

Valencia,  
11, 12 y 13 de junio de 2019

Bases científico técnicas para la mejora de la  
calidad del aire en España

# ¿Qué precursores orgánicos e inorgánicos deben medirse para evaluar la formación de ozono?

Amalia Muñoz  
amalia@ceam.es

# EL OZONO

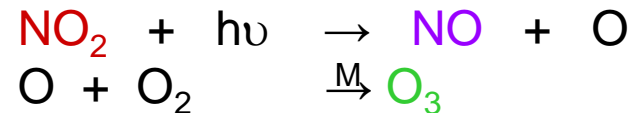
Tropospheric ozone is the precursor of OH and plays therefore a key role in maintaining the oxidizing power of the troposphere.

It is also of environmental importance as a greenhouse gas and as a toxic pollutant in surface air.

In densely populated regions with high emissions of NO<sub>x</sub> and hydrocarbons, rapid O<sub>3</sub> production can take place and result in a surface air pollution problem.

Ozone is not emitted directly but is a photochemical pollutant **formed when volatile organic compounds (VOCs) interact with nitrogen oxides under the influence of sunlight.**

The control of ground-level ozone concentrations is thus achieved by the control of emissions of VOC and NO<sub>x</sub>



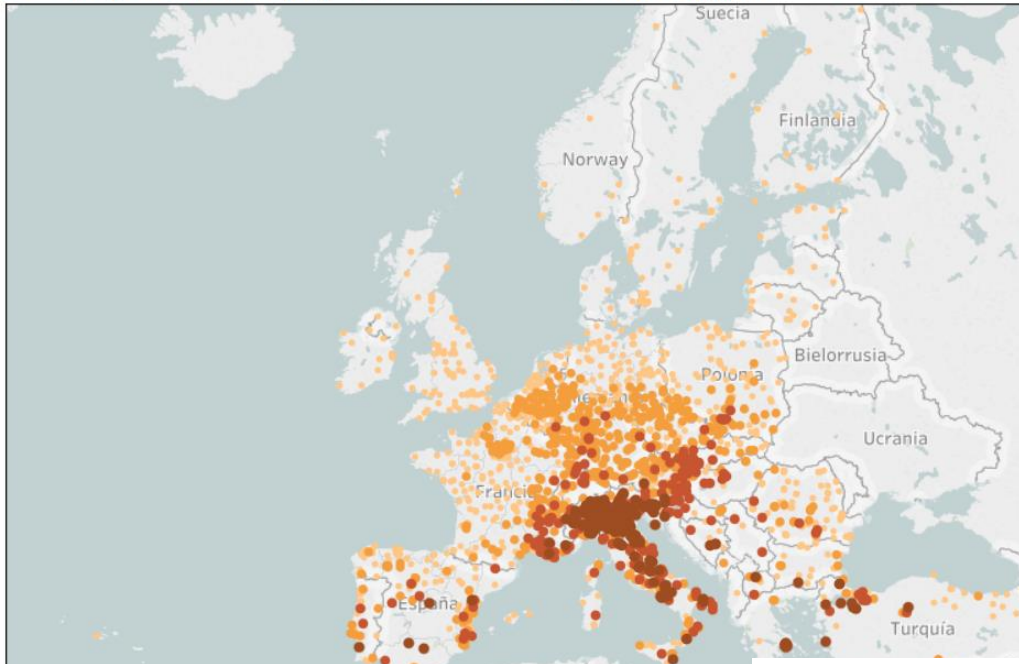
O<sub>3</sub> can be also supplied to the troposphere by transport from the stratosphere

# “BUDGET” global de ozono troposférico. Fuentes y sumideros

	Tg O <sub>3</sub> yr <sup>-1</sup>
<b>SOURCES</b>	3400-5700
Chemical production	3000-4600
HO <sub>2</sub> + NO	(70%)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO	(20%)
RO <sub>2</sub> + NO	(10%)
Transport from stratosphere	400-1100
<b>SINKS</b>	3400-5700
Chemical loss	3000-4200
O( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O	(40%)
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	(40%)
OH + O <sub>3</sub>	(10%)
others	(10%)
Dry deposition	500-1500

Jacob, 1999.

Year: 2017 | Pollutant: Ozone (O3) | Statistics: Number of days above 120 µg/m3



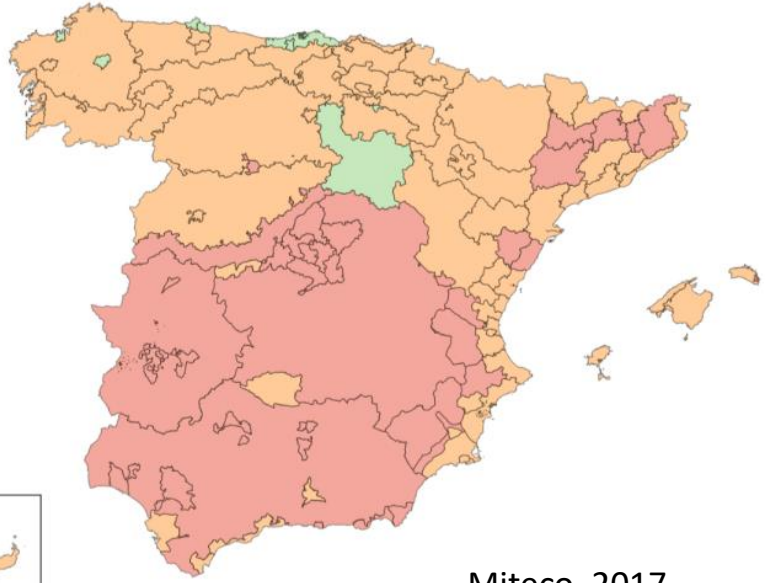
**Classification**

- O3 : 50.0 - .
- O3 : 25.0 - 50.0 .
- O3 : 10.0 - 25.0 .
- O3 : 0.0 - 10.0 .

