

VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA 2008-2019, y 2020-2021

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

INFORME ACTUACIÓN A5a

Realizado por:



Para:

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



Junio de 2022

Autores:

Jordi Massagué, Xavier Querol, Andrés Alastuey
Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Miguel Escudero
Departamento de Física Aplicada
Escuela Politécnica Superior
Universidad de Zaragoza

Enrique Mantilla,
Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

Eliseo Monfort
Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)
Univeristat Jaume I

Gotzon Gangoiti
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Escuela de Ingeniería de Bilbao
Universidad del País Vasco, UPV/EHU

Carlos Pérez García-Pando
Barcelona Supercomputing Center- Centro Nacional de Supercomputación

CONTENIDO

1. OBJETO DEL INFORME.....	1
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
3. METODOLOGÍA.....	6
3.1 Área de estudio.....	6
3.2 Datos de calidad del aire.....	9
3.2.1 Mediciones en superficie.....	9
3.2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA).....	10
3.3 Métricas.....	10
3.3.1 Métricas para los precursores de O ₃ (NO y NO ₂).....	10
3.3.2 Métricas de O ₃	10
3.4 Niveles actuales (2015-2019).....	12
3.4.1 Mediciones en superficie.....	12
3.4.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA).....	12
3.5 Tendencias (2008-2019).....	12
3.5.1 Mediciones en superficie.....	12
3.5.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA).....	13
3.5.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O ₃	13
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
4.1 Variación espacial actual (2015-2019).....	13
4.1.1 Precursores de O ₃ (NO y NO ₂).....	13
4.1.2 Métricas de O ₃	15
4.3 Clasificación de las cuencas atmosféricas de O ₃	24
4.3 Tendencias (2008-2019).....	26
4.3.1 Precursores de O ₃ (NO y NO ₂).....	26
4.3.2 Métricas de O ₃	27
4.3.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O ₃	31
4.4 Interpretación de las tendencias de O ₃ en relación con las emisiones de precursores.....	32
4.4 Evolución de las concentraciones de O ₃ en 2020-2021 respecto a 2008-2019.....	34
5. CONCLUSIONES.....	37
5.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O ₃ y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O ₃	37
5.2. Tendencias de O ₃ 2008-2019.....	38
5.3. Tendencias de O ₃ 2020-2021 comparadas con 2008-2019.....	39
6. REFERENCIAS.....	41
7. MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	51

1. OBJETO DEL INFORME

Para el estudio de la dinámica de formación del O₃ troposférico en el territorio español en el marco de la transferencia directa recibida por el CSIC y BSC en julio de 2021 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares a finales de diciembre de 2021 y finales en 2022, con fecha límite diciembre de 2022. Estas actuaciones cubren parte de las previstas para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2024). A continuación, se resumen las actuaciones para julio 2021 a diciembre 2022, indicando con los códigos 'AX' la relación con las actuaciones previstas para el programa de 4 años.

Por parte del CSIC

- **Estudio de tendencias de concentraciones de O₃ y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2020. A5a**
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O₃ durante el período de confinamiento por la COVID-19. A5b
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O₃ en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León. A6
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León. A7

Por parte del BSC

- Modelización de episodios de O₃. Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León). A10
- Análisis de contribución de fuentes a los niveles de O₃. Cálculo de la contribución de O₃ procedente de países europeos y Norte de África a las cuencas de interés y su importancia relativa a los niveles nacionales. Contribución del tráfico marítimo al O₃ nacional. A10.4
- Cuantificación del impacto del confinamiento por la COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de O₃ a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial. A11

En base a lo expuesto y cumpliendo la tarea A5a (marcada en negrita unos párrafos más arriba) este informe tiene como objetivo principal el análisis de (i) la situación actual (2015-2019) en cuanto a variabilidad espacial de los niveles de O₃ en España, y (ii) las tendencias seguidas en 2008-2019. Además, aunque el comportamiento del O₃ en España en la primavera verano de 2020, afectadas por la reducción de emisiones de precursores debido al efecto COVID19 se presentaron en un informe anterior específico (A5b), en este informe se ha creído oportuno añadir un apartado mostrando cual ha sido la evolución del O₃ en España en 2020 y 2021 comparado con el periodo 2008-2019, objetivo principal de este informe. Se identifican

finalmente cuatro tipos de cuencas atmosféricas en función de la frecuencia e intensidad de las superaciones de los parámetros normativos de O₃, y se describen tendencias diferentes del problema al largo del periodo de estudio.

2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El ozono troposférico (O_3) es un contaminante atmosférico secundario que, a nivel global, proviene en un 90% de las reacciones fotoquímicas de sus precursores, en particular, de óxidos de nitrógeno ($NO_x=NO+NO_2$), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (en adelante, COVs), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO), y el restante 10% de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001; Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013). El sumidero global de O_3 más importante es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria también es relevante la deposición vegetal (Jacob y Winner, 2009). A escala local y regional, la titración de O_3 por NO ($NO+O_3\rightarrow NO_2+O_2$) y la ozonólisis de los COVs pueden disminuir temporalmente y de forma significativa las concentraciones de O_3 .

La tasa de formación de O_3 está fuertemente influenciada por la relación NO_x -COVs. Por ejemplo, en las zonas urbanas, la producción de O_3 suele estar limitada por los COVs (COVs-limitada) como resultado de las altas concentraciones de NO_x presentes, mientras que normalmente está limitada por los NO_x (NO_x -limitada) en las zonas rurales, donde las concentraciones de NO_x son bajas en comparación con las de COVs (Sillman y He, 2002; Sillman, et al., 2003). Así pues, la variación de las concentraciones de O_3 en un lugar determinado viene determinada por múltiples factores, como las características geográficas, la meteorología predominante y la proximidad y distribución de grandes fuentes de precursores (Logan, 1985; Millán et al., 1997, 2000).

El O_3 es un contaminante atmosférico clave que perjudica la salud humana y el medio ambiente (OMS, 2006, 2013a, b; GBD, 2016; Fowler et al., 2009; IPCC, 2021). Los estudios epidemiológicos indican un impacto en la morbilidad y la mortalidad humanas debido a las exposiciones episódicas y a largo plazo al O_3 . Actualmente, no se han establecido umbrales de seguridad para la exposición crónica al O_3 (OMS, 2021). El O_3 también daña la vegetación y reduce su fotosíntesis, absorción de carbono, crecimiento, producción de semillas y aumenta la senescencia y/o altera la sensibilidad a otros estreses (a)bióticos (Mills et al., 2018 y referencias).

La Directiva Europea sobre la calidad del aire 2008/50/EC (EC, 2008) establece umbrales para la protección de la salud humana: (i) valor objetivo (VO), fijado en $120 \mu g \cdot m^{-3}$ para la concentración media máxima diaria octohoraria (MDA8), que no debe superarse en más de 25 días al año de media durante tres años, y el objetivo a largo plazo (OLP, aún no en vigor), para el que no debe superarse el mismo umbral, ii) umbrales de información (IT90) y de alerta como concentraciones máximas horarias de 180 y $240 \mu g \cdot m^{-3}$, respectivamente. Los valores guía (VG) de la OMS establecen dos umbrales más severos (i) $100 \mu g \cdot m^{-3}$ para la MDA8, que nunca debe superarse, y (ii) $60 \mu g \cdot m^{-3}$ como media de los 6 meses con mayores concentraciones anuales de O_3 (OMS, 2021). Para la protección de la vegetación, la Directiva utiliza la métrica AOT40, o suma anual del exceso de concentraciones horarias superiores a 40 ppb (partes por millardo) durante las horas diurnas, calculada de mayo a julio.

Según la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2020), el 99% de la población urbana europea está expuesta a niveles de O_3 que superan las directrices de la OMS establecidas para la protección de la salud humana y un 96% de la superficie agrícola está expuesta a niveles de O_3 por encima del valor objetivo a largo plazo establecido por la Directiva para la protección de

la vegetación. Todo ello podría agravarse debido a los efectos del calentamiento global (EEA, 2020).

Las regiones del sur europeo, y especialmente la cuenca mediterránea, son las más expuestas a la contaminación por O₃ en Europa. Allí las condiciones meteorológicas imperantes durante las estaciones cálidas, la orografía y el tipo de vegetación, junto con las altas emisiones de precursores y una mayor incidencia solar favorecen la producción y acumulación de O₃ (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En consecuencia, España y varios países europeos superan sistemáticamente los valores objetivo para la protección de la salud y la vegetación (EEA, 2021a).

Múltiples estudios se han centrado en la fenomenología de los episodios de O₃ en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros). Según estos, son muchos los factores que influyen en los elevados niveles de O₃ en todo el país, tales como (i) los patrones climáticos, topográficos y meteorológicos característicos, (ii) las elevadas emisiones biogénicas durante las estaciones cálidas (Seco et al., 2011), (iii) las circulaciones meso-meteorológicas (como por ejemplo, brisas marinas) que se desarrollan durante el verano en ausencia de fuertes advecciones sinópticas en determinadas zonas, (iv) el transporte regional de O₃, (v) las elevadas emisiones de precursores en determinadas cuencas atmosféricas; y (vi) las intrusiones estratosféricas. Bajo este complejo escenario, las contribuciones de O₃ pueden ser, (i) locales (formadas localmente a partir de precursores en la cuenca atmosférica, en algunos casos favorecidas por la recirculación vertical de masas de aire), (ii) regionales (transportadas desde otras cuencas de España y/o Europa), (iii) hemisféricas (transportadas desde largas distancias), y (iv) o desde la estratosfera. Todas estas contribuciones de O₃ pueden coexistir, pero sus proporciones relativas pueden variar mucho en el espacio y en el tiempo y, en consecuencia, las causas de las superaciones de los distintos umbrales de calidad del aire también pueden variar mucho, incluso dentro de una misma cuenca aérea.

La extensa revisión sobre tendencias de O₃ realizada por Sicard (2021), señala una disminución general de los niveles de O₃ en las zonas rurales europeas desde principios de la década de los 2000 debido a la eficacia de las políticas de control de las emisiones de precursores de O₃. Sin embargo, las reducciones de los precursores fueron insuficientes para pasar de condiciones COVs-limitadas a NOx-limitadas en las ciudades, lo que condujo a un aumento generalizado de las concentraciones de O₃ en los entornos urbanos. Ello, indica la necesidad de aplicar estrategias eficaces de control de las emisiones de COVs. Así, se espera que la disminución de las emisiones de NOx conduzca tanto a una reducción del número de picos de O₃ como a una reducción de los valores mínimos, lo que se traduce en un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O₃ (Simon et al., 2015), lo cual puede implicar una convergencia entre la contaminación de O₃ urbana y rural a largo plazo (Paoletti et al., 2014). Además, en las estaciones de fondo regional, (muchas de ellas representativas del fondo hemisférico (o *baseline*) de O₃), las concentraciones de O₃ aumentaron gradualmente durante las últimas tres décadas en algunos países del hemisferio norte, debido a muchos factores como los efectos del cambio climático, el aumento de las intrusiones de O₃ estratosférico, el aumento de las emisiones de CH₄, la disminución de la titración de NO debido a la reducción de las emisiones de NOx, aumento de transporte hemisférico, entre otros (Monks et al., 2015; Sicard, 2021 y referencias). Sin embargo, algunas estaciones regionales de fondo en España no son

representativas del fondo hemisférico de O₃ porque están afectados por el transporte de masas de aire procedentes de zonas urbanas e industriales altamente contaminadas, como las estaciones de Víznar, Montseny, El Atazar, San Pablo de los Montes, Valderejo, entre otros en España (Millán et al., 2000, Diéguez et al., 2009, 2014; Escudero et al., 2014, 2016, Querol et al., 2016, 2017, 2018, Massagué et al., 2019). A pesar de la complejidad para lograr la reducción de O₃, cabe destacar que, en las regiones mediterráneas españolas, durante el año 2020 no se superó el VO para la protección humana por primera vez desde que se dispone de monitorización de O₃ (EEA, 2021a). Esto se debe probablemente a la conjunción de las condiciones meteorológicas desfavorables para la producción de O₃ y el hecho de que durante el período de máximo O₃ en esta región (junio-julio) el tráfico por carretera en las zonas urbanas todavía se redujo en un 20-25% debido a las consecuencias de la COVID-19 (Querol et al., 2021).

Este estudio pretende proporcionar (i) una evaluación actualizada de la distribución espacial actual y (ii) una estimación robusta de las tendencias temporales en España de las métricas de O₃ más relevantes. Para ello, se han usado las mediciones de todas las estaciones de control de la calidad del aire disponibles en la España peninsular e Islas Baleares de forma individual, ya que la agregación de datos de muchas estaciones en una sola tendencia puede enmascarar la variabilidad en toda la red (Colette et al., 2016). Justificamos la necesidad de considerar todos los tipos de estaciones en España (regionales o suburbanas, de tráfico, industriales, o de fondo), ya que como indicaron algunos autores (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Massagué et al., 2019), la clasificación utilizada para los contaminantes primarios no siempre es la más adecuada para el O₃. Como se indica en este estudio, hay estaciones (en algunos casos incluso de tráfico, es decir, potencialmente con altas concentraciones de NO), que alcanzan concentraciones de O₃ muy elevadas debido a los aportes de los penachos de contaminación de zonas urbanas e industriales relativamente cercanas (decenas de km). En estos casos, el tipo de estación es irrelevante, ya que la contribución de O₃ regional procedente del aporte de penachos es la causante de los episodios de O₃. Por tanto, este es el primer estudio que cubre un amplio rango de las métricas de O₃ más relevantes y que considera todos los tipos de estaciones disponibles e individualmente en España, lo que supone, de facto, una evaluación de la red nacional de monitorización de O₃.

