Priorizar las medidas para la reducción de COVs con alta capacidad de formación de O<sub>3</sub>. Implementar las mediciones en superficie de estos COVs junto con el resto de las 45 especies listadas en el Anexo VII de la Directiva (UE) 2024/2881. Se han identificado los sectores principales para actuar y se proponen algunas medidas específicas.</li> <li>Exigir la implantación de las mejores tecnologías disponibles acompañadas de un riguroso plan de control de su eficacia, para garantizar unas mínimas emisiones de COVs en centrales de combustión de biomasa.</li> <li>Incluir específicamente en los estudios de evaluación de impacto ambiental (EIA) de plantas de combustión de biomasa un estudio vinculante de su posible impacto sobre las concentraciones de O<sub>3</sub>.</li> <li>Promover y consolidar modelos de movilidad eléctrica en zonas de alto tráfico rodado para disminuir las emisiones de precursores, especialmente las de COVs de ciclomotores y motocicletas.</li> <li>Impulsar medidas coordinadas a nivel internacional para abordar planes de reducción de emisiones de precursores que permitan disminuir las concentraciones de fondo de O<sub>3</sub>.</li> <li>Fomentar las energías renovables no basadas en la combustión.</li> <li>Hacer obligatoria la aplicación de absorbedores de COVs en todas las instalaciones de suministro de combustible vehicular.</li> <li>Fortalecer las inspecciones en gasolineras para garantizar el cumplimiento de la normativa actual relativa tanto al suministro de combustible como a la carga de los depósitos y así como a la recuperación de los COVs retenidos.</li> </ol>
<b>Monitorización y seguimiento de la contaminación</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Continuar la monitorización de las concentraciones y fenomenología del O<sub>3</sub> en el contexto actual de transición en los patrones de emisión. Identificar cambios de tendencia o de comportamiento.</li> <li>Profundizar en las causas del aumento del O<sub>3</sub> en la cuenca de Madrid por el elevado impacto sobre la salud humana en una zona con una elevada densidad de población. En particular, teniendo en cuenta las altas emisiones de CH<sub>4</sub> en esta cuenca.</li> <li>En Barcelona ciudad, monitorear los escenarios de bajo viento en superficie y altura sobre la ciudad, la ocurrencia de muy altas temperaturas y la posibilidad de ocurrencia de “efecto fin de semana” por la proximidad de días festivos y la activación previa o posterior del viento de tramontana para predecir episodios intensos de O<sub>3</sub> y poder aplicar medidas de reducción de emisiones en los días previos e informar a la población.</li> <li>Realizar más mediciones experimentales de los COVs con mayor PMFO que permitan validar los resultados de modelizaciones.</li> </ol>
<b>Modelización</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Analizar con técnicas de simulación el efecto cuantitativo de la reducción de COVs con alto PMFO sobre las concentraciones de O<sub>3</sub>.</li> <li>Usar, cuando sea necesario, integraciones en columna del O<sub>3</sub> en los modelos para estudiar acumulaciones y recirculaciones verticales.</li> <li>Realizar estudios de sensibilidad NOx/COVs tras la mejora de los inventarios de emisión de COVs.</li> </ol>

<b>Emisiones industriales</b>	<p>24. Priorizar el control de las grandes instalaciones de emisión revisando estas instalaciones con mayor detalle e implementar o reforzar normativas o acuerdos con las instalaciones y/o sectores con mayor contribución relativa a las emisiones de precursores.</p> <p>25. Establecer sistemas de control administrativo no basados únicamente en un seguimiento documental y burocrático.</p> <p>26. Revisar el sistema de inspección ambiental valorando modificaciones sobre el régimen económico de funcionamiento, para evitar que se base únicamente en controles en los que la propia instalación industrial seleccione y contrate a la entidad colaboradora, así como para garantizar que las entidades colaboradoras reciban un pago excesivamente ajustado.</p> <p>27. Implementar incentivos para las instalaciones industriales que presenten emisiones muy inferiores al VLE.</p> <p>28. Reforzar la revisión de las emisiones multifoco procedentes de instalaciones con elevada carga mísica anual.</p> <p>29. Unificación de VLE entre los sectores con procesos productivos y tasas de emisión similares.</p> <p>30. Consensuar a nivel sectorial las metodologías de cuantificación y validación de las emisiones, sobre todo, en sectores con elevadas emisiones globales.</p> <p>31. Ampliación de la monitorización en continuo de emisiones a un mayor número de focos.</p> <p>32. Reforzar los criterios de armonización generales y por cada sector de actividad para la cuantificación de emisiones industriales de COVs.</p> <p>33. Agrupar focos de emisión de menor tamaño en focos mayores, en la medida de lo posible, para mejorar el nivel de control y facilitar la instalación de tecnologías de tratamiento de gases de alta eficacia.</p> <p>34. Identificar y minimizar las emisiones difusas de COVs transformándolas, en la medida de lo posible, en emisiones canalizadas, más fácilmente controlables.</p> <p>35. Obtener perfiles químicos de las emisiones de COVs industriales a nivel individual o sectorial.</p>
<b>Inventarios de emisión</b>	<p>36. Realizar el análisis de contribución por especies y fuentes de emisión a un nivel más detallado espacialmente (p. ej. en cuencas concretas) para identificar fuentes relevantes que han sido señaladas en otros estudios.</p> <p>37. Coordinar la información aportada por los inventarios públicos PRTR y de la EEA para minimizar las diferencias.</p> <p>38. Ampliar la información en inventarios públicos sobre fuentes industriales con nivel de actividad, tipo de fuentes de energía, tipos de materias primas utilizadas, MTD implantadas e incidentes en materia de emisiones.</p>
<b>Otras recomendaciones</b>	<p>39. Evitar, en la medida de lo posible, asfaltar calles y pintar las señales y líneas del pavimento entre junio y septiembre.</p> <p>40. En el sector ganadero, cubrir depósitos de ensilaje, minimizar el área de ensilado y usar alimentos de alta calidad con alta digestibilidad.</p> <p>41. Prohibir la quema de residuos agrícolas en la estación de <math>O_3</math>, o al menos, durante episodios de alta contaminación.</p> <p>42. Fomentar el uso de productos en aerosol o con bajo contenido en solventes (como tolueno) para pinturas y revestimientos.</p> <p>43. Reemplazar el propulsor de GLP con un propulsor de gas comprimido, como el nitrógeno en los aerosoles de tipo doméstico.</p> <p>44. Realizar campañas de información general a la población y específicas a los diferentes sectores de actividad que emiten precursores de <math>O_3</math> (ganadero, industrial, energético, etc.).</p> <p>45. Proponer a la Comisión Europea una normativa para incorporar información sobre la capacidad de formación de <math>O_3</math> troposférico en el etiquetado y fichas de seguridad de las sustancias.</p> <p>46. Adoptar una nueva clasificación para las estaciones de calidad del aire enfocada en contaminantes secundarios como el <math>O_3</math>, dado que la clasificación actual, orientada a contaminantes primarios, puede no reflejar adecuadamente las condiciones a las que está expuesta una estación respecto al <math>O_3</math>. Por ejemplo, algunas estaciones clasificadas como urbanas de tráfico en el norte del área de Madrid muestran un comportamiento similar al de áreas rurales receptoras de <math>O_3</math>, pero se excluyen del análisis de <math>O_3</math> por su clasificación. La nueva tipología permitiría aprovechar más puntos de medición y reducir el sesgo en los análisis agrupados.</p> <p>47. Solicitar a los gestores de redes de estaciones de calidad del aire una revisión y actualización anual de la metainformación de las estaciones. Ésta debe incluir información que pueda influir en la interpretación de los datos registrados, como, por ejemplo, la peatonalización de la calle donde está instalada una estación, o el cierre de una central térmica cercana.</p> <p>48. Incentivar una mejora de la calidad de datos proporcionados por las distintas redes de medición, por ejemplo, mejorando algoritmos de filtración de posibles errores ya que se detectan datos erróneos ya validados.</p>