European air quality portal

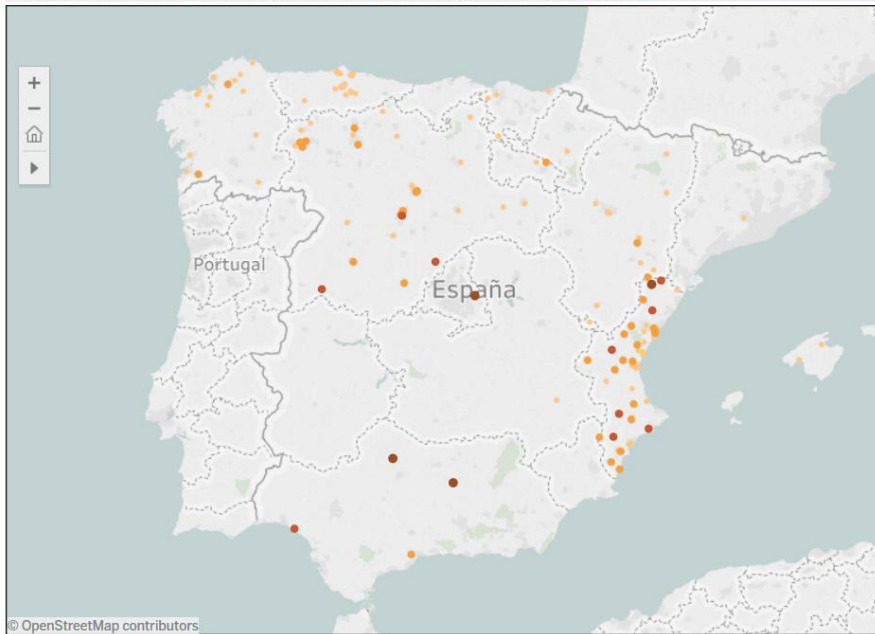
Ozono. Protección de la Salud  
 VO Salud 120µg/m3 < 25 ocasiones

- <VOLP
- >VOLP <=VO
- >VO

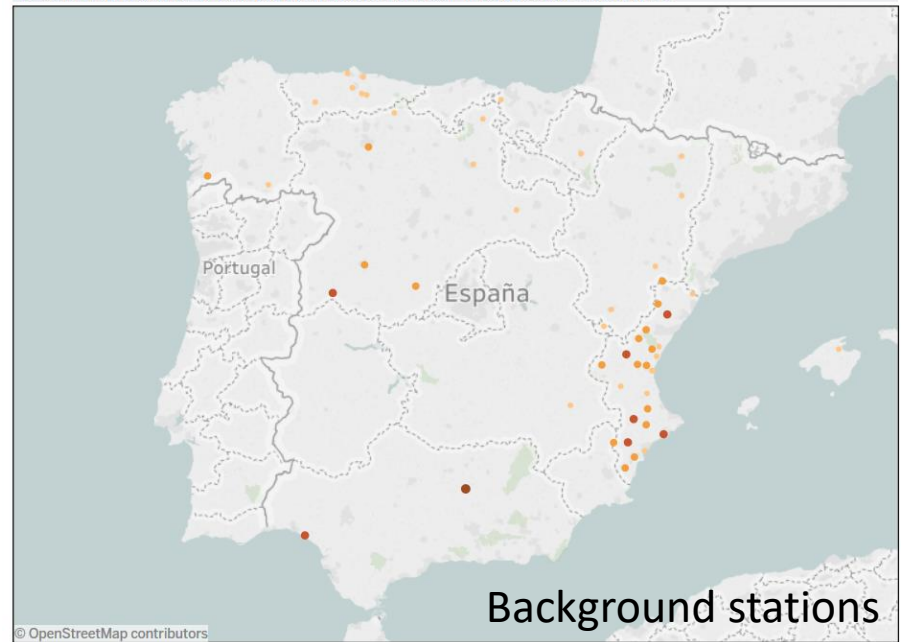


Miteco. 2017

Year: 2017 | Pollutant: **Ozone (O3)** | Statistics: **Number of days above 120 µg/m3**



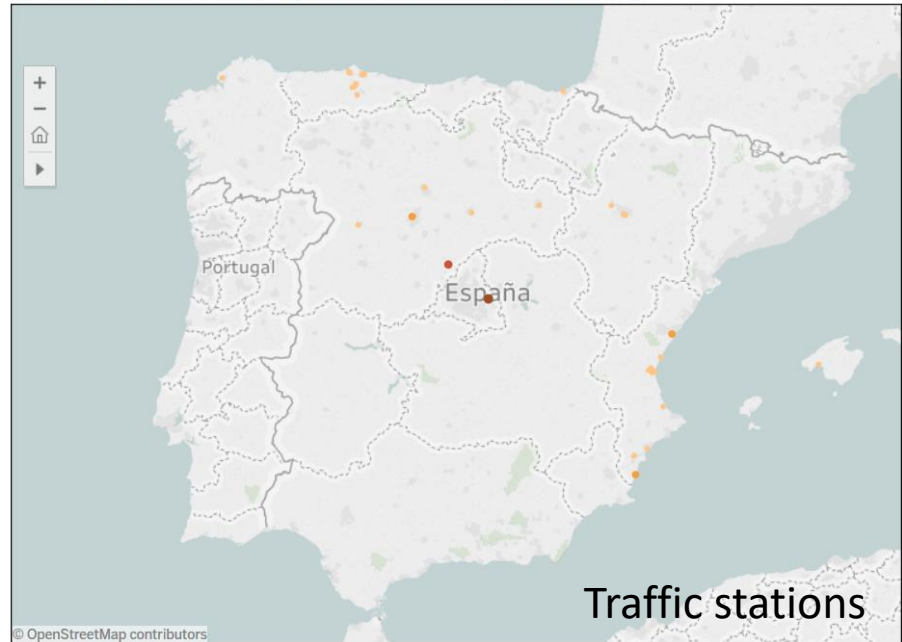
Year: 2017 | Pollutant: **Ozone (O3)** | Statistics: **Number of days above 120 µg/m3**