El Informe de Evaluación de Ozono Troposférico (TOAR), establecido por el Proyecto Internacional de Química Atmosférica Global (IGAC), proporciona una evaluación del estado del arte de las métricas globales de O₃ para la salud humana, los ecosistemas y la investigación del cambio climático. Entre estas métricas, se han escogido las más utilizadas con fines de investigación/regulación para la protección de la salud humana y los ecosistemas en Europa.

El periodo elegido para la evaluación de las tendencias (2008-2019) se enmarca entre dos acontecimientos que influyeron marcadamente en las emisiones de precursores de O₃ a nivel mundial; por un lado, la crisis financiera mundial que comenzó en 2008, y por otro, el brote de COVID-19 en 2020 (Castellanos y Boerma, 2012; Querol et al., 2014; Sokhi et al., 2021). Además, la intensa ola de calor de 2003 y otros veranos cálidos influenciaron de forma notoria las tendencias de O₃ desde principios de la década de los 2000, como indicaron Querol et al. (2016). Por lo tanto, se considera que el período seleccionado es relevante para la evaluación de las medidas políticas actuales y, además, es lo suficientemente largo como para realizar evaluaciones robustas de tendencias a corto plazo de O₃ (Monks et al., 2015). Se remite al lector

a estudios anteriores sobre las tendencias de la calidad del aire desde el año 2000 en España, como, por ejemplo, Querol et al. (2014) o Querol et al. (2016).

Además, aunque el comportamiento del O₃ en España en la primavera verano de 2020, afectadas por la reducción de emisiones de precursores debido al efecto COVID19 se presentaron en un informe anterior específico (A5b), en este informe se ha creído oportuno añadir un apartado mostrando cual ha sido la evolución del O₃ en España en 2020 y 2021 comparado con el periodo 2008-2019, objetivo principal de este informe.

3. METODOLOGÍA

3.1 Área de estudio

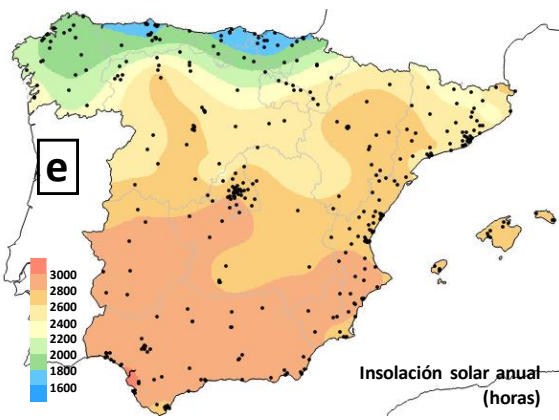
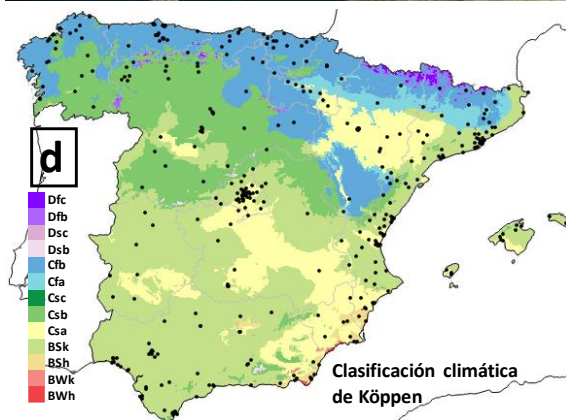
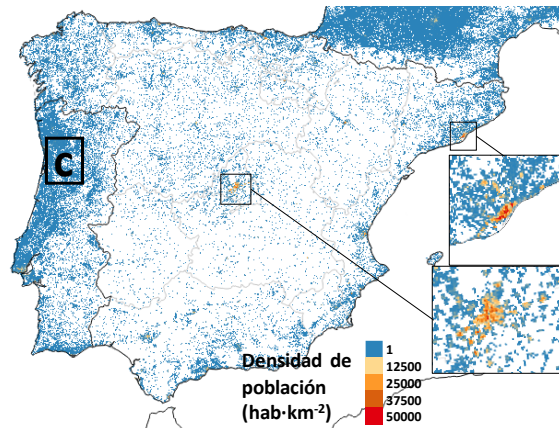
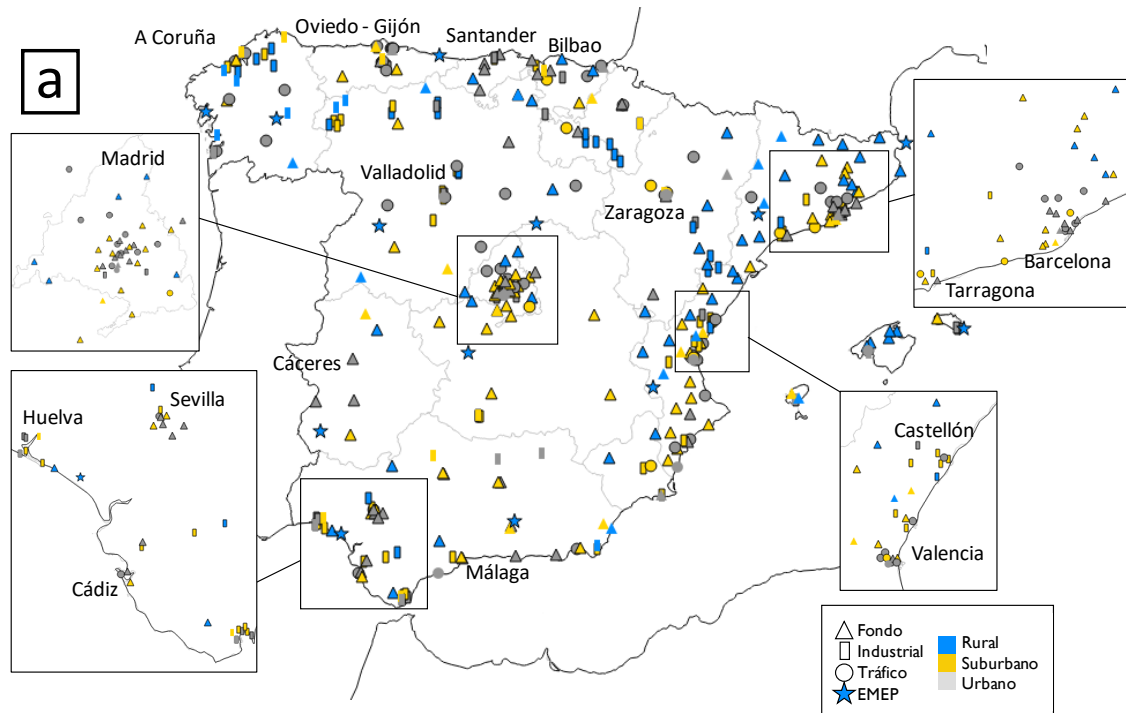
Este estudio evalúa los datos de calidad del aire de todas las estaciones que disponen de monitor estándar de O₃ gestionadas por el Ministerio de Medio Ambiente (MITERD) situadas en la España peninsular e Islas Baleares. Se ha utilizado todos los tipos de estaciones según la clasificación definida en la Decisión 2011/850/UE, (también utilizada por la EEA) según el entorno que representa cada estación. Así, se utilizaron estaciones urbanas (tráfico, industrial o de fondo), suburbanas (tráfico, industrial o de fondo) y rurales (industrial, de fondo o de fondo regional). Entre las estaciones rurales de fondo regional, 13 pertenecen a la red EMEP (Programa Concertado de Vigilancia y Evaluación del Transporte a Larga Distancia de los Contaminantes Atmosféricos en Europa).

Siguiendo los criterios de selección de las estaciones descritos más abajo, se han seleccionado 364 estaciones para evaluar las concentraciones actuales (2015-2019) y 311 para estimar las tendencias temporales (2008-2019). La ubicación de las estaciones se muestra en la Figura 1a y la meta-información detallada de las mismas en la Tabla S1.

Se puede observar como España tiene una mayor concentración de estaciones en la costa mediterránea, las zonas del norte, la región de Madrid, el Valle del Ebro, el Golfo de Cádiz y Sevilla. Por el contrario, la densidad de estaciones es mucho menor en amplias zonas rurales de Castilla-La Mancha, Castilla y León, suroeste de Aragón, Extremadura e interior de Andalucía. La distribución de las estaciones en España tiende a orientarse a la vigilancia de los contaminantes primarios en las zonas industriales/urbanas) en detrimento de los contaminantes secundarios como el O₃ (Diéguez et al., 2009).

La Figura 1b-g muestra información sobre la demografía, las comunidades autónomas y las principales características climáticas del área de estudio. Madrid, Barcelona, Valencia y Sevilla y Málaga son las áreas metropolitanas más pobladas de España con 6,1; 5,1; 1,6; 1,3 y 1,0 millones de habitantes respectivamente (MITMA, 2020). En el contexto europeo, España tiene una baja densidad de población (93 hab.·km⁻²) debido a la presencia de grandes áreas despobladas. Sin embargo, considerando la densidad "construida", que tiene en cuenta sólo los km² con personas viviendo en ellos, España es el país más densamente poblado de Europa, con distritos con hasta algo más de 50.000 hab.·km⁻² (en la ciudad de L'Hospitalet, dentro de Barcelona; Batista et al., 2021), siendo varios municipios de Barcelona y Madrid los más densamente poblados.

Con una superficie de casi 500.000 km², la mitad del territorio en España es forestal, el 27% de cultivo, el 13% de praderas, el 6% de zonas acuáticas y el 4% artificial (Figura S1), (EUROSTAT, 2018).



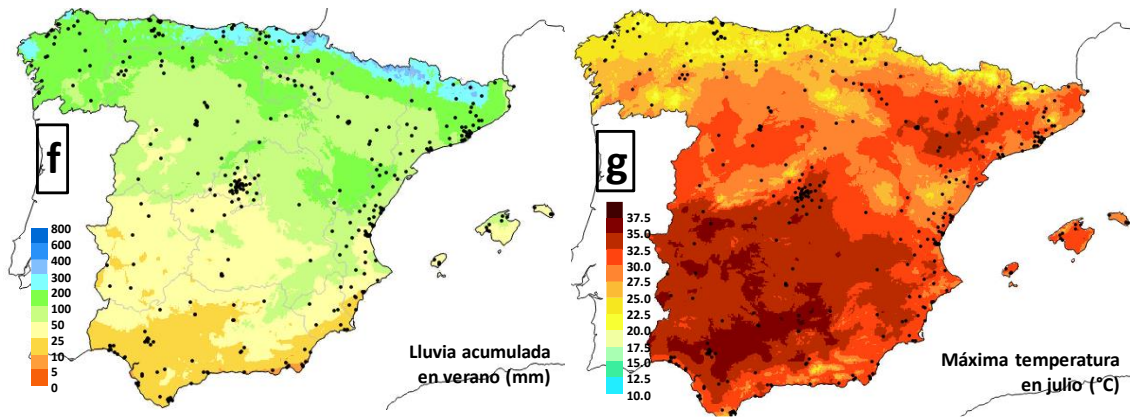


Figura 1. (a) Estación por tipo de zona (diferentes colores para rural, suburbana o urbana) y tipo de estación (diferentes formas para tráfico, industrial o fondo). Los símbolos con bordes negros y sin bordes muestran las estaciones utilizadas para la evaluación de las tendencias y los niveles actuales, respectivamente. (b) Comunidades autónomas en blanco, áreas relevantes para este estudio en amarillo, C-V-A significa Castellón, Valencia y Alicante (descripción completa de estas áreas en Querol et al., 2016). (c) Densidad de población (modificado de Batista et al., 2021). (d) Clasificación climática de Köppen (e) Insolación solar media anual. (f) Promedio de lluvia acumulada en verano. (g) Promedio de la temperatura máxima en julio. d-g modificado de AEMET (2018). Los puntos negros en b, d-g representan las estaciones en (a).

Considerando la clasificación climática de Köppen-Geiger, en España predomina el clima templado con veranos secos y calurosos (CSa) en la mitad sur y litoral mediterráneo de Cataluña y C. Valenciana, estepario frío (BSk) en el área de influencia del río Ebro (noreste de España) y litoral sureste del Mediterráneo, templado con veranos secos y suaves (CSb) en Castilla y León y templado sin estación seca y veranos suaves (Cfb) en las regiones del norte (AEMET, 2018).