## 10. Referencias

ACHEBAK, H., GARATACHEA, R., PAY, M.T., JORBA, O., GUEVARA, M., PÉREZ GARCÍA-PANDO, C., BALLESTER, J.: GEOGRAPHIC sources of ozone air pollution and mortality burden in Europe. *Nature Medicine*, 30, 1732-1738, doi: 10.1038/s41591-024-02976-x, 2024

ADAME, J.A, NOTARIO, A., VILLANUEVA, F., ALBALADEJO, J.: Application of cluster analysis to surface ozone, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> daily patterns in an industrial area in Central-Southern Spain measured with a DOAS system. *Sci. Total Environ.* 429, 281-291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.032>, 2012

ALONSO, L., GANGOTI, G., NAVAZO, M., MILLÁN, M. M., MANTILLA, E.: Transport of Tropospheric Ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain, *Journal of Applied Meteorology* 39, 4, 475-486, 2000

AQEG-UK: Non-methane Volatile Organic Compounds in the UK. UK Air Quality Expert Group. DEFRA, 91 pp. [https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat09/2006240803\\_Non\\_Methane\\_Volatile\\_Organic\\_Compounds\\_in\\_the\\_UK.pdf](https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat09/2006240803_Non_Methane_Volatile_Organic_Compounds_in_the_UK.pdf), 2020

AMATO F., ALASTUEY A., KARANASIOU A., LUCARELLI F., NAVA S., CALZOLAI G., SEVERI M., BECAGLI S., GIANELLE V.L., COLOMBI C., ALVES C., CUSTÓDIO D., NUNES T., CERQUEIRA M., PIO C., ELEFTHERIADIS K., DIAPOULI E., RECHE C., MINGUILLÓN M.C., MANOUSAKAS M.I., MAGGOS T., VRATOLIS S., HARRISON R.M., QUEROL X. Airuse-Life+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3289-3309, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>, 2016.

BALDASANO, J. M., CREMADES, L., SORIANO, C.: Circulation of Air Pollutants over the Barcelona Geographical Area in Summertime, in: Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Environmental Research Program of the European Community, edited by: Angeletti, G. and Restelli, G., Air Pollution Research Report EUR 15609/1, 474-479, 1994

BOCKEMEIER, H.: Petrochemical solvents for the paint and coatings industry: alternatives to toluene and xylenes., 2020, <https://www.haltermann-carless.com/blog/petrochemica-l-solvents-paint-and-coatings-industry-alternatives-to-toluene-and-xylenes>, 2020

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. *Atmos. Environ.* 207, 93-104, 2019

CARTER, W.P.L.: Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Assessment, 1, June 2000, 329 pp, 1999

CARTER, W.P.L.: Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, Calif. Air Resour. Board Contract, no. 2000, 07-339, 2009

CARTER, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 44, 40, 5324-5335, 2010

CASTELL, N., MANTILLA, E., MILLÁN, M. M.: Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain), *Environ. Monit. Assess.*, 136, 3-11, 2008

CE: DIRECTIVA 2008/50/EC OF 21 MAY 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Off. J. Eur. Union 11.6.2008, L152/1. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, 2008

CEIP, Viewer of emission inventories. Centre for Emission Inventories and projections. <https://www.ceip.at/data-viewer>, 2024

COLETTE, A., AAS, W., BANIN, L., BRABAN, C.F., FERM, M., GONZÁLEZ ORTIZ, A., ILYIN, I.: Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W). <https://nilu.com/publication/28956/>, 2016