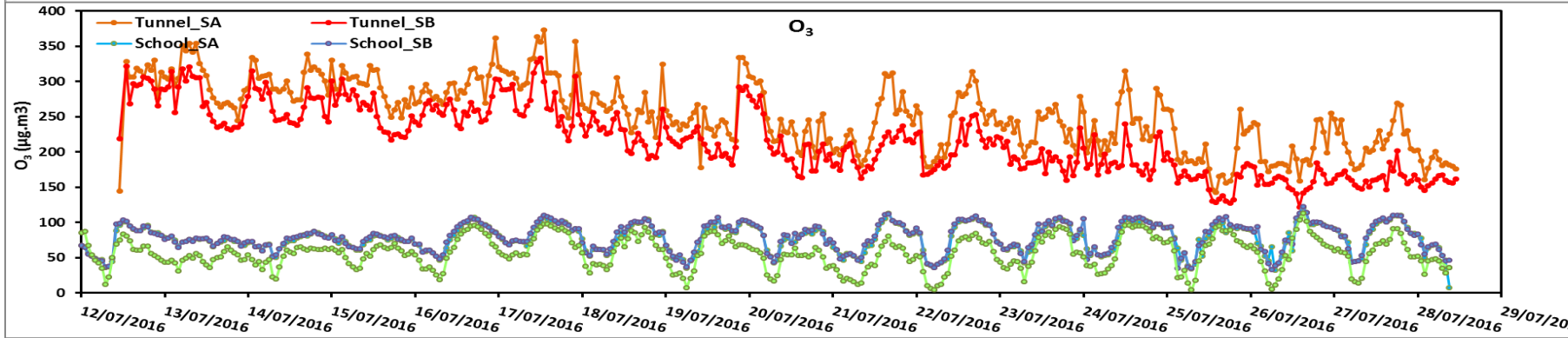
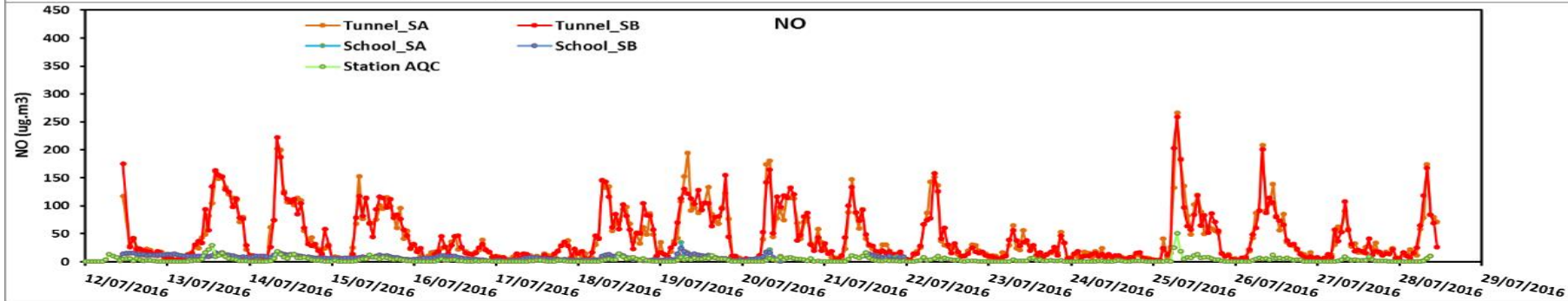
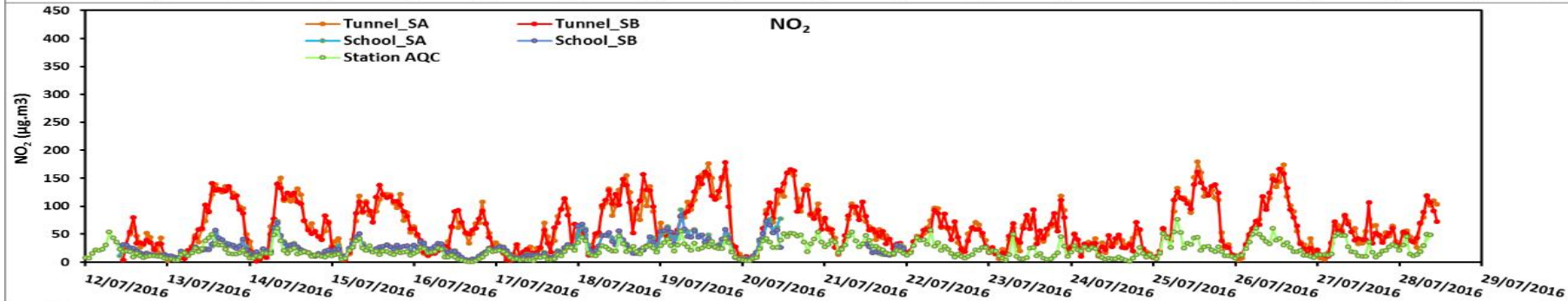
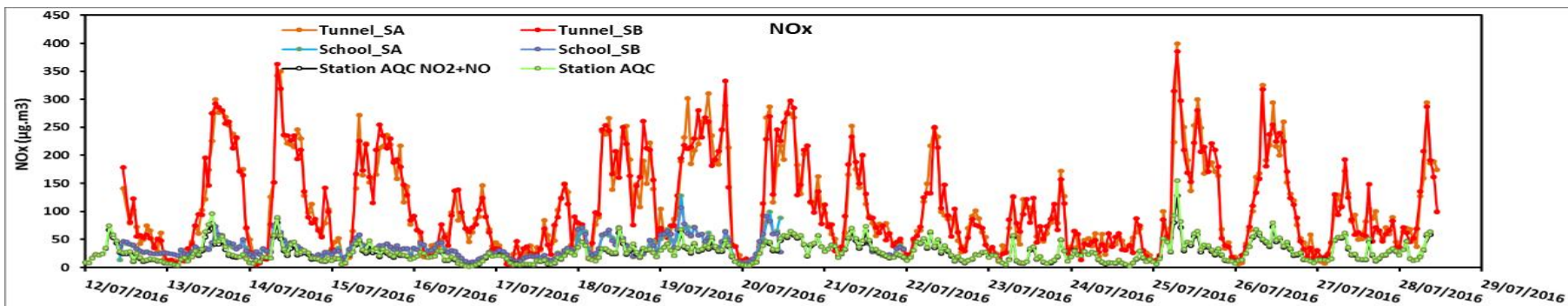
Year: 2017 | Pollutant: **Ozone (O3)** | Statistics: **Number of days above 120 µg/m3**