La Figura 1d-g muestra los parámetros meteorológicos relevantes para el O₃. La insolación anual, la humedad relativa y las temperaturas máximas en julio presentan una clara gradación positiva norte-sur. Las zonas norte y noroeste presentan las condiciones menos favorables para la producción de O₃ debido a (i) la menor exposición a la insolación, mínima del país (<1600-2000 h·año⁻¹) junto con la irradiación más débil debido a la mayor latitud, (ii) la mayor precipitación acumulada en verano (>100-300mm) y (iii) las temperaturas máximas diurnas más bajas (20,0-27,5°C). Por el contrario, la mitad sur del país está expuesta a la mayor irradiación y también insolación (>2800 h·año⁻¹ con hasta >3000 h·año⁻¹ en el Golfo de Cádiz), es la más seca (<50 mm de precipitación acumulada en verano, <25mm en la mayoría de las zonas de Andalucía) y la más expuesta a temperaturas máximas diurnas muy altas (32,5-37,5°C).

Las zonas frecuentemente afectadas por los episodios de O₃ más intensos en España y, por tanto, las más relevantes para este estudio, fueron identificadas por Querol et al. (2016) y están resaltadas en amarillo en la Figura 1b. La fenomenología del O₃ en estas zonas fue estudiada previamente: el área metropolitana de Madrid (Plaza et al., 1997; Querol et al., 2018; Reche et al., 2018; Escudero et al., 2019), el norte de Barcelona (Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019), el Valle del Guadalquivir (Massagué et al., 2021), la C. Valenciana (y en general la dinámica del O₃ que afecta al Mediterráneo Occidental (Millán et al., 1997, 2000; Gangoi et al., 2001) y la cuenca de Puertollano (Saiz-López et al., 2009), entre otros.

3.2 Datos de calidad del aire

Se han evaluado las concentraciones horarias de O₃, NO y NO₂ a nivel de superficie medidas en las estaciones y los niveles diarios de NO₂ troposférico a partir de las observaciones por satélite.

3.2.1 Mediciones en superficie

Los datos de concentración provienen de todos los tipos de estaciones en España que: (i) miden O₃, (ii), reportan sus datos al Consejo Europeo (CE) según la Decisión 2011/850/UE, (iii) estuvieron activas en 2018 y/o 2019, y (iv) cumplen los criterios de selección descritos a continuación.

La evaluación de la distribución de los niveles actuales de O₃ cubre un período de 5 años (2005-2019) y cada estación debe tener al menos 3 años de datos válidos dentro del período (como en, por ejemplo, Schultz et al., 2017). Las estimaciones de las tendencias cubren un período de 12 años (2008-2019), y cada estación debe tener al menos 10 años de datos válidos, un período lo suficientemente largo como para estimar las tendencias a corto plazo del O₃ de forma robusta (Monks et al., 2015), que a partir de ahora se denominarán simplemente "tendencias".

Se han considerado como años con 'datos válidos', aquellos años con al menos el 75% de los registros disponibles, como recomiendan Fleming et al. (2018) y Lefohn et al. (2018), entre otros. Se ha aplicado este umbral de captura de datos del 75% en todos los niveles en los cuales se ha aplicado el promedio. Por ejemplo, para calcular la cuarta MDA8 más alta anual (véase más adelante la definición), es necesario un 75% de valores horarios disponibles en cada intervalo de MDA8, también un 75% de intervalos de 8 horas durante un día y, finalmente, un 75% de días en un año.

Además, se ha comprobado la coherencia temporal de la meta información de todas las estaciones actualizada regularmente por el MITERD. Después de dicha comprobación, se han descartado los datos de 1 estación cuya ubicación cambió a lo largo del periodo, pero mantuvo el mismo nombre/código. En 10 estaciones, la tipología definida en la meta información (es decir, el tipo de estación y de zona, como se ha definido anteriormente) cambió a lo largo del periodo, pero no su código/nombre/ubicación. Se evaluaron cualitativamente las concentraciones de O₃, NO y NO₂ registradas en estas estaciones para detectar incoherencias o comportamientos peculiares que pudieran haber provocado dichos cambios de tipología, por ejemplo, la peatonalización de una calle con tráfico. Al no detectar comportamientos extraños o cambios obvios en las concentraciones, se han considerado válidas las tipologías definidas en los archivos de meta información más actualizados.

Además, aunque todos los datos de calidad del aire utilizados aquí pasan controles de calidad antes de ser comunicados a la CE (MITERD, 2019), también se ha examinado visualmente cada una de las casi 370 series temporales individuales de O₃ para descartar comportamientos peculiares evidentes. Este examen subjetivo puede ser superior a los *scripts* automatizados para detectar datos sospechosos, ya que las peculiaridades en las series temporales pueden adoptar múltiples formas, algunas de ellas complejas de captar de forma automática (EEA, 2009; Colette et al., 2011). En los casos en los que se encontraron estaciones con evoluciones de las concentraciones de O₃ sospechosas, se ha comprobado si dichas peculiaridades eran también aparentes en los registros de estaciones situadas cerca de las sospechosas. Mediante esta

inspección, se han descartado datos de 5 estaciones debido a peculiaridades tales como desplazamientos repentinos de las concentraciones de O₃, desviaciones de la *baseline* o cambios repentinos de un año a otro, entre otros.

Por lo tanto, a partir de los criterios de disponibilidad de datos y las inspecciones, se han utilizado datos de 364 y 311 estaciones para las evaluaciones de los niveles actuales de O₃ (2015-2019) y de tendencia (2008-2019), respectivamente (véase la disponibilidad de estaciones por métrica en la Tabla S2 y las cantidades detalladas de estaciones por tipo y métrica en la Tabla S3). Hay que tener en cuenta que todas las estaciones que utilizadas miden el O₃, pero algunos de ellos no miden NO y/o NO₂ (Tablas S1 y S2).

Para expresar las concentraciones medidas en las estaciones, se han utilizado unidades de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como en la Directiva. Para comparar las observaciones o métricas reportadas aquí con otros estudios que utilizan ppb (o partes por mil millones), se puede utilizar un factor de conversión de 1ppb= $2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a una temperatura de referencia y presión estándar de 20°C y 1 atm. (Fleming et al., 2018).

3.2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para caracterizar la variabilidad espacio-temporal del NO₂ de fondo regional, se han evaluado las mediciones diarias de 2008–2019 de NO₂ troposférico (en adelante, OMI-NO₂), proporcionadas por el espectrómetro del Instrumento de Monitorización de Ozono (OMI-NASA) a bordo del satélite Aura de la NASA (OMI Team, 2012; Krotkov y Veefkind, 2016). Diariamente, se realizan las mediciones aproximadamente a las 13:45h, hora local, y se almacenan y promedian en píxeles de 0,25°×0,25° (~13×24 km²) para condiciones de cielo con menos del 30% de nubosidad. Para ello, se usan las mediciones diarias de OMI-NASA para un área que abarca toda la Península Ibérica, parte del sur de Francia y el norte de África (longitudes: -15,75–18,25, latitudes: 29,75–48, abarcando 9928 píxeles).

3.3 Métricas

3.3.1 Métricas para los precursores de O₃ (NO y NO₂)

Se han calculado los promedios estacionales anuales de las concentraciones de NO y NO₂ en superficie medidas en las estaciones durante la estación de O₃ (abril-septiembre), para las evaluaciones de niveles actuales y de tendencias.

También se han usado las observaciones diarias de OMI-NO₂ de abril a septiembre y calculado las medianas estacionales anuales en lugar de los promedios, lo cual es más adecuado en presencia de valores atípicos, que pueden encontrarse principalmente en grandes ciudades con altos niveles de NO₂ troposférico que suelen mostrar una gran variabilidad debido a la meteorología (Lamsal et al., 2021).

3.3.2 Métricas de O₃

Al evaluar las estrategias de control de las emisiones se pueden extraer diferentes conclusiones en función de las métricas específicas utilizadas. Por lo tanto, es necesario considerar las métricas de O₃ en toda la distribución de O₃ en lugar de centrarse únicamente en los niveles de rango medio, como las concentraciones promedio (Lefohn et al., 2017). Con este fin y para la

comparación de este análisis con otros estudios, se han utilizado algunas de las métricas de O₃ más relevantes utilizando gran parte de la distribución de concentraciones de O₃, (Tabla 1).

Tabla 1. Métricas relacionadas con el O₃, tanto para las evaluaciones actuales (2015-2019) como para las tendencias (2008-2019). *ppb anglosajón (partes por mil millones). ** el Valor Objetivo (VO, Directiva 2008/50/EC) establece un máximo de 25 días con MDA8 >120 µg·m⁻³ promediados en tres años (EC, 2008). Nuestra evaluación utilizó promedios de cinco años que estrictamente no representan superaciones legales del VO, pero indican superaciones potenciales relevantes. Del mismo modo, el objetivo a largo plazo (OLP) establece una superación máxima por año natural, pero aquí se usan medias quinquenales.

	Métrica de O ₃ (unidades)	Definición	Objetivo de evaluación	Periodo de agregación	Referencia de ejemplo
niveles moderados O ₃	O3YR (µg·m ⁻³)	Concentración promedio anual	Niveles moderados de O ₃ Niveles <i>baseline</i> estaciones de fondo rural (HTAP, 2010). Cerca de fuentes de emisión pueden estar influenciados por titración invernal/nocturna (Sicard et al., 2013; Colette et al., 2016)	anual	Sicard et al., (2016)
	O3AS (µg·m ⁻³)	Concentración promedio estacional	Igual que O3YR pero durante temporada de O3	estacional (abril-septiembre)	Wolff et al., (2013)
salud humana	SOMO35 (µg·m ⁻³ ·días)	Suma anual de concentraciones MDA8 > 70 µg·m ⁻³ (35 ppb*)	Niveles medio-altos de O ₃ (Fleming et al. 2018), en línea con recomendaciones de la OMS (WHO, 2021)	suma anual	Fleming et al., (2018)
	EU60 (días)	Suma anual de días con MDA8 > 120 µg·m ⁻³ (60 ppb*)	Número de episodios fotoquímicos severos (Colette et al., 2016). Usado en Directiva 2008/50/EC (umbrales del VO y OLP)**	suma anual	Colette et al., (2016)
	4MDA8 (µg·m ⁻³)	Cuarta mayor MDA8 anual	Magnitud de episodios fotoquímicos (i.e. exposiciones cortas a niveles pico, equivalente a percentiles 98-99 de las MDA8, Fleming et al. (2018); Colette et al., 2016)	anual	Lefohn et al., (2018)
	IT90 (horas)	Suma anual de concentraciones 1h > 180 µg·m ⁻³ (90 ppb*)	Número de episodios cortos extremos. Usado en la Directiva 2008/50/EC (Umbral Información)	suma anual	Querol et al., (2016)
vegetación	AOT40veg (µg·m ⁻³ ·horas)	Suma anual de concentraciones 1h > 80 µg·m ⁻³ (40 ppb*), durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa	Análisis de riesgos para cultivos agrícolas y otra vegetación. Usado en la Directiva 2008/50/EC	suma anual (8:00–20:00h CET en mayo-julio)	Mills et al., (2018)
	AOT40for (µg·m ⁻³ ·horas)	Suma anual de 1h > 80 µg·m ⁻³ (40 ppb*), durante el día en época de crecimiento de árboles forestales en Europa	Análisis de riesgos para árboles forestales (UNECE, 2010)	suma anual (8:00–20:00h CET en abril-septiembre)	EEA (2020)

A nivel científico, está aceptado que, para la evaluación del impacto sobre la vegetación, algunas métricas centradas en valores de exposición al O₃, como el AOT40, no son el mejor indicador del daño real a la vegetación (Paoletti y Manning, 2007), ya que los estomas pueden cerrarse en condiciones desfavorables, reduciendo la captación de O₃. Sin embargo, para calcular el llamado “flujo de dosis” de O₃ fitotóxico, un mejor indicador de la absorción real de O₃ por las plantas (EEA, 2020), son necesarias ciertas mediciones normalmente no disponibles en las estaciones utilizadas en este estudio.

3.4 Niveles actuales (2015-2019)

3.4.1 Mediciones en superficie

Para evaluar los niveles actuales de cada una de las métricas, se han calculado los promedios quinquenales (2015-2019), a partir de los valores anuales de las métricas definidas anteriormente para las estaciones que siguieron los criterios de selección definidos más arriba. En concreto, se han utilizado datos de 364 estaciones (según la métrica y el contaminante) de diferentes tipos: 100 rurales (44 de fondo, 24 regionales, 13 de ellas EMEP, y 32 industriales), 123 suburbanas (65 de fondo, 48 industriales y 10 de tráfico) y 141 urbanas (54 de fondo, 26 industriales y 61 de tráfico), ver Tablas S1, S2 y S3.

Para la presentación de los resultados, se ha representado cada una de las métricas sobre mapas, junto con diagramas de cajas para mostrar estadísticas útiles por tipo de estación.

3.4.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para calcular la distribución espacial actual del NO₂ de fondo durante la temporada de O₃, se ha usado la mediana de todas las observaciones diarias de OMI-NO₂ de abril a septiembre (2015-2019) en cada uno de los 9928 píxeles de la zona seleccionada definida anteriormente. Posteriormente los resultados se han representado sobre un mapa utilizando escalas de color graduadas en función de su magnitud.