DE LA PAZ, D., BORGE, R., DE ANDRÉS, J. M., TOVAR, L., SARWAR, G., and NAPELENOK, S. L.: Summertime tropospheric ozone source apportionment study in the Madrid region (Spain), *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 4949-4972, <https://doi.org/10.5194/acp-24-4949-2024>, 2024

DE LA TORRE PASCUAL, E.: Modelización fotoquímica optimizada aplicada a la compresión de los episodos de ozono troposférico en el Atlántico-Sur Europeo. Tesis doctoral. <http://hdl.handle.net/10810/52821>, 2021

DERWENT, R., JENKIN, M., PASSANT, N., PILLING, M.: Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environmental Science & Policy*, 10(5):445-453, 2007

DERWENT R.G., JENKIN M.E., UTEMBE S.R., SHALLCROSS D.E., MURRELLS T.P., PASSANT N.R., 2010. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Sci. Total Environ.* 408, 16, 3374-3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>, 2010

DIÉGUEZ J.J., MILLÁN M., PADILLA L., PALAU J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/ O3/2009, 372 pp., 2009a

DIÉGUEZ, J.J., MILLÁN, M., BORRÁS, E., MANTILLA, E., PALAU, J.L., VÁZQUEZ M., VERA T.: Anexo III. Campaña de medidas experimentales en el Entorno de Puertollano (junio-2008). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España. Fundación CEAM., 2009b

DIÉGUEZ J.J., CALATAYUD V., MANTILLA E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014

EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 2.d.3.d coating applications. [accessed: 08.06.2022], 2019

EEA: Air quality in Europe-2020 report, European Environment Agency. EEA Report, No 09/2020 (ISSN 1977-8449), 160 pp. doi:10.2800/786656, 2020

EEA: Europe's Air Quality Status 2023 (data from 2022), European Environmental Agency, <https://www.eea.europa.eu/publications/europe-s-air-quality-status-2023>, 2023

EEA: National air pollutant emissions data viewer 2005-2022, European Environmental Agency, <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/air-pollution/national-air-pollutant-emissions-data-viewer-2005-2022>, 2024

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

ELLINGSEN, K., GAUSS, M., VAN DINGENEN, R., DENTENER, F.J., EMBERSON, L., FIORE, A.M., SCHULTZ, M.G., STEVENSON, D.S., ASHMORE, M.R., ATHERTON, C.S., BERGMANN, D.J., BEY, I., BUTLER, T., DREVET, J., ESKES, H., HAUGLUSTAINE, D.A., ISAKSEN, I.S.A., HOROWITZ, L.W., KROL, M., LAMARQUE, J.F., LAWRENCE, M.G., VAN NOije, T., PYLE, J., RAST, S., RODRIGUEZ, J., SAVAGE, N., STRAHAN, S., SUDO, K., SZOPA, S., WILD, O.: Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops. <https://doi.org/10.5194/acpd-8-2163-2008>, 2008

EMEP: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: 3.b manure management. <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019/part-b-sectoral-guidance-chapters/4-agriculture/3-b-manure-management>, 2019

FLEMING, Z.L., DOHERTY, R.M., VON SCHNEIDEMESSER, E., MALLEY, C.S., COOPER, O.R., PINTO, J.P., COLETTE, A., XU, X., SIMPSON, D., SCHULTZ, M.G., LEFOHN, A.S., HAMAD, S., MOOLLA, R., SOLBERG, S., FENG, Z.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa: Science of the Anthropocene* 6, 12. <https://doi.org/10.1525/elementa.273>, 2018

FISCHER A., LJUNGSTRÖM E., LANGER S.: Ozone removal by occupants in a classroom. *Atmos. Environ.*, 81, 11-17, 2013

GANGOITI G., MILLÁN M.M., SALVADOR R., MANTILLA E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmos. Environ.*, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001

GANGOITI, G., ALONSO, L., NAVAZO, M., ALBIZURI, A., PEREZ-LANDA, G., MATABUENA, M., VALDENE BRO, V., MARURI, M., GARCÍA, J.A., & MILLÁN, M.M.: Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone epi-

sode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmos. Environ.* 36, 8, 1349-1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2), 2002

GANGOITI, G., ALBIZURI, A., ALONSO, L., NAVAZO, M., MATABUENA, M., VALDENE BRO, V., GARCÍA, J. A., MILLÁN, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 6, 1469-1484. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1469-2006>, 2006a

GANGOITI, G., ALONSO, L., NAVAZO, M., GARCÍA, J.A., MILLÁN M.M.: North African soil dust and European pollution transport to America during the warm season: Hidden links shown by a passive tracer simulation, *J. Geophys. Res.*, 111, D10109, doi:10.1029/2005JD005941, 2006b

GARATACHEA, R., PAY, M.T., ACHEBAK, H., JORBA, O., BOWDALO, D., GUEVARA, M., PETETIN, H., BALLESTER, J., PÉREZ GARCÍA-PANDO, C.: National and transboundary contributions to surface ozone concentration across European countries. *Communications Earth & Environment*, 5, 588, doi:10.1038/s43247-024-01716-w, 2024

GAUDEL, A, et al. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elem Sci Anth*, 6: 39. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.291>, 2018

GENCAT: Lista de superaciones e informes anuales [WWW Document]. Medio Ambiente y Sostenibilidad. [http://mediambient.gencat.cat/es/05\\_ambits\\_dactuacio/atmosfera/qualitat\\_de\\_la\\_aire/avaluacio/campaña\\_ozo/Llista-superacions-i-informes-anuals/index.html](http://mediambient.gencat.cat/es/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_la_aire/avaluacio/campaña_ozo/Llista-superacions-i-informes-anuals/index.html) (accessed 3.18.24), 2022