Year: 2017 | Pollutant: **Ozone (O3)** | Statistics: **Number of days above 120 µg/m3**

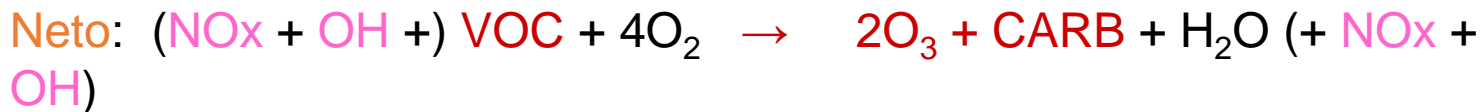
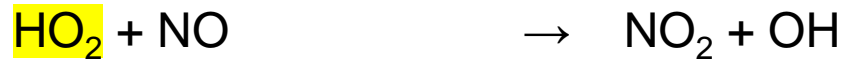
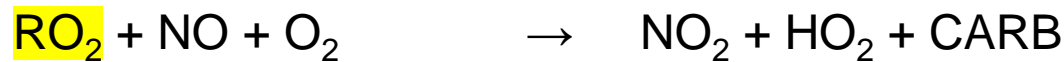
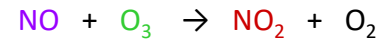
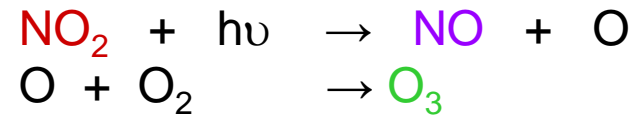
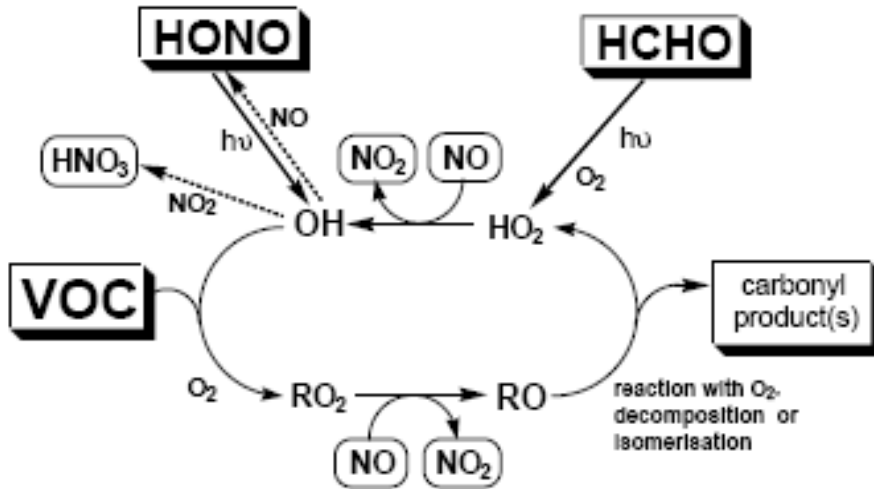






# FORMACION DE OZONO. FOTOQUÍMICA

De una manera simplificada...



# O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs

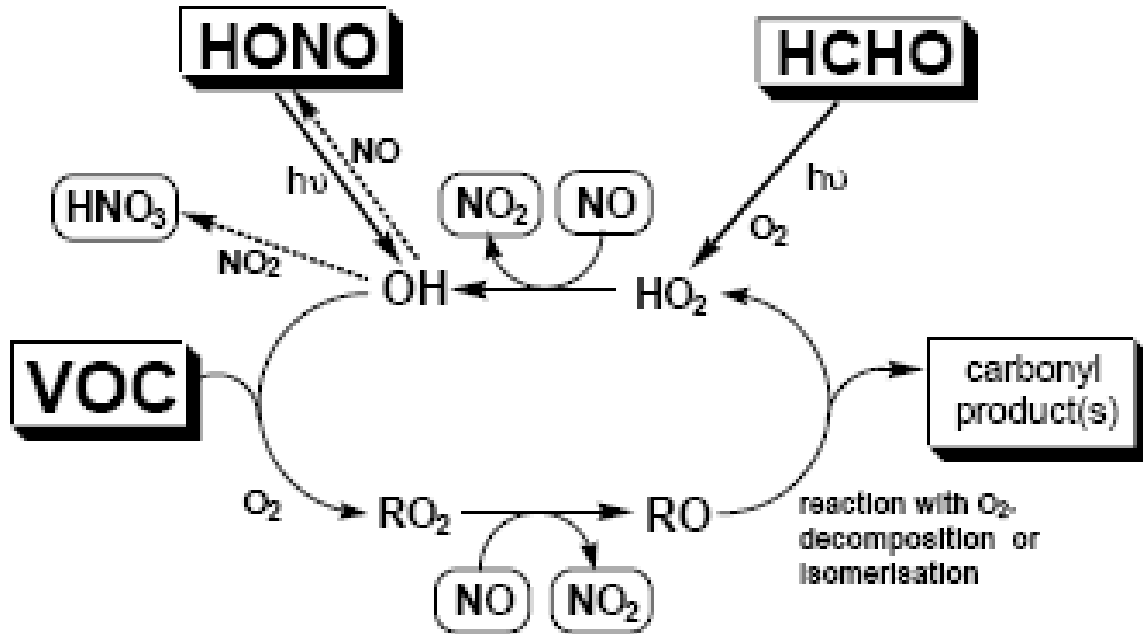
La relación entre O<sub>3</sub> y sus precursores generalmente se identifica como

- **sensible a los COV:** significa que la reducción de las emisiones de COV podría llevar a la reducción del RO<sub>2</sub>, que en consecuencia disminuye la transición de NO a NO<sub>2</sub> y, finalmente, da como resultado una menor producción de O<sub>3</sub>
- **sensible al NO<sub>x</sub>:** NO sirve como el agente limitante en reacciones con RO<sub>2</sub> y HO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la producción de O<sub>3</sub> se puede restringir reduciendo las emisiones de NO<sub>x</sub>. En este caso es insensible a la reducción de COVs (suele darse cuando la ratio COVS/NO<sub>x</sub> es alta)
- **sensible a la mezcla:** Permite la reducción de O<sub>3</sub> al reducir las emisiones de COV, NO<sub>x</sub> o ambos.