3.5 Tendencias (2008-2019)

3.5.1 Mediciones en superficie

Para detectar y estimar de forma robusta las tendencias (2008-2019), se han usado los promedios anuales de las métricas descritas anteriormente de cada estación, mediante el test no paramétrico de Mann-Kendall con el estimador estadístico de Theil-Sen (en adelante, MK-TS) (Theil, 1950; Sen, 1968), método usado en los informes TOAR, informes de calidad del aire de la EEA, Colette et al., (2016), entre otros. Para ello, se ha usado el paquete R Openair (R Core Team, 2021; Carslaw y Ropkins, 2012) con el fin de obtener los parámetros de regresión de las tendencias (pendiente, incertidumbre y valor p) estimados mediante remuestreo *bootstrap*. Se han considerado que las tendencias son estadísticamente significativas si $p < 0,05$, como en los informes indicados anteriormente, o en todas las referencias en la extensa revisión de Sicard (2021). En adelante, las tendencias con significancia estadística se referirán simplemente como “tendencias” si no se especifica lo contrario. Las Tabla S2 y S3 muestran un resumen del número de estaciones utilizadas y de las tendencias y los porcentajes de tendencias crecientes/decrecientes por métrica utilizada.

Para dichas estimaciones, se han usado los datos de 311 estaciones (según la métrica y el contaminante) de diferentes tipos, concretamente: 82 rurales (35 de fondo, 23 regionales y 24 industriales), 105 suburbanas (55 de fondo, 40 industriales y 10 de tráfico) y 128 urbanas (48 de fondo, 22 industriales y 54 de tráfico), véanse las Tablas S1, S2 y S3.

Las tendencias de cada métrica y estación se han representado en mapas con símbolos representando variaciones crecientes/decrecientes/no existentes, con distintas intensidades de color para dar cuenta de la magnitud de su variación. Además, se ha representado la magnitud

de dichas variaciones mediante gráficos de puntos, junto con su promedio y desviaciones estándar, agrupadas por tipos de estaciones.

3.5.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para estimar las tendencias (2008-2019) de OMI-NO₂, se ha adaptado el código R para calcular las tendencias de las imágenes *raster* de Abdi et al. (2019) con el mismo estimador MK-TS de Openair utilizado en otras secciones. Para ello, primero se han calculado las medianas anuales de abril a septiembre de los niveles de NO₂ para cada uno de los 9928 píxeles que delimitan el área de interés, se han estimado las tendencias, su nivel de significación (valor p), así como la magnitud de cada variación, y se han representado sobre mapas.

3.5.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃

Mediante el uso del estimador MK-TS de Openair también se han estimado las tendencias 2008-2019, de las emisiones anuales de los principales precursores de O₃ (NO_x, COVs, CO y CH₄) provenientes del Centro de Inventarios y Proyecciones de Emisiones (CEIP-EMEP; EEA, 2021b; EEA, 2021c) para la UE-28 y España y para cada uno de los sectores de emisión más relevantes dentro de España.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Variación espacial actual (2015-2019)

4.1.1 Precursores de O₃ (NO y NO₂)

La Figura S2 muestra la distribución actual de NO y NO₂ a nivel superficial (abril-septiembre). Se observa que las concentraciones de NO durante la temporada de O₃ tendieron a ser moderadas-bajas (<6 µg·m⁻³) en todo el país (Figura S2a-b). Como es de esperar, las concentraciones de NO más elevadas (>10 µg·m⁻³) se encontraron en entornos de tráfico en Barcelona, Madrid, Sevilla, Valencia y otros entornos de tráfico en el norte cercanos a Avilés y Ourense. Las concentraciones máximas de NO (hasta 26 µg·m⁻³) se registraron únicamente en la ciudad de Barcelona. Sin embargo, como sólo se han usado datos de estaciones con monitor de O₃, no se pueden descartar también altas concentraciones de NO en otras estaciones situadas en entornos con tráfico intenso, como por ejemplo en zonas de Madrid. Como es previsible, los entornos rurales y especialmente los regionales registraron las concentraciones más bajas (0-5 µg·m⁻³). Los patrones espaciales del NO₂ son similares a los de NO, encontrándose las concentraciones más altas (>23 µg·m⁻³) en las estaciones urbanas y/o de tráfico de Madrid, Barcelona, Zaragoza, Valencia, Sevilla, Granada y Gibraltar-Algeciras (Figura S2e-f), y los máximos (hasta 52 µg·m⁻³) en las estaciones de tráfico urbano de Barcelona y Madrid.

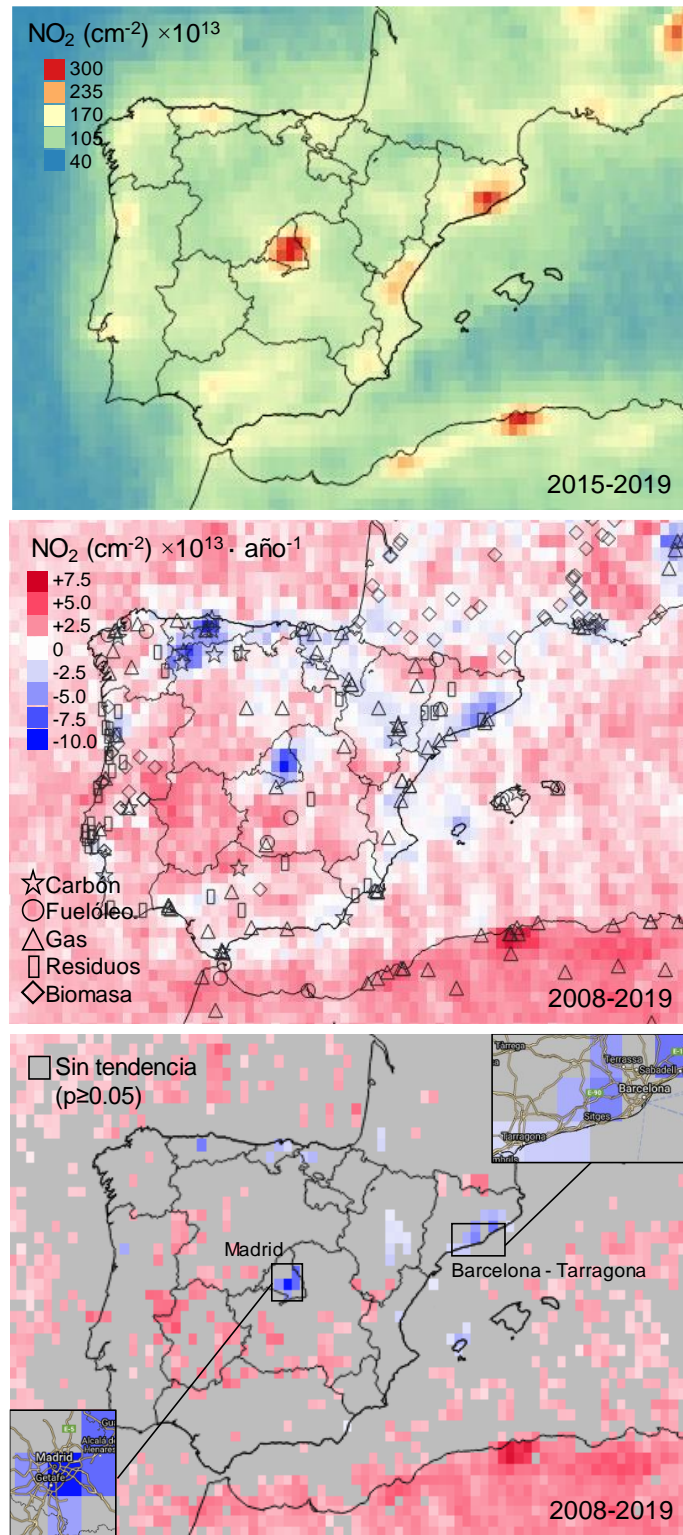


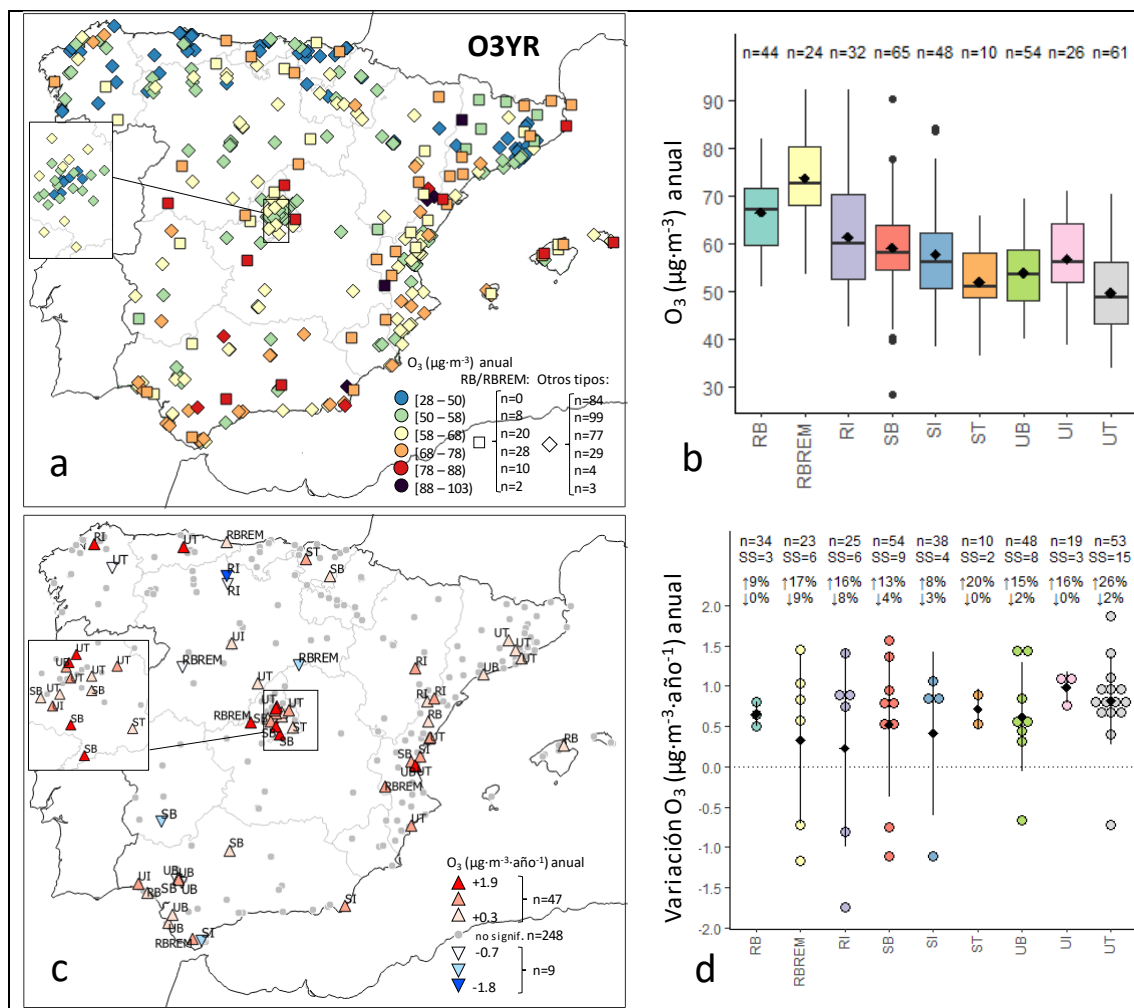
Figura 2. Distribución espacial abril-septiembre del NO₂ troposférico medido por OMI-NASA, donde cada píxel cubre un área de 13×24 km²: (a) Distribución espacial actual (2015-2019) de los niveles de NO₂, (b) variación de los niveles de NO₂ dentro del periodo 2008-2019 con las centrales térmicas en 2018 (Byers et al., 2021) y (c) variación de los niveles de NO₂ dentro del periodo 2008-2019 mostrando únicamente los píxeles con tendencias estadísticamente significativas (p < 0,05) (los píxeles sombreados en gris tienen un valor p ≥ 0,05). Se muestran las ampliaciones de las áreas de Barcelona-Tarragona y Madrid.

Aunque las concentraciones de NO₂ se registraron durante los meses de abril a septiembre, naturalmente más bajas que durante los meses más fríos, éstas siguen estando por encima del valor límite anual de NO₂ de la Directiva (40 µg·m⁻³; EC, 2008), y obviamente del nuevo umbral anual de la OMS (2021), mucho más estricto (10 µg·m⁻³; OMS, 2021), que se superó en un 60% de las estaciones consideradas. También, como es esperable, los entornos rurales registraron las concentraciones más bajas de NO₂ (1-11 µg·m⁻³).

En la Figura 2a se muestra la distribución espacial actual de los niveles de OMI-NO₂ troposférico que pueden ser utilizados para caracterizar el NO₂ de fondo. Los niveles más elevados (expresados en moléculas de NO₂×10¹³·cm⁻²) se observaron en grandes áreas urbanas como Madrid y Barcelona (295-310), y en menor medida, Valencia-Castellón (217), Murcia (183), Sevilla y zonas a sotavento, dentro del Valle del Guadalquivir (180). También se registraron niveles significativos de OMI-NO₂ en el Estrecho de Gibraltar y el Mar de Alborán (169) (probablemente causados por el intenso tráfico marítimo, Nunes et al., 2020), y en zonas industriales de Oviedo-Gijón, Coruña y la zona de Bilbao en el norte (170-190).

4.1.2 Métricas de O₃

Las concentraciones promedio anuales de O₃ (O₃YR) se muestran en la Figura 3a-b, donde se observa una distribución espacial con un gradiente positivo entre las costas Cantábrica y Mediterránea.