GERASOPOULOS, E., G. KOUVARAKIS, M. VREKOSSIS, M. KANAKIDOU, and N. Mihalopoulos: Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *J. Geophys. Res.*, 110, <https://doi.org/10.1029/2005JD005991>, 2005

GUEROVA, G. and JONES, N.: A global model study of ozone distributions during the August 2003 heat wave in Europe, *Environ. Chem.*, 4, 285-292, 2007

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

GONÇALVES, M., JIMÉNEZ-GUERRERO, P., and BALDASANO, J. M.: Contribution of atmospheric processes affecting the dynamics of air pollution in South-Western Europe during a typical summertime photochemical episode, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 849-864, <https://doi.org/10.5194/acp-9-849-2009>, 2009

GUO, Y., GASPARRINI, A., ARMSTRONG, B. G., TAWATSUPA, B., TOBIAS, A., LAVIGNE, E., DE SOUSA ZANOTTI STAGLORIO COELHO, M., PAN, X., KIM, H., HASHIZUME, M., HONDA, Y., GUO, Y.-L. L., WU, CH.-F., ZANOBETTI, A., SCHWARTZ, J. D., BELL, M. L., SCORTICHINI, M., MICHELOZZI, P., PUNNASIRI, K., LI, S., TIAN, L., OSORIO GARCIA, S. D., SEPOSO, X., OVERCENCO, A., ZEKA, A., GOODMAN, P., DANG, T. N., DUNG, D. V., MAYVANEH, F., SALDIVA, P. H. N., WILLIAMS, G., AND TONG, S.: Temperature variability and mortality: a multi-country study, *Environ. Health Persp.*, 124, 1554-1559, 2016

HERSBACK, H., BELL, B., BERRISFORD, P., BIAVATI, G., HORÁNYI, A.: ERA5 monthly averaged data on single levels from 1959 to present. Copernicus Clim Chang Serv (C3S). Clim Data Store (CDS). <https://doi.org/10.24381/CDS.F17050D7>, 2019

HUY, L. N., KIM OANH, N. T.: Emission control for volatile organic compounds from gasoline stations and implication on ozone-forming potential. *Atmospheric Pollution Research*, 11, 6, :87-98, 2020

IN 'T VELD, M., CARNERERO, C., MASSAGUÉ, J., ALASTUEY, A., DE LA ROSA, J., SÁNCHEZ, A.M., ESCUDERO, M., MANTILLA, E., GANGOITI, G., PÉREZ, C. OLID, M., MORETA, J.R., HERNÁNDEZ, J.L., SANTAMARÍA, J. MILLÁN, M., QUEROL, X.: Understanding the local and remote source contributions to ambient O<sub>3</sub> during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Sci. Total Environ.* 777. 144579. 10.1016/j.scitotenv.2020.144579., 2021

IVATT P.D., EVANS M.J., LEWIS A.C. Suppression of surface ozone by an aerosol-inhibited photochemical ozone regime. *Nature Geoscience* 15, 536-540. <https://www.nature.com/articles/s41561-022-00972-9>, 2022

JACOB, D. and WINNER, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 51-63, 2009. Kalabokas et al., 2007

JONSON, J. E., SCHULZ, M., EMMONS, L., FLEMMING, J., HENZE, D., SUDO, K., LUND, M. T., LIN, M., BENEDICTOW, A., KOFFI, B., DENTENER, F., KEATING, T., KIVI, R., AND DAVILA, Y.: The effects of Intercontinental emission sources on European air pollution levels, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 13 655-13 672, <https://doi.org/10.5194/ACP-18-13655-2018>, 2018

KALABOKAS, P. D., VOLZ-THOMAS, A., BRIOUDE, J., THOURET, V., CAMMAS, J.-P., AND REPAPIS, C.: Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3783-3790, <https://doi.org/10.5194/acp-7-3783-2007>, 2007

KALABOKAS, P. D., MIHALOPOULOS, N., ELLUL, R., KLEANTHOUS, S., AND REPAPIS, C.: An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 42, 7894-7906, 2008

KALABOKAS, P., HJORTH, J., FORET, G., DUFOUR, G., EREΜENKO, M., SIOUR, G., CUESTA, J., AND BEEKMANN, M.: An investigation on the origin of regional springtime ozone episodes in the western Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3905-3928, <https://doi.org/10.5194/acp-17-3905-2017>, 2017

KUMAR, S., PRASAD, S. R., BANERJEE, R., AGARWAL, D. K., KULKARNI, K. S., AND RAMESH, K.: Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal*, 11, 1, 1-7, 2017

LEFOHN, A.S., MALLEY, C.S., SIMON, H., WELLS, B., Xu, X., Li, Z., WANG, T.: Responses of human health and vegetation exposure metrics to changes in ozone concentration distributions in the European Union, United States, and China. *Atmos. Environ.*, 152, 123-145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.025>, 2017

LEFOHN, A.S., MALLEY, C.S., SMITH, L., WELLS, B., HAZUCHA, M., SIMON, H., NAIK, V., MILLS, G., SCHULTZ, M.G., PAOLETTI, E., DE MARCO, A., XU, X., ZHANG, L., WANG, T., NEUFELD, H.S., MUSSelman, R.C., TARASICK, D., BRAUER, M., FENG, Z., TANG, H., KOBAYASHI, K., SICARD, P., SOLBERG, S., GEROSA, G.: Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elementa: Science of the Anthropocene* 6, 27. <https://doi.org/10.1525/elementa.279>, 2018