Los métodos actuales para identificar la sensibilidad de O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COV incluyen los métodos basados en observación, experimentos en cámaras de simulación atmosféricas y modelos.



# O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs



¿Qué debería medirse?

¿Qué es “fácilmente” medible?. Técnicas analíticas disponibles

¿Todos los COVs reaccionan igual?  $k_{\text{OH}}$ , estructura, concentración

Problemática “adicional” en España desde el punto de vista “fotoquímico”: Radiación, altas temperaturas (mayor emisión de compuestos biogénicos)

# POTENCIAL FORMACIÓN OZONO

Potencial de formación de ozono (OFP) multi-day regional scale ozone formation in north-west Europe. Derwent et al., 1998, 2007a),

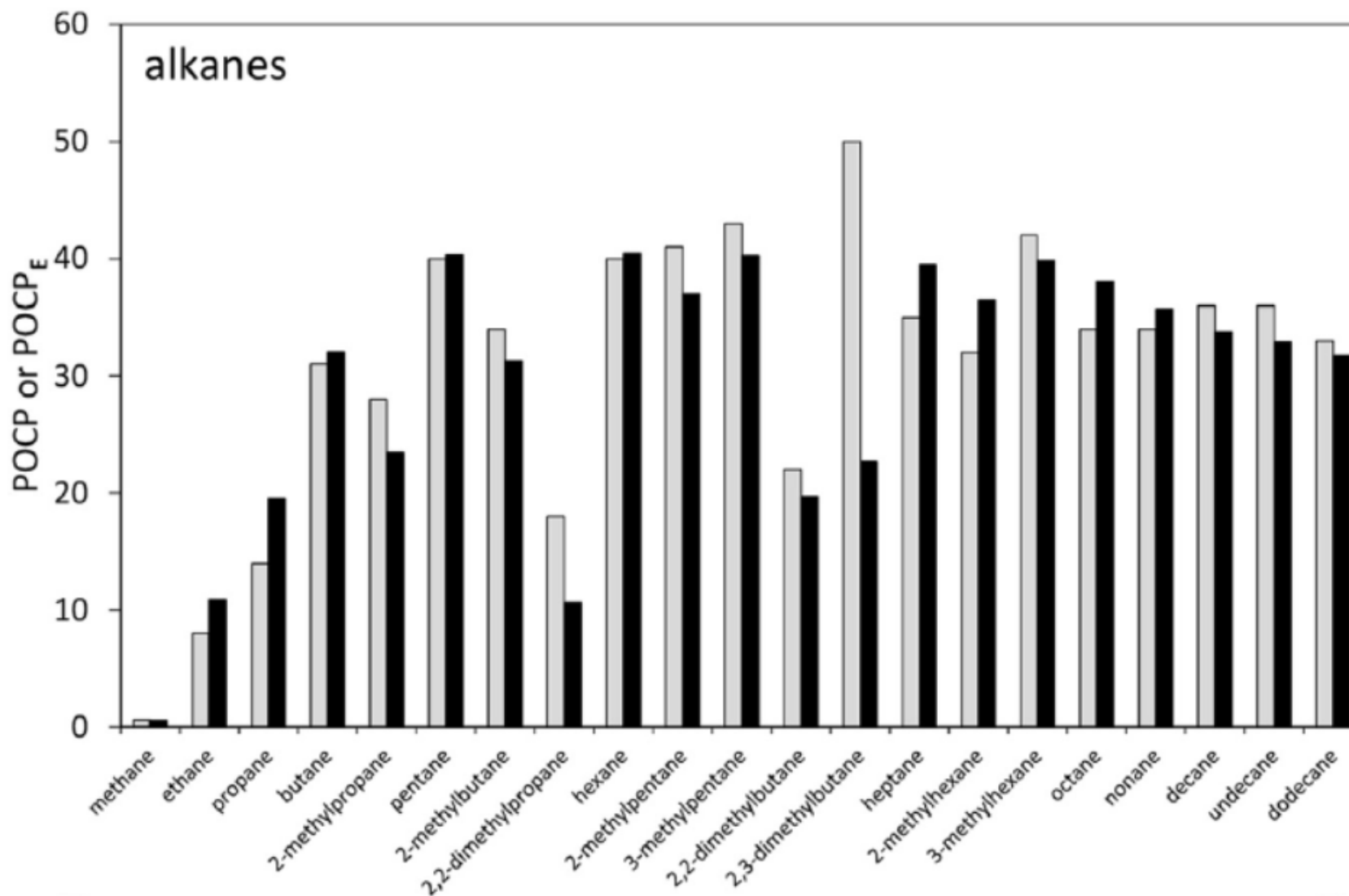
Maximum Incremental Reactivity (MIR) , Carter, 1994, 1995;  
Carter et al., 1995)

Photochemical ozone creation potentials (Jenkin et al. 2017)