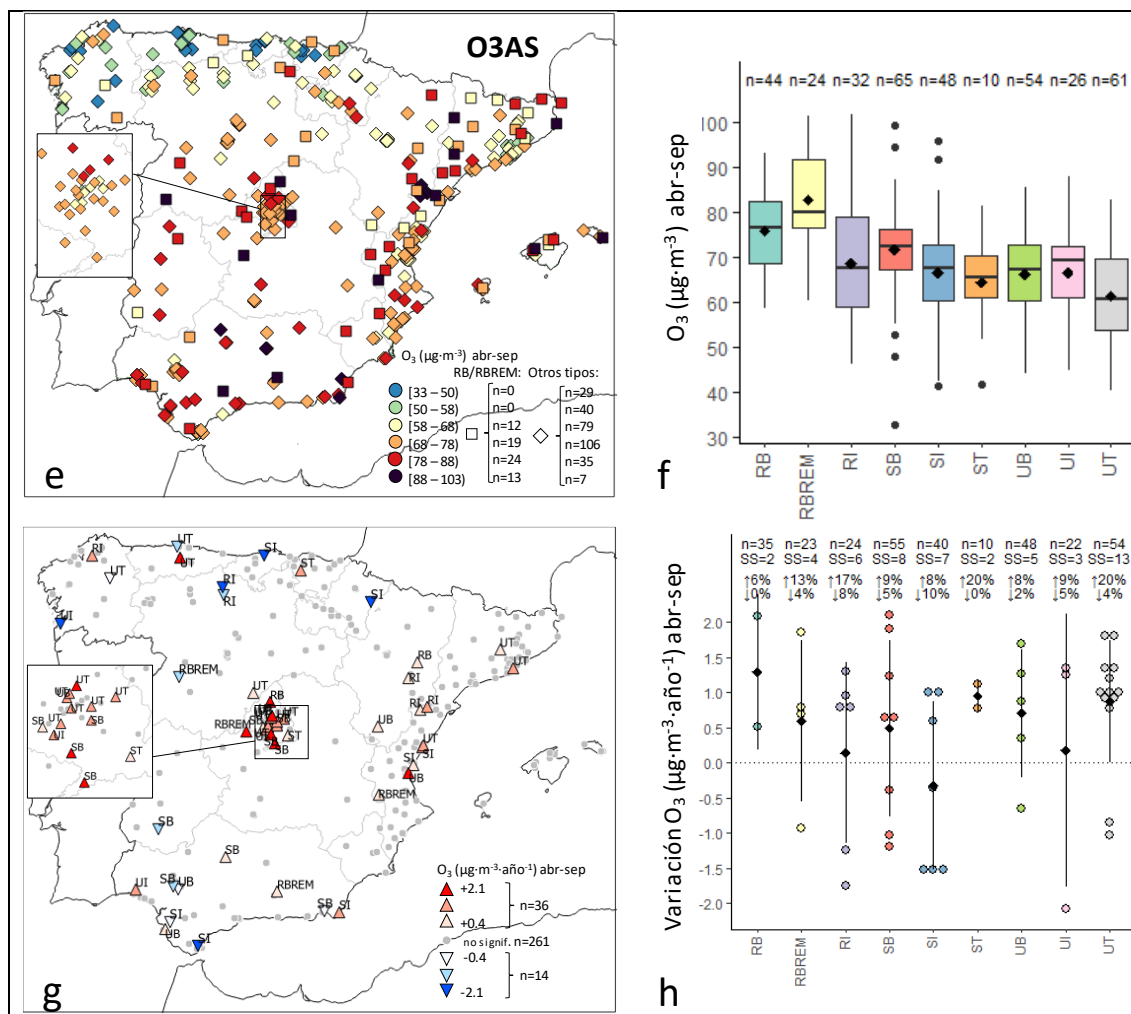


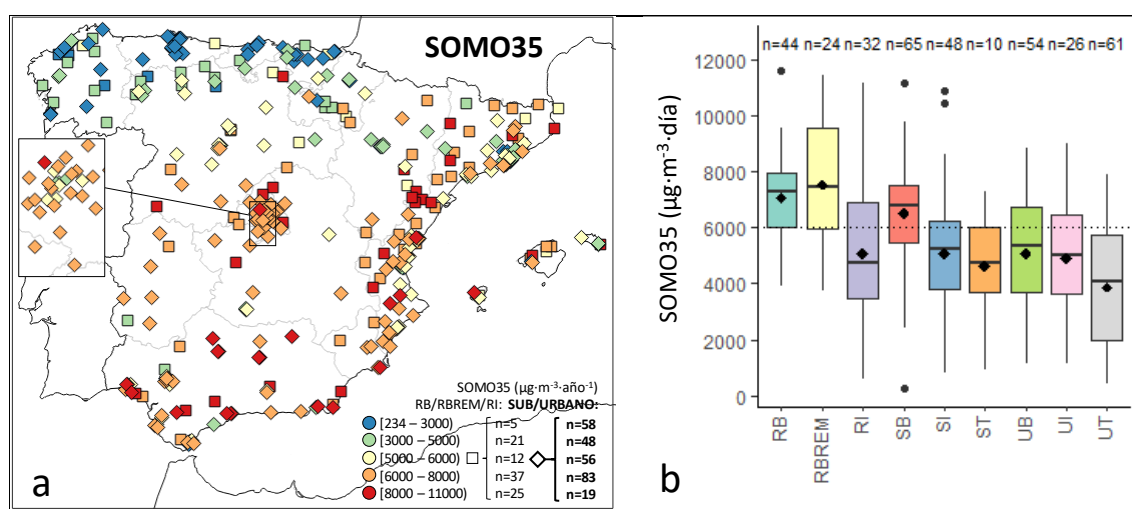
Figura 3. (a-b) Concentraciones actuales (2015-2019) de O₃ promedio anual (O₃YR) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial, donde los cuadrados son estaciones de fondo y regionales y los círculos el resto de estaciones. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas de O₃YR (2008-2019) de las 304 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. E-h, igual que los anteriores (a-d) pero para el O₃ de abril-septiembre (O₃AS). El número de estaciones usadas en las tendencias O₃AS es 311. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

En el tercio norte del país se registraron las concentraciones más bajas de O₃ (28–50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 23% de las estaciones), siendo los mínimos registrados en zonas urbanas y/o industrializadas donde la ozonólisis de los COVs y la titración por NO consumen el O₃ de forma intensa (por ejemplo, Solberg et al., 2005). Muy pocas estaciones (3%) registraron estas bajas concentraciones en el centro y mitad sur del país, y en su mayoría fueron entornos de tráfico en Madrid, Valencia y Sevilla. Por el contrario, las concentraciones altas de O₃ (>78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5% de las estaciones) se registraron sobre todo en estaciones rurales de fondo/regionales (como es esperable, Wilson et al., 2012) y localizadas en/alrededor de Madrid, Andalucía, Cataluña, C. Valenciana, e Islas Baleares, siendo las concentraciones máximas de O₃ (>88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1% de las estaciones) registradas en zonas montañosas del este, en el interior de la costa mediterránea. Los niveles

pico de O3YR (hasta $103 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en estaciones rurales situadas en altitud, donde el consumo nocturno de O₃ (si se produce) es menos pronunciado y además pueden producirse capas residuales de O₃ (por ejemplo, Millán et al., 2002, Chevalier et al., 2007).

La distribución de las concentraciones de O₃ durante la estación de O₃ (O3AS, Figura 3e-f) muestra un gradiente Cantábrico-Mediterráneo más marcado que con respecto a O3YR (Figura 3a-b), donde los mínimos y máximos nacionales de O₃ están dentro del mismo rango que O3YR y, como es de esperar, las concentraciones medias fueron mayores (Monks et al., 2015). Los niveles más bajos de O₃ ($33\text{-}50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron solo en las regiones cantábricas, las concentraciones medias de O₃ ($58\text{-}78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en el 60% de las estaciones (en su mayoría urbanas y suburbanas) distribuidas por todo el país, y los niveles máximos ($>88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ~6% de las estaciones) se registraron principalmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid y las regiones mediterráneas. Las estaciones no rurales (de fondo/regionales) que registraron estas altas concentraciones de O₃ sólo se encuentran en Andalucía (de fondo suburbano o de tipo industrial) y tres estaciones rurales industriales cercanas a la frontera entre la C. Valenciana y Cataluña. Se considera que estas tres últimas estaciones industriales, las cuales registran entre los niveles más altos de O₃ en varias métricas, deberían cambiar su clasificación ya que la deben a una central térmica que ya no está en funcionamiento desde 2020 (Central Térmica de Andorra, código PRTR: 3530). Una vez más, las concentraciones pico de O3AS ($\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en las estaciones en altura, situadas en el este-noreste (Zarra, Morella y Montsec; 885, 1150 y 1570 m s.n.m.).

Las métricas utilizadas para la protección de la salud humana situadas en la parte media-alta de la distribución de O₃ (SOMO35 y EU60) se muestran en la Figura 4. Los niveles de SOMO35 muestran también un claro gradiente creciente Cantábrico-Mediterráneo (Figura 4a-b). Los valores más bajos de SOMO35 ($<3000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) se registraron en el 17% de las estaciones, principalmente en las regiones del norte y noroeste, básicamente en entornos urbanos y suburbanos (sobre todo industriales, de tráfico y algunos de fondo) y también en muy pocas estaciones en los centros de las ciudades de Sevilla, Algeciras-Gibraltar, Valencia y Barcelona (pero no en Madrid).



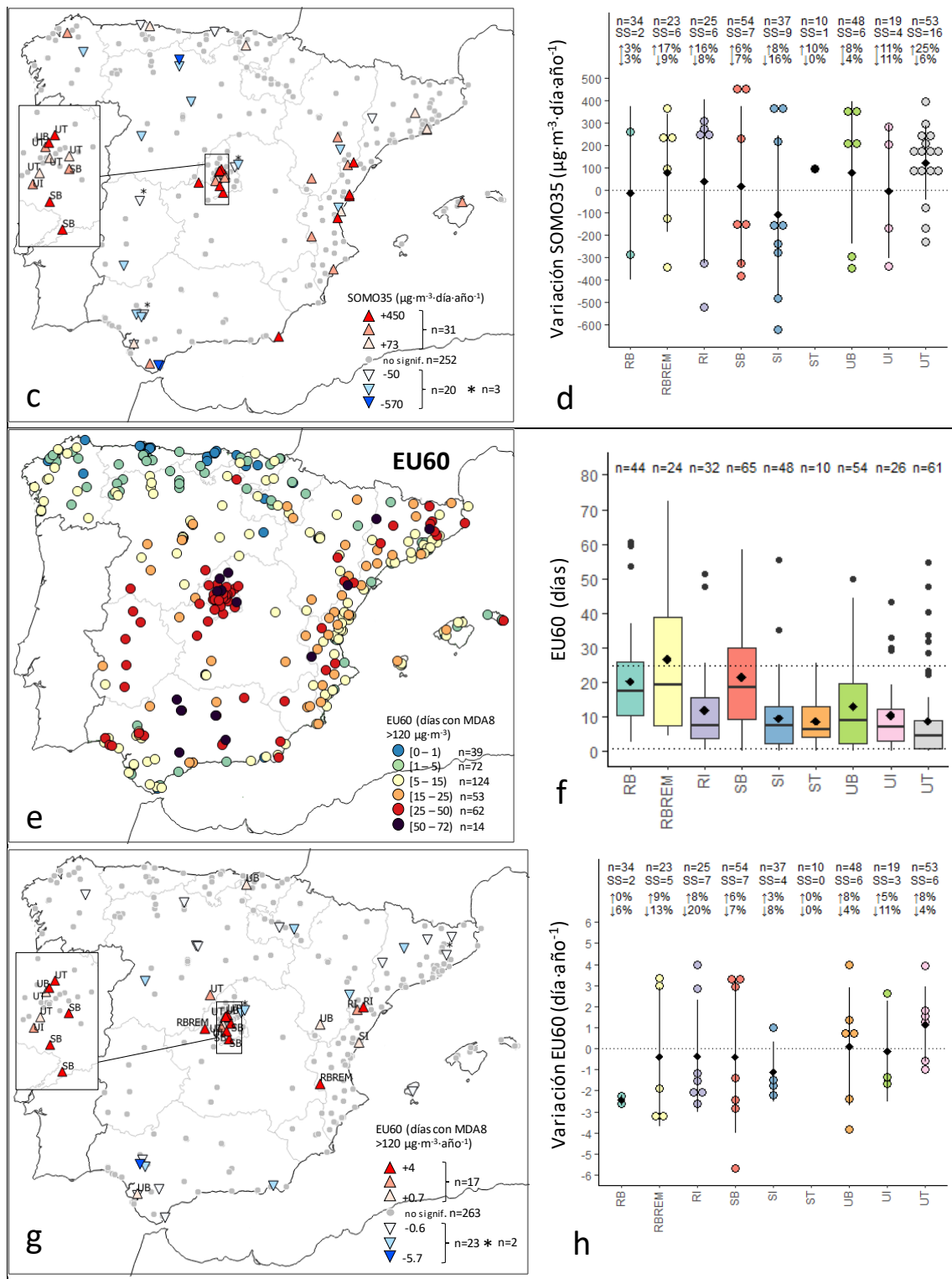


Figura 4. (a-b) Concentraciones actuales de SOMO35 (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) de SOMO35 (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 303 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. S-h, Igual que las anteriores (a-d), pero para EU60, las unidades para EU60 son "días" (de superación del OLP de Europa). Las líneas horizontales en b (SOMO35) y f (EU60) representan el nivel crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ (Ellingsen et al., 2008) y el VO