LELIEVELD, J., BERRESHEIM, H., BORRMANN, S., CRUTZEN, P.J., DENTENER, FJ., FISCHER, H., FEICHTER, J., FLATAU, P.J., HELAND, J., HOLZINGER, R., KORRMANN, R., LAWRENCE, M.G., LEVIN, Z., MARKOWICZ, K.M., MIHALOPOULOS, N., MINIKIN, A., RAMANATHAN, V., DE REUS, M., ROELOFS, G.J., SCHEEREN, H.A., SCIARE, J., SCHLAGER, H., SCHULTZ, M., SIEGMUND, P., STEIL, B., STEPHANOU, E.G., STIER, P., TRAUB, M., WARNEKE, C., WILLIAMS, J., ZIEREIS, H: Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 5594, 794-799. <https://doi.org/10.1126/science.1075457>, 2002

LEWIS, A.C., EVANS, M.J., HOPKINS, J.R., PUNJABI, S., READ, K.A., ANDREWS, S.J. PURVIS, R.M., MOLLER, S.J., CARPENTER, L.J., RICKARD, A.R., PALMER, P.I., and PARRINGTON, M. The influence of forest fires on the global distribution of selected non-methane organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 851-867, <https://doi.org/10.5194/acp-13-851-2013>, 2013

LEVELT, P.F., van del Oord G.H.J, Dobber, M.R., Malkki, A., Visser, H. et al.: The ozone monitoring instrument. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 44, no. 5, pp. 1093-1101, May 2006, doi: 10.1109/TGRS.2006.872333, 2006

LI K., JACOB, D.J., LIAO H., ZHU J., SHAH V., SHEN L., BATES K.H., ZHANG Q., ZHAI S. A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China. *Nature Geoscience* 12, 906-910. <https://www.nature.com/articles/s41561-019-0464-x>, 2019

Lu, X., YE, X., ZHOU, M., ZHAO, Y., WENG, H., KONG, H., Li K., GAO, M., ZHENG, B., LIN, J., ZHOU, F., ZHANG, Q., Wu, D., ZHANG, L., ZHANG Y.: The underappreciated role of agricultural soil nitrogen oxide emissions in ozone pollution regulation in North China. *Nature Communications* 12, 1, 5021, 2041-1723, <https://www.nature.com/articles/s41467-021-25147-9>, 2021

LUPASCU, A. and BUTLER, T.: Source attribution of European surface O<sub>3</sub> using a tagged O<sub>3</sub> mechanism, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14 535-14 558, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14535-2019>, 2019

MASSAGUÉ, J., CARNERERO, C., ESCUDERO, M., BALDASANO, J. M., ALASTUEY, A., QUEROL, X.: 2005-2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 11, 7445-7465. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019

MASSAGUÉ, J., CONTRERAS, A., CAMPOS, A., ALASTUEY, A., QUEROL, X.: 2005-2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Atmos. Environ.* 254, 22, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021

MASSAGUÉ, J., ESCUDERO, M., ALASTUEY, A., MANTILLA, E., MONFORT, E., GANGOITI, G., PÉREZ GARCÍA-PANDO, C., AND QUEROL, X.: Spatiotemporal variations of tropospheric ozone in Spain (2008-2019), *Environ. Int.*, 176, 107961, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107961>, 2023

MASSAGUÉ, J., ESCUDERO, M., ALASTUEY, A. et al. Drivers of divergent trends in tropospheric ozone hotspots in Spain, 2008–2019: Air Qual Atmos Health 17, 621–639. <https://doi.org/10.1007/s11869-023-01468-0>, 2024a

MASSAGUÉ, J., TORRE-PASCUAL, E., CARNERERO, C., ESCUDERO, M., ALASTUEY, A., PANDOLFI, M., QUEROL, X., AND GANGOITI, G.: Extreme ozone episodes in a major Mediterranean urban area, *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 4827–4850, <https://doi.org/10.5194/acp-24-4827-2024>, 2024b

MC LINDEN, C. A., OLSEN, S. C., HANNEGAN, B., WILD, O., PRATHER, M. J., SUNDET, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000

MILLÁN, M.M., SALVADOR, R., MANTILLA, E., ARTÍÑANO, B.: Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmos. Environ.*, 30, 1909–1924, 1996

MILLÁN, M.M., SALVADOR, R., MANTILLA, E., KALLOS, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *J. Geophys. Res.* 102, 8811–8823, 1997

MILLÁN M.M., MANTILLA E., SALVADOR R., CARRATALÁ A., SANZ M.J., ALONSO L., GANGOITI G., AND NAVAZO M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *J Applied Meteor.*, 39: 487–508, 2000

MILLÁN, M. M., SANZ, M. J., SALVADOR, R., AND MANTILLA, E.: Atmo-spheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002

MILLÁN, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518, 206–224, 2014

MILLS, G., PLEIJEL, H., MALLEY, C.S., SINHA, B., COOPER, O.R., SCHULTZ, M.G., NEUFELD, H.S., SIMPSON, D., SHARPS, K., FENG, Z., GEROSA, G., HARMENS, H., KOBAYASHI, K., SAXENA, P., PAOLETTI, E., SINHA, V., XU, X.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa: Science of the Anthropocene* 6, 47. <https://doi.org/10.1525/elementa.302>, 2018

MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Evaluación de la Calidad del Aire en España: Año 2020. [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2020\\_tcm30-529210.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2020_tcm30-529210.pdf), 2021a

MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Informati ve inventory report. reporting to the European commission under directive (EU) 2016/2284, 2021b.

MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Evaluación de la Calidad del Aire en España: Año 2021. [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2021\\_tcm30-543132.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2021_tcm30-543132.pdf), 2022

MITERD: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Evaluación de la Calidad del Aire en España: Año 2022. [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2022\\_tcm30-590211.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informe-evaluacion-calidad-del-aire-en-espana-2022_tcm30-590211.pdf), 2023

MONKS P.S., ARCHIBALD A.T., COLETTE A., COOPER O., COYLE M., DERWENT R., FOWLER D., GRANIER C., LAW K.S., MILLS G.E., STEVENSON D.S., TARASOVA O., THOURET V., VON SCHNEIDEMESSER E., SOMMARIVA R., WILD O., WILLIAMS M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973, 2015

MPR: Ley 7/2022, de 8 de abril, de Residuos y Suelos Contaminados para Una Economía Circular. 2022

NOURIAN, A., ABBA, M. K., AND G. NASR, G.: Measurements and analysis of non-methane VOC (NMVOC) emissions from major domestic aerosol sprays at “source”. *Environ. Int.*, 146, 106152, 2021

OLIVEIRA, K., GUEVARA, M., JORBA, O., QUEROL, X., AND GARCÍA-PANDO, C. P.: A new NMVOC speciated inventory for a reactivity-based approach to support ozone control strategies in Spain, *Sci. Total Environ.*, 867, 161449, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161449>, 2023

OLIVEIRA, K., GUEVARA, M., JORBA, O., PETETIN, H., BOWDALO, D., TENA, C., MONTANÉ PINTO, G., LÓPEZ, F., and PÉREZ GARCÍA-PANDO, C.: On the uncertainty of anthropogenic aromatic volatile organic compound emissions: model evaluation and sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 7137–7177, <https://doi.org/10.5194/acp-24-7137-2024>, 2024

OLSON, J. R., CRAWFORD, J. H., DAVIS, D. D., CHEN, G., AVERY, M. A., BARRICK, J. D. W., SACHSE, G. W., VAY, S. A., SANDHOLM, S. T., TAN, D., BRUNE, W. H., FALOONA, I. C., HEIKES, B. G., SHETTER, R. E., LEFER, B. L., SINGH, H. B., TALBOT, R. W., AND BLAKE, D. R.: Seasonal differences in the photochemistry of the South Pacific: A comparison of observations and model results from PEM-Tropics A and B, *J. Geophys. Res.*, 106, 32749–32766, 2001

OMS. WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution–REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 302 pp., [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1), 2013

OMS. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, last access: 5 April 2022., 2021

OTERO, N., SILLMANN, J., SCHNELL, J. L., RUST, H. W., AND BUTLER, T.: Synoptic and meteorological drivers of extreme ozone concentrations over Europe, *Environ. Res. Lett.*, 11, 24005, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/2/024005>, 2016

PAOLETTI, E., DE MARCO, A., BEDDOWS, D.C.S., HARRISON, R.M., MANNING, W.J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing. *Environmental Pollution* 192, 295–299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.040>, 2014

PASSANT, N. R. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. AEA Technology, 2002

PAY, M. T., GANGOITI, G., GUEVARA, M., NAPELENOK, S., QUEROL, X., JORBA, O., AND PÉREZ GARCÍA-PANDO, C.: Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5467–5494, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5467-2019>, 2019

PEDERSEN, J., NYORD, T., HANSEN, M.J., FEILBERG A.: Emissions of NMVOC and H<sub>2</sub>S from field-applied manure measured by PTR-TOF-MS and wind tunnels. *Sci. Total Environ.* 767, 144175, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144175>, 2021

PEETERS, J., VEREECKENA, L., FANTECHI, G.: The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of  $\alpha$ -pinene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5489–5504, 2001

PLAZA, J., PUJADAS, M., ARTÍÑANO, B. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume, *JAPCA J. Air Waste Manag.*, 47, 766–774, 1997

PORTER, W.C., HEALD, C.L.: The mechanisms and meteorological drivers of the summertime ozone–temperature relationship. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 13367–13381. <https://doi.org/10.5194/acp-19-13367-2019>, 2019

QUEROL X., ALASTUEY A., ORIO A., PALLARES M., REINA F., DIEGUEZ J. J., MANTILLA E., ESCUDERO M., ALONSO L., GANGOITI G., MILLÁN M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Sci. Total Environ.*, 572, 379–389, 2016

QUEROL X., GANGOITI G., MANTILLA E., ALASTUEY A., MINGUILLÓN M. C., AMATO F., RECHE C., VIANA M., MORENO T., KARANASIOU A., RIVAS I., PÉREZ N., RIPOLL A., BRINES M., EALO M., PANDOLFI M., LEE H.-K., EUN H.-R., PARK Y.-H., ESCUDERO M., BEDDOWS D., HARRISON R.M., BERTRAND A., MARCHAND N., LYASOTA A., CODINA B., OLID M., UDINA M., JIMÉNEZ-ESTEVE B., SOLER M. R., ALONSO L., MILLÁN M., AHN, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in noreste Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2817–2838, 2017

QUEROL, X., ALASTUEY, A., GANGOITI, G., PÉREZ, N., LEE, H. K., EUN, H. R. PARK, Y. MANTILLA, E. ESCUDERO, M. TITOS, G. ALONSO, L. TEMIME-ROUSSEL, B. MARCH, N. MORETA, J. R. REVUELTA, M. A. SALVADOR, P. ARTÍÑANO, B. GARCÍA DOS SANTOS, S. ANGUA, M. NOTARIO, A. SAIZ-LOPEZ, A. HARRISON, R. M. AHN, K.H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 2017, 1–38, 2018

QUEROL, X.; MASSAGUÉ, J.; ALASTUEY, A.; MORENO, T.; GANGOITI, G.; MANTILLA, E.; DIÉGUEZ, J.J.; ESCUDERO, M.; MONFORT, E.; PÉREZGARCÍA-PANDO, C., PETETIN, H., JORBA, O., VÁZQUEZ, V., DE LA ROSA, J., CAMPOS, A., MUÑOZ, M., MONGE, S., HERVÁS, M., JAVATO, R., CORNIDE, M.J.: Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Sci. Total Environ.* 2021, 779, 146380, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>, 2021

RAGOTHAMAN, A., ANDERSON, W.A., Air Quality Impacts of Petroleum Refining and Petrochemical Industries. *Environments* 4(3), 66; <https://doi.org/10.3390/environments4030066>, 2017