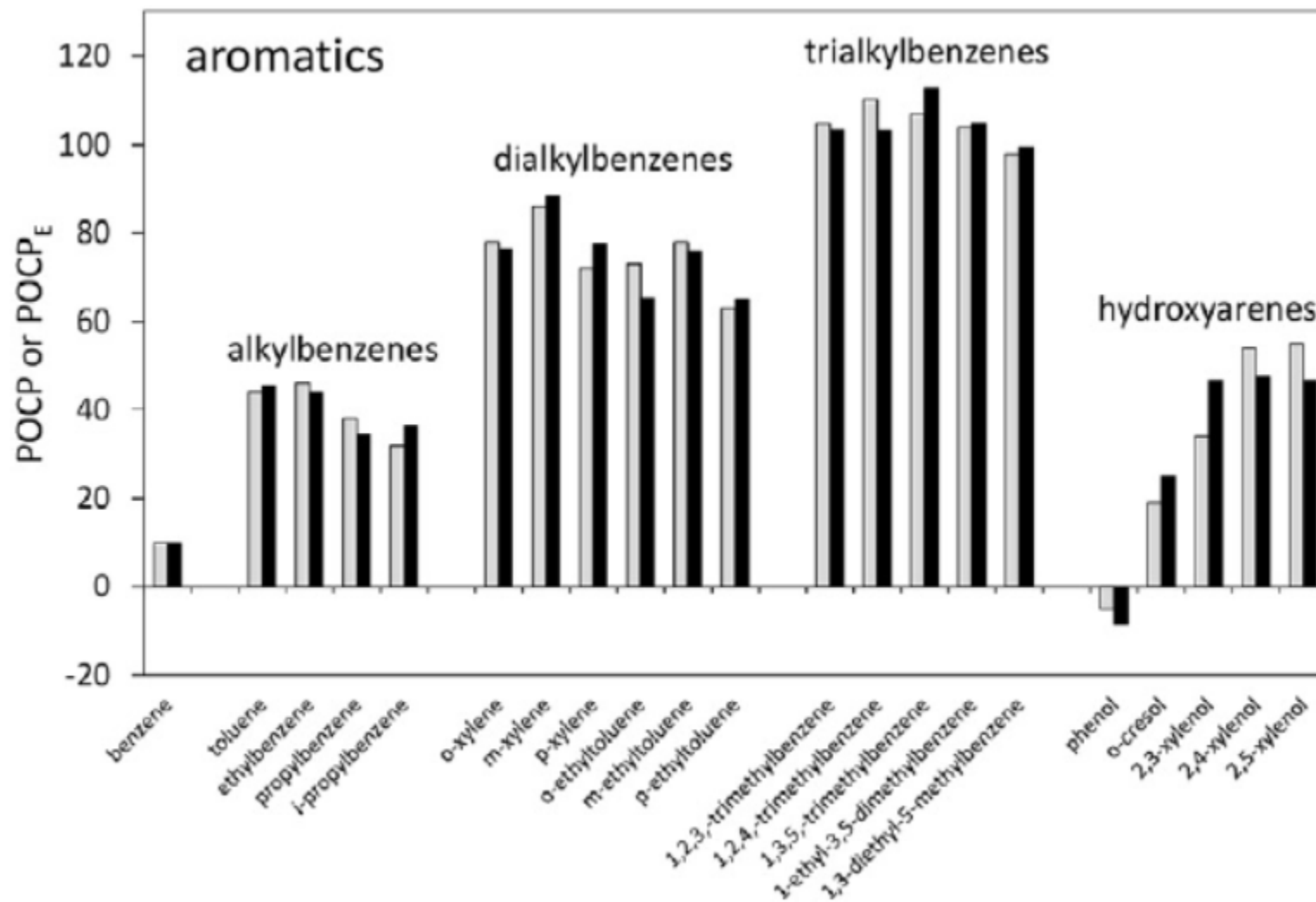
POCP values are usually calculated using atmospheric boundary layer models containing detailed representations of atmospheric VOC degradation chemistry.

$$POCP_i = \frac{O_3(\text{VOC}_i) - O_3(\text{base})}{O_3(\text{ethene}) - O_3(\text{base})} \times 100$$