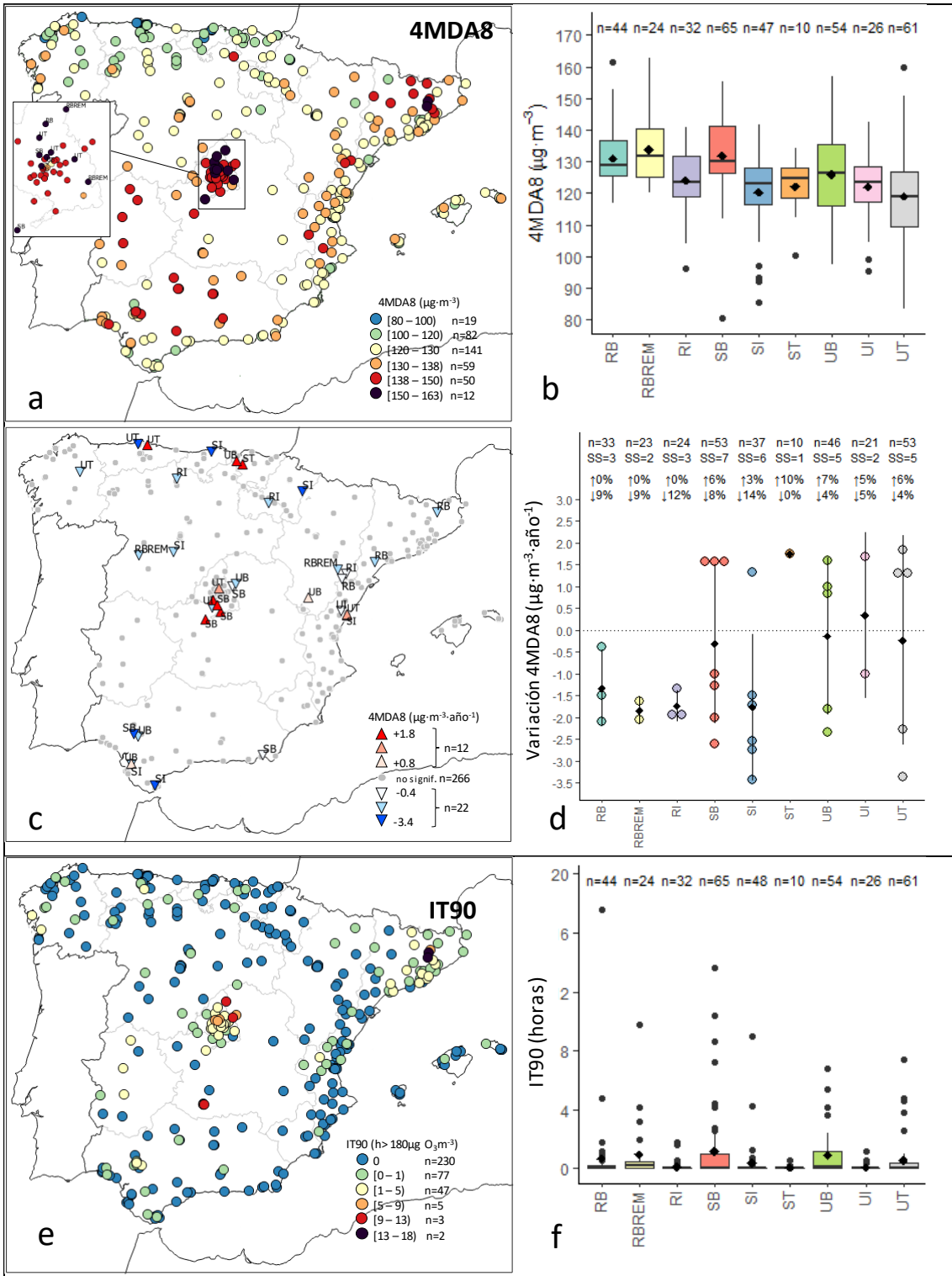
de la Directiva (25 días) y el OLP (1 día) respectivamente. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Aunque no se ha establecido ningún umbral legal para la métrica SOMO35, aquí se ha utilizado un nivel crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$, en línea con las recomendaciones de la OMS (Ellingsen et al., 2008). En España, el 45% de las estaciones registraron concentraciones de O_3 por encima de este nivel crítico, localizadas mayoritariamente en las regiones central, sur y mediterránea (especialmente C. Valenciana y sur), en consonancia con lo reportado en EEA (2020). Resulta relevante que una gran cantidad de población está expuesta a niveles de SOMO35 perjudiciales para la salud humana, ya que el 40% de las estaciones urbanas y suburbanas españolas (representativas de las zonas más pobladas), la mayoría de ellas situadas en/alrededor de Madrid, registraron niveles de O_3 por encima del nivel crítico de SOMO35. Los niveles más altos de SOMO35 ($8000\text{--}11600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$), se observaron en el 62% de las estaciones rurales y en el 5% de las no rurales (es decir, urbanas y suburbanas). Las únicas estaciones no rurales que registraron estos altos niveles de SOMO35, se encontraban principalmente en Andalucía, y en las regiones del sur del Mediterráneo.

Para la evaluación de la métrica EU60 (Figura 4e-f), se han utilizado tanto los umbrales del OLP como del VO de Europa (>1 y >25 días respectivamente con $\text{MDA8}>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque aquí se usa una media de 5 años en lugar de la media de 3 años establecida en el VO en la Directiva. El OLP se superó sistemáticamente en España (89% de las estaciones), excepto en las estaciones ubicadas en el norte y noroeste, sobre todo en entornos de tráfico e industriales. El equivalente al VO (EU60 >25 días), se superó en más del 20% de las estaciones españolas, la mayoría de ellas situadas en/alrededor de Madrid, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y algunas pocas en la C. Valenciana. Los *hotspots* de EU60 (>50 días), se detectaron principalmente en estaciones rurales de fondo/regionales a sotavento de grandes penachos urbanos como en/alrededor de Madrid (regional: El Atazar, Orusco de Tajuña con hasta 70-72 días), norte de Barcelona (fondo rural: Tona 54 días), interior de C. Valenciana (regional: Zarra, 64 días), o muchas estaciones en el Valle del Guadalquivir, a sotavento de los penachos de contaminación de Huelva y Sevilla (fondo rural/suburbano: 55-59 días), junto con algunas estaciones en altura en Cataluña (regional: Montsec, 51 días). Resulta relevante que las estaciones suburbanas y urbanas con niveles extremos de EU60 sólo se encontraron en el interior del Valle del Guadalquivir y en/alrededor de Madrid.

Como era de esperar, los niveles de EU60 registrados en las estaciones de tráfico urbano fueron los más bajos (Figura 4f), ya que estas estaciones tienden a estar muy afectadas por titración de NO y/o ozonólisis de los COVs procedentes de las emisiones del tráfico. Sin embargo, se han detectado valores de EU60 muy elevados (hasta 60 días) en 8 estaciones de tráfico urbano, todas ellas influenciadas por el penacho de contaminación de Madrid (incluyendo Segovia, en Castilla y León), lo que indica que la clasificación de las estaciones utilizadas para la evaluación del O_3 debería modificarse (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016; 2017; 2018; Massagué et al., 2019).

Las métricas utilizadas para evaluar la exposición humana a los niveles máximos de O_3 (4MDA8 e IT90), se muestran en la Figura 5.



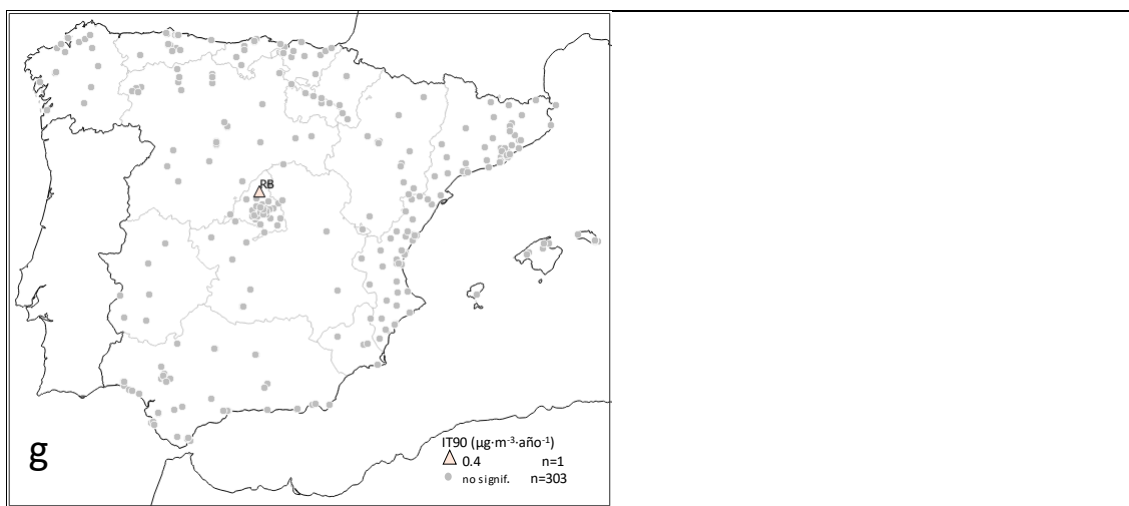


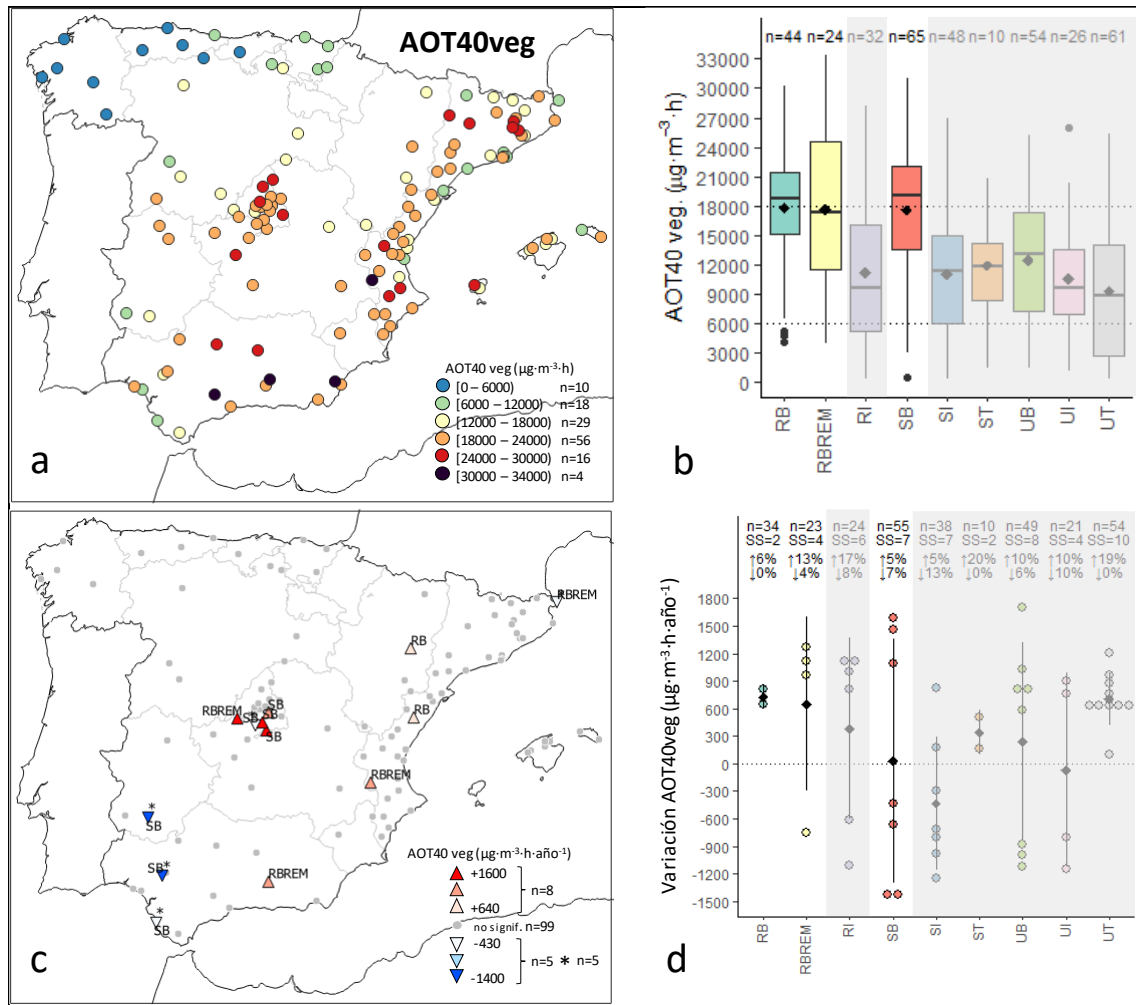
Figura 5. (a-b) Concentraciones de 4MDA8 (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de 4MDA8 (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 300 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia en cada estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-g, mismo que a-c, pero para el IT90, 304 estaciones en lugar de 300 y las unidades para el IT90 son "horas" (de superación del umbral de información europeo). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Al igual que en otras métricas de O_3 , los niveles más bajos de 4MDA8 ($< 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 28% de las estaciones) se localizaron mayoritariamente en las regiones del norte y noroeste o en entornos urbanos e industriales de grandes ciudades, como Sevilla, Barcelona y Valencia (pero de nuevo, no en Madrid, donde los niveles mínimos de O_3 son más altos que en otras áreas metropolitanas importantes) (Figura 5a-b). La distribución espacial de 4DMA8 no sigue un gradiente Cantábrico-Mediterráneo tan claro como otras métricas que consideran los niveles de O_3 en las partes más bajas de la distribución de O_3 , y tienden a destacar los *hotspots* de O_3 . Así, los niveles más altos de 4MDA8 ($> 138 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 17% de las estaciones), se registraron en/alrededor de Madrid, norte de Barcelona, Andalucía y Extremadura, y algunas pocas estaciones en la C. Valenciana. Las concentraciones extremas de 4MDA8 (hasta $163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sólo se registraron en el norte de Barcelona y especialmente en/alrededor de Madrid, incluso en estaciones urbanas, lo que indica que una fracción relevante de la población podría estar expuesta a niveles de O_3 muy altos en esta área metropolitana.