ROMERO-ÁLVAREZ, J., LUPA, SCU, A., LOWE, D., BADIA, A., ARCHER-NICHOLLS, S., DORLING, S., REEVES, C., AND BUTLER, T.: Sources of surface O<sub>3</sub> in the UK: tagging O<sub>3</sub> within WRF-Chem, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 13 797-13 815, <https://doi.org/10.5194/ACP-22-13797-2022>, 2022

ROSSIGNOL, S., RIO, C., USTACHE A., FABLE, S., NICOLLE, J., MÉME, A., D'ANNA, B., NICOLAS, M., LEOZ, E., CHIAPPINI L.: The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: gas and particulate phase chemical characterization. *Atmos. Environ.* 75, 196-205, 2013

RI-URBANS-ACTRIS: Guidance for implementing service tools for advanced air quality parameters. RI-URBANS GD-H2020-EC project, <https://riurbans.eu/project/#service-tools>, 2024

ROYAL SOCIETY: Ground-level Ozone in the 21st Century: Future Trends, Impacts and Policy Implications. *Sci. Policy Rep.* 15/08. R. Soc., London, 2008

SALVADOR, R., CALBÓ, J., MILLÁN, M.M.: Horizontal grid selection and its influence on mesoscale model simulations. *J. Appl. Meteor.*, 38, 1311-1329, 1999

SÁNCHEZ, M.L., DE TORRE, B., GARCÍA M.A., PÉREZ, I.A.: Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmos. Environ.*, 41, 1302-1314, 2007

SICARD, P., DE MARCO, A., AGATHOKLEOUS, E., FENG, Z., XU, X., PAOLETTI, E., DIÉGUEZ RODRIGUEZ, J.J., CALATAYUD, V., 2020. Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 735, 139542., 2020

SIMON, H., REFF, A., WELLS, B., XING, J., FRANK, N.: Ozone Trends Across the United States over a Period of Decreasing NO<sub>x</sub> and VOC Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 49, 186-195. <https://doi.org/10.1021/es504514z>, 2015

SORIANO, C., BALDASANO, J. M., BUTTLER, W. T., MOORE, K.: Circulatory patterns of air pollutants within the Barcelona air basin in a summertime situation: lidar and numerical approaches, *Bound. Lay. Meteorol.*, 98, 33-55, 2001

STEVENSON, D. S., DENTENER, F. J., SCHULTZ, M. G., ELLINGSEN, K., VAN NOIJE, T. P. C., WILD, O., ZENG, G., AMANN, M., ATHERTON, C. S., BELL, N., BERGMANN, D. J., BEY, I., BUTLER, T., COFALA, J., COLLINS, W. J., DERWENT, R. G., DOHERTY, R. M., DREVET, J., ESKES, H. J., FIORE, A. M., GAUSS, M., HAUGLUSTAINE, D. A., HOROWITZ, L. W., ISAKSEN, I. S. A., KROL, M. C., LAMARQUE, J. F., LAWRENCE, M. G., MONTANARO, V., MULLER, J. F., PITARI, G., PRATHER, M. J., PYLE, J. A., RAST, S., RODRIGUEZ, J. M., SANDERSON, M. G., SAVAGE, N. H., SHINDELL, D. T., STRAHAN, S. E., SUDO, K., SZOPA, S.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006

SU, W., LIU, CH., HU, O., ZHAO, S., SUN, Y., WANG, W., ZHU, Y., LIU, J., KIM, J.: Primary and secondary sources of ambient formaldehyde in the Yangtze River Delta based on Ozone Mapping and Profiler Suite (OMPS) observations. *Atmos- Chem Phys.*, 19, 10, 6717-6736, <https://doi.org/10.5194/acp-19-6717-2019>, 2019

TFHTAP-ECE: Hemispheric Transport of Air Pollution 2010, Part D: Answers to Policy-Relevant Science Questions Printed. United Nations, Geneva, ISBN 978-92-1-117047-4, Air Pollution Studies No. 2, 46 pp, <https://unece.org/sites/default/files/2021-06/AirPollutionStudies20en.pdf>, 2010

THELOKE, J., FRIEDRICH, R., Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. *Atmos. Environ.*, 41, 19, 4148-4160, 2007

TOLL, I., BALDASANO, J. M.: Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions, *Atmos. Environ.*, 34, 3069-3084, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00498-7), 2000

TORRE-PASCUAL, E., GANGOITI, G., RODRÍGUEZ-GARCÍA, A., DE, E.S., FERREIRA, J., GAMA, C., GÓMEZ, M.C., ZUAZO, I., GARCÍA, A., DE BLAS, M. Analysis of an intense O<sub>3</sub> pollution episode in the Atlantic Coast of the Iberian Peninsula using photochemical modeling: characterization of transport pathways and accumulation processes, 2023

US-EPA: Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, 2006

VALDENE BRO, V., GANGOITI, G., ALBIZURI, A., ALONSO, L., NAVAZO, M., GARCÍA, J. A., IZA, J., MILLÁN, M. M.: Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France - An inter-regional trans-

port analysis. *Atmos. Environ.*, 45, 8, 1591-1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>, 2011

VALVERDE V., PAY M.T., BALDASANO J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula, *Sci. Total Environ.*, 543, 670-682, 2016

VAN GEFFEN, J., ESKES, H.J., BOERSMA, K.F., MAASAKKERS, J.D., VEEFKIND, J.P., TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO<sub>2</sub> data products. Royal Netherlands Meteorological Institute, #S5P-KNMI-L2-0005-RP, Issue 1.4.0, 2019

VAUTARD, R., BEEKMANN, M., DESPLAT, J., HODZIC, A., AND MOREL, S.: Air quality in Europe during the summer of 2003 as a prototype of air quality in a warmer climate, *CR Geosci.*, 339, 747-763, <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.003>, 2007