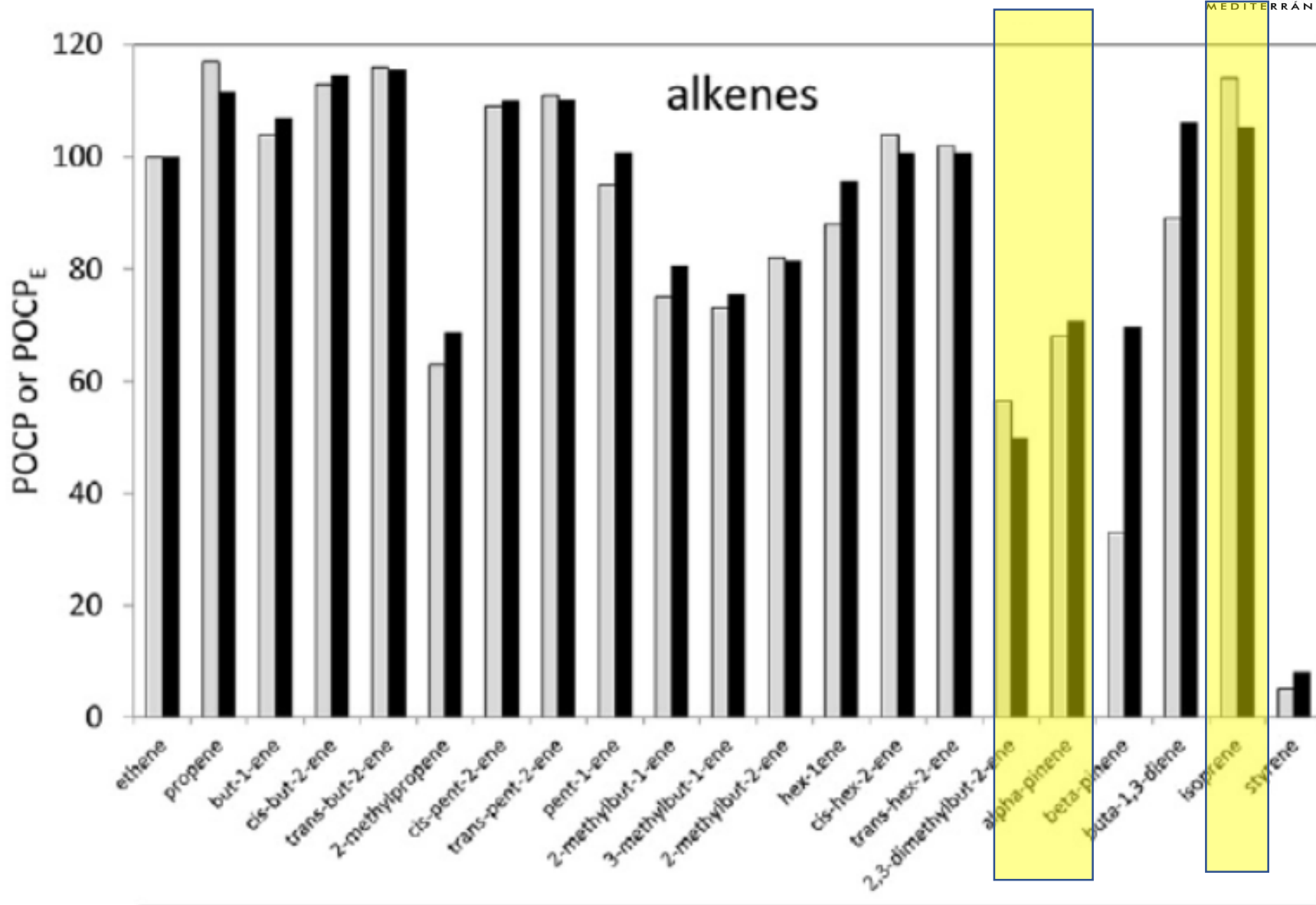
# POTENCIAL FORMACIÓN OZONO



# POTENCIAL FORMACIÓN OZONO



# POTENCIAL FORMACION OZONO



# POTENCIAL FORMACION OZONO

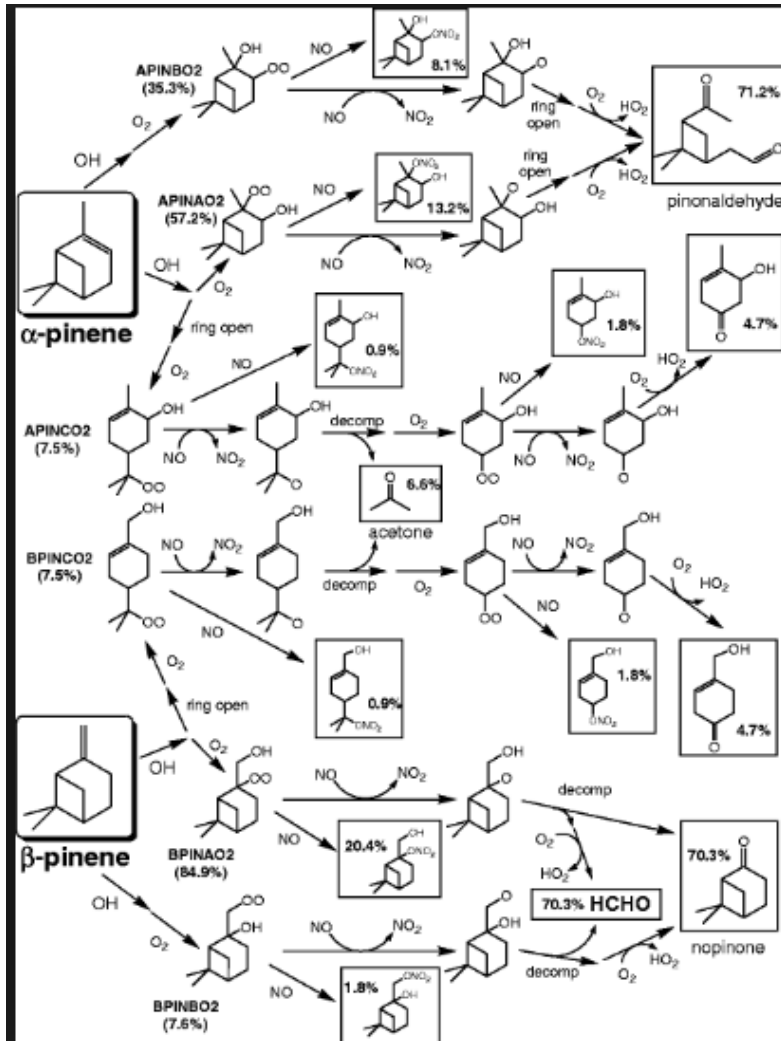
Rank	Species	MIR value	Conc (ppbv).	(%)
1	Propene	9.4	21.22	17.3%
2	Ethene	7.4	20.61	16.8%
3	<i>m,p</i> -Xylene	7.4	12.24	10.0%
4	Toluene	2.7	11.30	9.2%
5	Isoprene	9.1	5.98	4.9%
6	<i>o</i> -Xylene	6.5	4.13	3.4%
7	1-Butene	8.9	3.84	3.1%
8	<i>trans</i> -2-Butene	10	2.79	2.3%
9	Ethylbenzene	2.7	2.78	2.3%
10	Ethyne	0.5	2.73	2.2%
11	1,2,4-Trimethylbenzene	8.8	2.70	2.2%
12	<i>n</i> -Butane	1.02	2.59	2.1%
13	<i>i</i> -Pentane	1.38	2.50	2.0%
14	Propane	0.48	2.15	1.8%
15	<i>n</i> -Hexane	0.98	2.07	1.7%
16	<i>cis</i> -2-Butene	10	1.84	1.5%
17	<i>i</i> -Butane	1.21	1.64	1.3%
18	1-Pentene	6.2	1.40	1.1%
19	1,2,3-Trimethylbenzene	8.9	1.37	1.1%
20	<i>n</i> -Pentane	1.04	1.23	1.0%

The top 20 NMHCs ranked according to ozone formation potential.

Note: MIR values are taken from Carter [31].



# Master Chemical Mechanism (MCM)



135 COVS “primarios” emitidos

5900 especies

13500 reacciones

Se usa ampliamente para apoyar las mediciones de campo y en el desarrollo y evaluación de **mecanismos reducidos** se requieren para su inclusión-acoplamiento en los modelos de dispersión de contaminantes

Mecanismos desarrollados y/o validados en cámaras de simulación atmosférica

# EUPHORE

Nighttime  
reactions

Diurnal reactions:

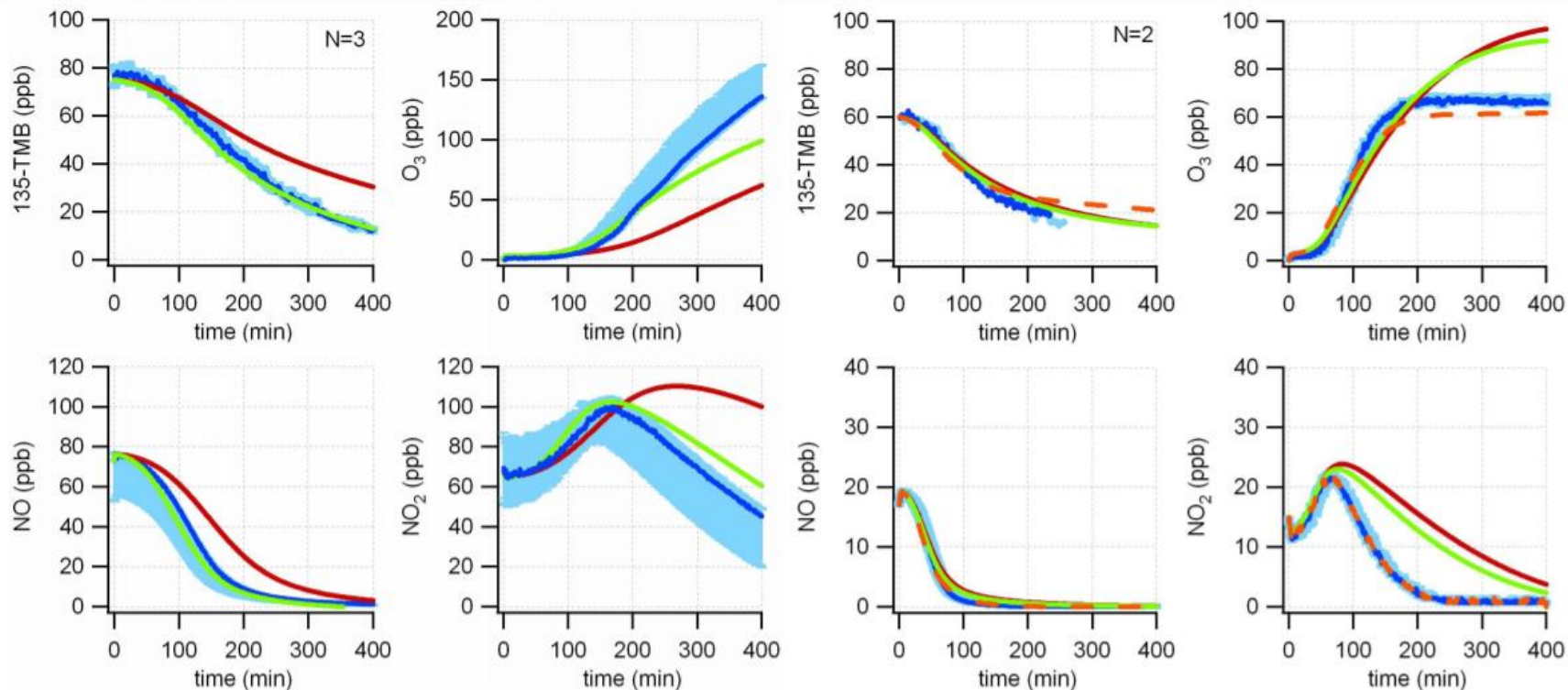
Photo-oxidation,  
Photolysis

Reactions with ozone

## TO INVESTIGATE CHEMICAL PROCESSES RELATED TO TROPOSPHERIC CHEMISTRY:

- EUPHORE is one of the major research platforms in Europe and world-wide
- With outstanding analytical infrastructure
- Simulation of realistic conditions
- Several institutions (experts) were involved in its design
- Mechanism development under realistic conditions (sunlight, radical or NO<sub>x</sub> levels)
- Provide input parameters for numerical simulations: Kinetic data and product yields
- Perform product studies under realistic conditions
- Type of reactions: Product Studies with OH Radical in the presence or absence of NO<sub>x</sub>, Product Studies and Particle Formation from Ozonolysis, Particle Formation in Classical Photosmog Systems, Product Studies and Particle Formation at Ambient NO<sub>x</sub> Concentrations (Control NO<sub>x</sub>), Products Studies in Photolysis Processes, OH and NO<sub>3</sub> Kinetic Studies
- Scientific scope: Automobile Exhaust Emissions, Aromatic Compounds, Biogenic Compounds, Radicals Species, Aerosols, DMS and Sulphur Compounds, Organic Solvents, Fluorinated Compounds, Pesticides, pollution abatement....

## USO DE CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFERICA PARA DESARROLLO DE MECANISMOS QUÍMICOS



**Fig. 3.** Model-measurement comparison for 1,3,5-trimethylbenzene, O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> for low concentration TMB experiments conducted at low ( $\sim 0.5$ , left) and medium ( $\sim 2$ , right) VOC/NO<sub>x</sub> ratios. Measurement = blue, base case simulation = red, tuned mechanism = green, tuned model + constrained with measured NO<sub>2</sub> concentration = orange. Where different experiments with similar input concentrations were available, the average gas mixing ratios ( $\pm 1$  standard deviation,  $N$  = number of experiments) are indicated by the blue shaded area.

## PROXIMOS PROYECTOS RELACIONADOS

Proyecto **CAPOX**: Análisis de la modificación de la capacidad oxidativa de la atmósfera en Europa debido a cambios en emisión.

CEAM

UPM/UCLM

Concedido provisional. 2019-2022

Se parte de la base de dos estudios: Sáiz-López et al. (2017) en el que se han utilizado datos reales de la red de contaminación atmosférica de Madrid, junto con un modelo euleriano de transporte-química de alta resolución (Borge et al., 2014), se muestra que la atmósfera urbana de Madrid ha experimentado un gran **aumento en los niveles de ozono troposférico, del 30–40% (junto con un descenso del 20–40% de NO<sub>2</sub>)**, en periodo de tiempo relativamente corto (2007-2014)

Entender hasta qué punto las implicaciones de la reducción de emisiones de NO<sub>x</sub> (efecto sobre los niveles de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, OH, NO<sub>3</sub>, PM y sus principales fracciones) dependen de factores geográficos y características específicas de cada zona urbana (niveles de concentración, ratios NO<sub>x</sub>/COVs, etc)

Modelización (a nivel europeo)

Estudios experimentales en EUPHORE: Caso base y ver como afectan cambios





**Questions?**

**Gracias por  
vuestra atención**

**[amalia@ceam.es](mailto:amalia@ceam.es)**