Más del 16% de las estaciones registraron al menos una superación anual del IT90 entre 2015 y 2019 (Figura 5e-f). Los *hotspots* de IT90, sólo se localizaron a sotavento de grandes emisores de precursores como el norte de Barcelona (estaciones de fondo rural/suburbano, 18 superaciones·año⁻¹), Madrid (fondo regional y suburbano, 10 superaciones·año⁻¹) y, a diferencia de otras métricas, la zona industrial de Puertollano (industrial rural, 9 superaciones·año⁻¹). En menor medida, Extremadura (fondo urbano, 4 superaciones·año⁻¹), Sevilla (fondo urbano, 3 superaciones·año⁻¹) y una estación regional EMEP en la costa atlántica de Galicia (4 superaciones·año⁻¹) también superaron el IT90. Este patrón espacial es similar al reportado para 2000-2015 en Querol et al. (2016), sin embargo, existen ciertas diferencias en el norte, ya que, en el periodo de estudio aquí utilizado, Zaragoza y Cantabria dejaron de ser *hotspots* de IT90 y

en la estación de la costa atlántica de Galicia se registraron 4 superaciones·año⁻¹ contrariamente a su estudio, sin superaciones de dicho umbral.

Para la protección de la vegetación, la Directiva establece un valor objetivo de 18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$, promediado en 5 años, junto con un nivel crítico para los cultivos agrícolas de 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ como objetivo a largo plazo, valor establecido para 2020 y para la protección de los bosques, la UNECE (2010) recomienda un nivel crítico de 10000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$. Para evaluar la exposición de los cultivos y los ecosistemas naturales al O₃ (EC, 2008), se ha utilizado los datos de las 133 estaciones de fondo rural/regional y suburbano disponibles.



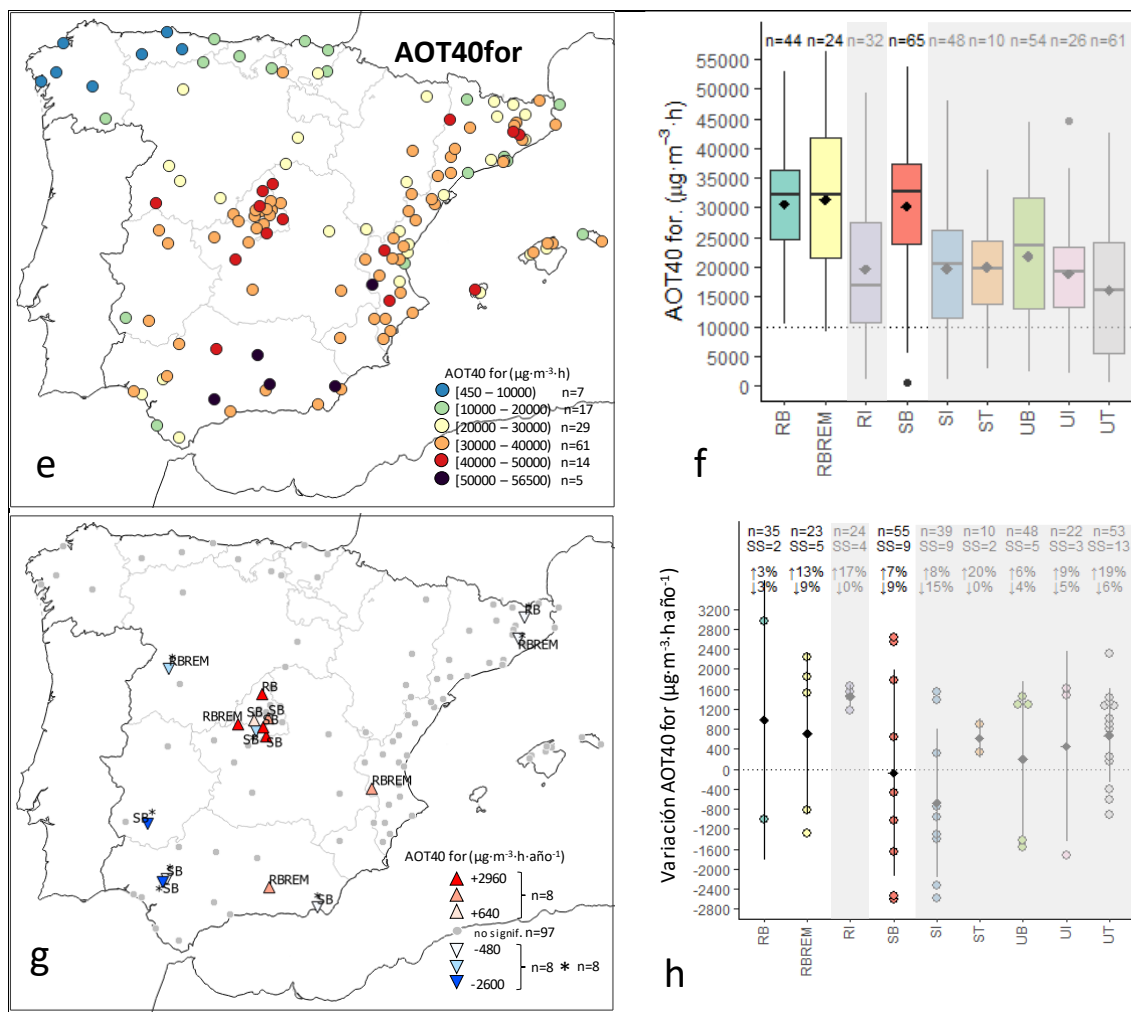


Figura 6. (a-b) Niveles de AOT40veg actuales (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$) de las 133 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) de AOT40veg (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 112 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Las estaciones RI, SI, ST, UB, UI y UT se mantienen como referencia, pero están sombreadas en gris. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-h, el mismo título que a-d, pero para AOT40for, las mismas unidades que AOT40veg y 113 estaciones. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

La distribución espacial de los niveles de AOT40 (Figura 6), en consonancia con Mills et al. (2018) y EEA (2020), también sigue un gradiente Cantábrico-Mediterráneo. El valor objetivo europeo de AOTveg se superó en más de la mitad de las estaciones de fondo rural y suburbano en todo el país, excepto en las regiones del norte y noroeste, y el objetivo a largo plazo en el 93% de las estaciones, excepto en algunas pocas estaciones del noroeste. Los valores más altos de (24000–34000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se registraron sobre todo en Cataluña, sur de la C. Valenciana, Madrid, y los máximos sobre todo en Andalucía. El nivel crítico de AOT40 (10000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se superó sistemáticamente (95% de las estaciones), también con la excepción de unas pocas estaciones del noroeste, y los niveles más altos (hasta 56000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) siguieron un patrón similar al de AOT40veg. La ocurrencia de altos niveles de AOT40 es relevante en España debido a la alta

biodiversidad de la Península Ibérica y al gran número de espacios naturales protegidos potencialmente afectados (Escudero et al., 2016).

4.3 Clasificación de las cuencas atmosféricas de O₃

Los resultados de las secciones previas, muestran una variación espacial de las distintas métricas de O₃ que es función de en qué parte de la distribución de concentraciones de O₃ se considere. Así, a medida que las métricas de O₃ se centran en las partes más altas de la distribución de O₃, el claro gradiente climático Cantábrico-Mediterráneo observado en las zonas más bajas de la distribución de O₃ tiende a atenuarse en favor de regiones *hotspots* con formación de O₃ local/regional. De acuerdo a los resultados aquí presentados y los antecedentes en la fenomenología de los episodios de O₃ de estudios anteriores en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros), la Figura 7 muestra una clasificación de las distintas cuencas atmosféricas españolas conforme a los patrones de polución de O₃, Figura 7.

Las regiones del norte-noroeste registraron las concentraciones más bajas para todas las métricas de O₃, principalmente debido a las condiciones meteorológicas (Figura 1d-g) que no favorecen la producción de O₃ (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012). Estas regiones serán referidas como regiones de tipo 1 (R1). Por el contrario, en las regiones central, sur y mediterránea los valores de las métricas de O₃ tienden a ser mayores debido a las intensas emisiones de precursores (antropogénicos y biogénicos), a las condiciones meteorológicas imperantes en las estaciones cálidas y a la orografía característica que favorece la producción y acumulación de O₃ (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti 2001).

Los episodios de O₃ se generan a partir de las emisiones importantes de precursores de las áreas metropolitanas de Madrid, Barcelona, Sevilla y Valencia, y de los polígonos industriales de Puertollano, Huelva y Castellón (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Saiz-López et al., 2009; Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019, 2021; in 't Veld et al., 2021). Allí, aunque las contribuciones de O₃ regionales (a escala europea), hemisféricas y estratosféricas puedan ser altas en primavera-verano, la producción local/regional genera la aparición de episodios de O₃ muy agudos a sotavento de estas zonas. Éstas serán referidas como regiones de Tipo 3 (R3), y también se pueden incluir las regiones portuguesas de Oporto y Lisboa (Diéguez et al., 2009; Monteiro et al., 2012; Cerrato-Álvarez et al., 2020).

Regiones específicas que rodean a las R3, como Extremadura, Aragón, Navarra, La Rioja, norte de Castilla-La-Mancha, Baleares, sur del P. Vasco o sur de Castilla y León, se ven afectadas por los episodios de O₃ generados en R3, y registran concentraciones de O₃ intermedias entre R1 y R3, pero, aun así, con altos niveles estables de fondo. Éstas serán referidas como regiones de Tipo 2 (R2).

Aunque en la mayoría de las métricas la zona industrial de Puertollano no registró concentraciones de O₃ especialmente elevadas, sí estuvo entre las zonas con mayores niveles de IT90 a nivel nacional (5-9 superaciones anuales), pero sólo en dos estaciones. Otras estaciones cercanas (5 km) no superaron ninguna vez el umbral de información europeo, lo que apunta al impacto directo de las emisiones de precursores acumuladas en una cuenca cerrada desde un polígono industrial concreto situado en su proximidad (Millán 2009; Diéguez et al.,

2009; entre otros). En consecuencia, se califica esta región como de Tipo 4 (R4), siendo equivalente a una R3 peculiar con efectos muy locales.

A modo ilustrativo, se ha añadido el mapa de concentración de NO₂ de TROPOMI (de mayor resolución que OMI-NO₂, Figura 8; Veeffkind et al., 2012; Van Geffen et al., 2019), donde las zonas de alto NO₂ en la Península Ibérica (excluyendo el norte y noroeste) coinciden con regiones R3, los extremos norte y noroeste de Iberia con R1, y las zonas entre regiones R3 definiendo las regiones R2.