VEEFKIND, J. P., ABEN, I., McMULLAN, K., FÖRSTER, H., DE VRIES, J., OTTER, G., CLAAS, J., ESKES, H. J., DE HAAN, J.F., KLEIPOOL, Q., VAN WEELE, M., HASEKAMP, O., HOOGEVEEN, R., LANDGRAF, J., SNEL, R., TOL, P., INGMANN, P., VOORS, R., KRUIZINGA, B., VINK, R., VISSER, H. AND LEVELT, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012

VENECEK, M.A., CARTER, W.P.L., KLEEMAN, M.J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 68, 12, 1301-1316, 2018

WANG, Ch., WARING, M.S.: Secondary organic aerosol formation initiated from reactions between ozone and surface-sorbed squalene. *Atmos. Environ.* 2014, 84, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.009>, 2014

WESCHLER, C.J., SHIELDS, H.C.: Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos. Environ.*, 33, 2301-2312, 1999

WESCHLER, C.J.: Chemistry in indoor environments: 20 years of research. *Indoor Air* 21, 3, 205-218. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00713.x>, 2011

WU, R., PAN, S., LI, Y., WANG, L.: Atmospheric Oxidation Mechanism of Toluene. *J. Phys. Chem. A* 118, 25, 4533-4547. <https://doi.org/10.1021/jp500077f>, 2014

YOUNG, P. J., ARCHIBALD, A. T., BOWMAN, K. W., LAMARQUE, J.-F., NAIK, V., STEVENSON, D. S., TILMES, S., VOULGARAKIS, A., WILD, O., BERGMANN, D., CAMERON-SMITH, P., CIONNI, I., COLLINS, W. J., DALSØREN, S. B., DOHERTY, R. M., EYRING, V., FALUVEGI, G., HOROWITZ, L. W., JOSSE, B., LEE, Y. H., MACKENZIE, I. A., NAGASHIMA, T., PLUMMER, D. A., RIGHI, M., RUMBOLD, S. T., SKEIE, R. B., SHINDELL, D. T., STRODE, S. A., SUDO, K., SZOPA, S., and ZENG, G.: Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063-2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013

ZHAO, Y., ZHANG, K., XU, X., SHEN, H., ZHU, X., ZHANG, Y., HU, Y., SHEN, G.: Substantial changes in nitrogen dioxide and ozone after excluding meteorological impacts during the COVID-19 outbreak in mainland China. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 402-408, 2020

ZOHDIRAD, H., JIANG, J., AKSOYOGLU, S., NAMIN, M. M., ASHRAFI, K., AND PRÉVÔT, A. S.: Investigating sources of surface ozone in central Europe during the hot summer in 2018: High temperatures, but not so high ozone, *Atmospheric Environment*, 279, 119 099, 735 <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2022.119099>, 2022

# 11. Listado de anexos adjuntos en formato electrónico

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

- A1: DIAGNÓSTICO Y TENDENCIAS
  - INFORME A1.1: VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL (2008-2023) DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA.
  - INFORME A1.2: VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO DURANTE EL PERÍODO DE CONFINAMIENTO POR LA PANDEMIA COVID-19.
- A2: FENOMENOLOGÍA DE EPISODIOS DE CONTAMINACIÓN POR OZONO
  - INFORME A2: INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LOS EPISODIOS DE OZONO EN CUENCAS ATMOSFÉRICAS SELECCIONADAS.
    - . INFORME A2.1A: EPISODIOS DE OZONO EN EL VALLE DEL GUADALQUIVIR.
    - . INFORME A2.1B: EPISODIOS DE OZONO EN ANDALUCIA ORIENTAL.
    - . INFORME A2.2: EPISODIOS DE OZONO EN CASTILLA Y LEÓN.
    - . INFORME A2.3: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA DE MADRID.
    - . INFORME A2.4: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA DE PUERTOLLANO.
    - . INFORME A2.5: EPISODIOS DE OZONO EN EL PAÍS VASCO.
    - . INFORME A2.6A: EPISODIOS DE OZONO EN LA CUENCA BARCELONA-VIC.
    - . INFORME A2.6B: EPISODIOS AGUDOS DE OZONO EN BARCELONA CIUDAD.
    - . INFORME A2.7: EPISODIOS DE OZONO EN LA COMUNIDAD VALENCIANA.
- A3: MEDICIONES DE COVs.
  - INFORME A3.1: INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LAS CONCENTRACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) OBTENIDOS EN CAMPAÑAS DE JULIO DE 2019, 2020 Y 2021.
  - INFORME A3.2: INFORME DE MEDICIONES 2023 DE COVs PRÓXIMAS A FOCOS DE EMISIÓN RELEVANTES.
  - INFORME A3.3: INFORME DE MEDICIONES 2024 DE COVs EN ESTACIONES DE TRÁFICO.
  - INFORME A3.4: INFORME DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE COVs A PARTIR DE MEDICIONES EN CONTÍNUO EN BARCELONA.
  - INFORME A3.5: POTENCIAL MÁXIMO DE FORMACIÓN DE OZONO DE COVs EN BASE A LOS CÁLCULOS REALIZADOS A PARTIR DEL INVENTARIO DE EMISIÓN.
  - INFORME A3.6: COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ESPECIAL INTERÉS PARA SU REDUCCIÓN EN BASE A LOS ESTUDIOS DE INVENTARIO DE EMISIONES Y MEDIDAS EN AIRE AMBIENTE.
- A4: EMISIONES INDUSTRIALES DE PRECURSORES DE OZONO.
- A5: CONTRIBUCIÓN DE FUENTES A OZONO Y ESTUDIO DE SENSIBILIDAD A ESCENARIOS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES DE PRECURSORES.