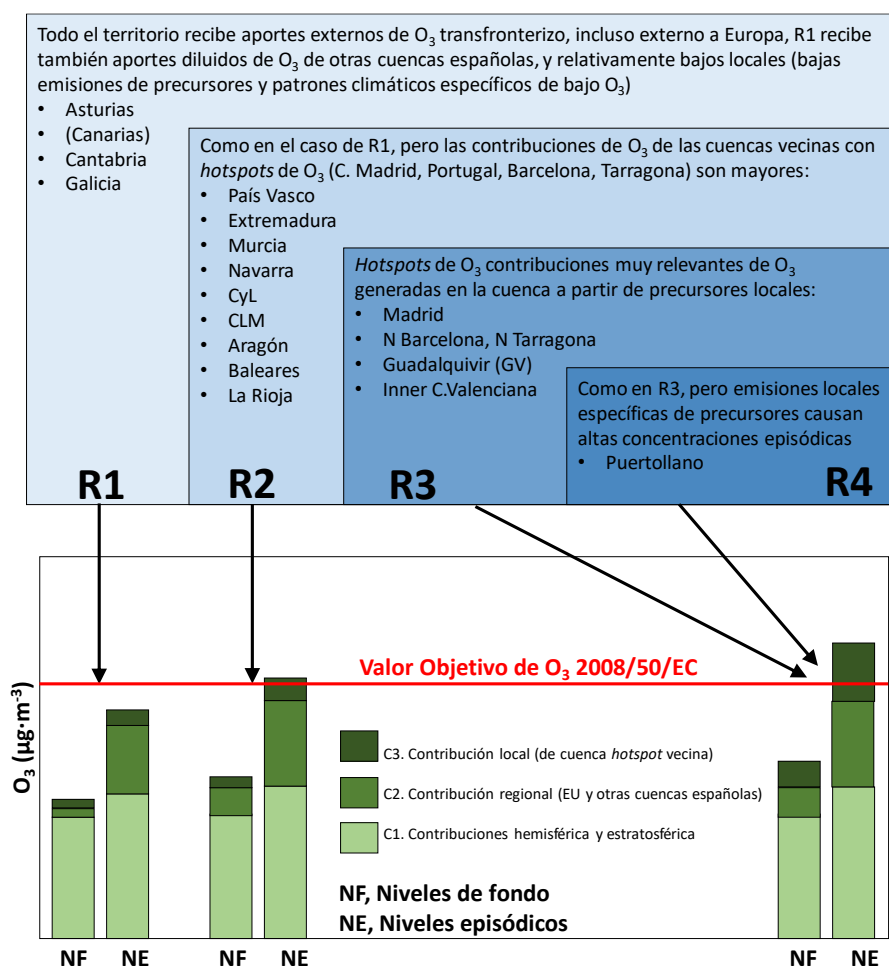


Figura 7. Clasificación de las regiones O₃ (R1-R4) en España según la intensidad y frecuencia de los episodios O₃ y el origen del O₃ y de sus precursores. CyL significa Castilla y León y CLM, Castilla-La-Mancha.

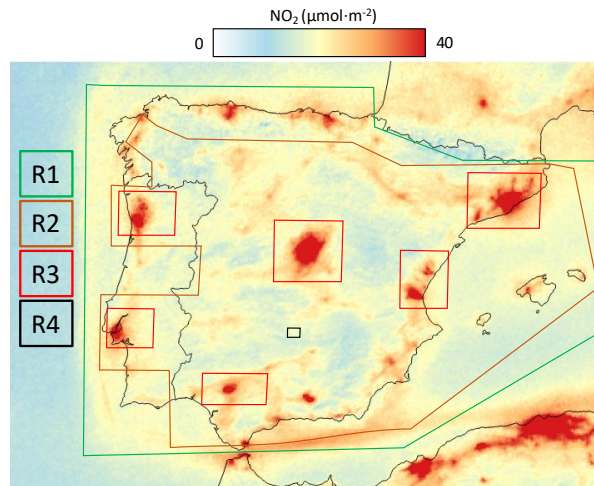


Figura 8. Distribución espacial del NO_2 troposférico de alta resolución (junio-agosto 2019) medido por TROPOMI-ESA. La concentración máxima en la escala de concentraciones se ha fijado relativamente baja ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) para enfatizar las fuentes de NO_2 que de otro modo serían más difíciles de detectar. Las regiones de tipo 1-4 definidas en el texto están representadas en el mapa (R1-R4).

4.3 Tendencias (2008-2019)

4.3.1 Precursores de O_3 (NO y NO_2)

La Figura S2 muestra las tendencias estimadas para las concentraciones de NO y NO_2 en superficie (abril-septiembre) en el periodo 2008-2019. Una proporción relevante (36%) de las estaciones registró tendencias decrecientes de NO en todo el país (Figura S2c-d), siendo los mayores descensos (hasta $-1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) los que se registraron mayoritariamente en/alrededor de Barcelona y estaciones del noroeste (Asturias y León). En la zona de Madrid, los descensos de NO fueron en promedio, débiles ($-0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$). Los mayores descensos se registraron en entornos urbanos y de tráfico ($-0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ de media). Por otro lado, se registraron tendencias crecientes de NO (hasta $+0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) en una minoría de las estaciones en las regiones del norte, como Galicia, Asturias, Navarra y Cataluña, 5 de ellas industriales y en 2 estaciones de fondo rural del sur del país (1 de ellas EMEP).

Una proporción similar de las estaciones (40%) registró tendencias decrecientes de NO_2 (Figura S2g-h), siendo la mayoría de ellas situadas en la mitad norte del país. Los mayores descensos (hasta $-2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) se registraron sobre todo en/alrededor de Barcelona, en estaciones del noroeste (Asturias y Castilla y León), y en algunas estaciones del P. Vasco. Como muestran las tendencias de NO, los descensos más intensos de NO_2 se observaron también en entornos urbanos, especialmente de tráfico ($-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ de media). La única tendencia creciente de NO_2 fue muy suave y se registró en una estación EMEP de la costa gallega.

La Figura 2b muestra la variación de los niveles de OMI-NO2 en abril-septiembre a lo largo de 2008-2019 y la Figura 2c, muestra cuales de estas variaciones tienen significancia estadística ($p < 0,05$). Tradicionalmente, en las zonas de Oviedo-Gijón y León (noroeste de España) había la mayor densidad de centrales de carbón en España (ver Figura 2b) que fueron asociadas a altos niveles de NO_2 troposférico (Cuevas et al., 2014). Durante la última década, muchas centrales aplicaron medidas para reducir las emisiones atmosféricas (p. ej. Directiva 2010/75/UE) o dejaron de operar (REE, 2021), lo que podría explicar en parte (i) la clara reducción observada en los niveles de OMI-NO2 de la Figura 2b en el noroeste (Asturias y Castilla y León, como en

Castellanos y Boersma, 2012), aunque sin significancia estadística (Figura 2c), probablemente a causa de cambios repentinos en las emisiones de NO_x (como por ejemplo el cierre de una central), (ii) la razón por la que estas áreas no aparecen como *hotspots* de OMI-NO₂ actual (2015-2019), Figura 2a. También se observan descensos de OMI-NO₂ en zonas del norte altamente industrializadas, como Barcelona-Tarragona, el Valle del Ebro, P. Vasco-Santander y, en menor medida, también en Ibiza, Valencia-Castellón y en el sur, Almería y Sevilla.

La Figura 2c muestra importantes descensos de OMI-NO₂ en/alrededor de Madrid ($-9,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, -2,5%), en zonas probablemente muy transitadas o industriales de Oviedo ($-9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -3,4 %·año⁻¹), y en menor medida, área de Bilbao y Cantabria ($-3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,8 a -2,2 %·año⁻¹). Otras zonas muy industrializadas y/o con centrales térmicas de carbón también registraron tendencias decrecientes de OMI-NO₂, como Tarragona ($-3,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,6% año⁻¹) o el sureste de Aragón ($-2,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,9%) o en otras zonas con fuentes no identificadas como en Ibiza ($-3,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -2,7% año⁻¹). En la ciudad de Barcelona no se observaron disminuciones de OMI-NO₂ en las áreas (píxeles) con los niveles más altos de OMI-NO₂ actuales y las disminuciones encontradas alrededor de la ciudad fueron significativamente más débiles ($-6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,9% año⁻¹) que en otras áreas con niveles similares de OMI-NO₂, como Madrid (Figura 2a), lo cual, como se verá más adelante tiene probablemente influencia en los distintos comportamientos del O₃ en ambas zonas.

En algunas zonas, los niveles de OMI-NO₂ aumentaron a lo largo del periodo, en algunos casos de forma considerable, como en el oeste de Extremadura (hasta $+4,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +4,6%·año⁻¹), y el sur de Castilla-La Mancha $+3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +3%·año⁻¹), Castilla y León (hasta $+2,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +2,6%·año⁻¹), pero en todos los casos en zonas con niveles de OMI-NO₂ relativamente bajos ($<1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).

4.3.2 Métricas de O₃

La mayoría de las estaciones no registraron tendencias en las concentraciones medias anuales y estacionales de O₃ (O3YR y O3AS; 82% y 84% respectivamente), Figura 3. Las tendencias de estas métricas asociadas a niveles moderados de O₃, muestran distribuciones espaciales similares, en ambos casos dominadas por tendencias crecientes, aunque existe una mayor proporción de tendencias decrecientes cuando se consideran los niveles de O₃ estacional con respecto a los niveles de O₃ anuales. De esta manera, un 84% y el 72% de las tendencias fueron crecientes en O3YR y O3AS, respectivamente. Estas tendencias crecientes, se registraron sobre todo en estaciones suburbanas y urbanas, especialmente en Madrid, junto con las mayores tasas de incremento a nivel nacional, ($+1,9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{año}^{-1}$, $+2,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{año}^{-1}$ para O3YR y O3AS), la C. Valenciana, y en menor medida el Golfo de Cádiz, y algunas otras estaciones dispersas. Los incrementos más consistentes (mayor número de tendencias crecientes, mayores promedios de incremento y menores desviaciones estándar) se encontraron en las estaciones urbanas, especialmente en las de tráfico (Figura 3d y h). Estas tendencias crecientes en entornos urbanos son coherentes con varios estudios realizados en Europa, España y países vecinos a partir de la década de los 2000 (Sicard et al., 2013, 2016, 2020; Paoletti et al., 2014; Colette et al, 2016; Querol et al, 2016;) y se han atribuido a una menor titración de O₃ por el NO debido al establecimiento de normativas sobre emisiones de vehículos en la UE o al efecto de la disminución del NO_x en zonas con regímenes COV-limitados (Colette et al., 2011; Lefohn et al., 2018; Sicard et al., 2020, 2021). Las escasas tendencias decrecientes de O3YR y O3AS se

registraron principalmente en estaciones industriales dispersas situadas en las regiones del norte o también en el oeste de Andalucía, (hasta $-2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$).

Considerando las tendencias en las estaciones rurales de fondo/regionales (representativas de los niveles de O_3 hemisférico, Colette et al., 2016), las 2 estaciones EMEP que mejor representan el O_3 regional en España (O-Saviñao en la costa occidental de Galicia, y Mahón en las Islas Baleares; Diéguez et al., 2009), no registraron ninguna tendencia en el periodo de estudio.

Sin embargo, 2 estaciones EMEP en el interior, situadas a la misma latitud, ligeramente al norte de Madrid, registraron tendencias decrecientes, y 7 estaciones rurales de fondo/regionales registraron tendencias crecientes (6 rurales de fondo/regionales en localizaciones costeras y 1 regional en Madrid, Figura 3a). Estas estaciones rurales de fondo/regionales que registraron tendencias, probablemente no representan el O_3 de fondo hemisférico, ya que éstas parecen verse afectadas por el O_3 proveniente de las regiones R3.

Varios estudios indicaron disminuciones de los valores promedio anuales de O_3 en la mayoría de las estaciones rurales de fondo/regionales de Europa (Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Colette et al., 2016; Lefohn et al., 2018) y las atribuyeron a la reducción de las emisiones de NO_x y COVs debido a la aplicación de normas estrictas de emisión en vehículos, la mejora de la gestión de los disolventes y el uso de tecnologías de reducción de emisión de gases en chimeneas a partir de la década de los 2000 (Monks et al., 2015; EEA, 2019; Sicard et al., 2021).

Sin embargo, en España se registraron comportamientos mixtos, como, por ejemplo, (i) Wilson et al. (2012) observaron tendencias decrecientes de O_3 en 1996-2005 en un periodo en el que las emisiones de NO_x aumentaron ligeramente y los COVs no mostraron casi ninguna variación en España, contrariamente a las tendencias generales de aumento de O_3 en Europa con la disminución de las emisiones de NO_x y COVs, (ii) Querol et al. (2016) no encontraron tendencias en las estaciones de fondo rural en 2000-2015 en un periodo con descensos leves de NO_2 desde el 2000, (iii) Sicard et al. (2013) cuantificaron un ligero aumento de O_3 en 2000-2010 en la costa española y lo atribuyeron a un aumento significativo de las emisiones de NO_x en 1990-2010, y (iv) Sicard et al. (2020) encontraron un ligero descenso de O_3 durante 2005-2014 durante los fuertes descensos de NO_x y los descensos menos intensos de COVs.

Todo ello muestra que el período de tiempo seleccionado (y la duración) para la evaluación de las tendencias es importante, ya que podría mostrar resultados diferentes a los de otros estudios (Fleming et al., 2018) debido a la variabilidad interanual (especialmente para periodos cortos) y a la diferente medida en que los impulsores de la variabilidad del O_3 pueden haber variado a lo largo de un período (Lefohn et al., 2017).

La evaluación de las tendencias para las métricas SOMO35 y EU60 (Figura 4c-d y g-h), también muestra que la mayoría de las estaciones no siguieron tendencias (83% y 87% de las estaciones, respectivamente). Entre las tendencias detectadas, dominan las crecientes para SOMO35 (61% de las estaciones) y, por el contrario, para EU60, dominan las tendencias decrecientes (57%). Aunque las tendencias de SOMO35 y EU60 muestran patrones heterogéneos con respecto a los tipos de estación (Figura 4d y h), el 74 y el 76% de las tendencias crecientes, respectivamente, se encontraron en las estaciones urbanas y suburbanas, lo que indica que las zonas más pobladas están expuestas a niveles crecientes de SOMO35 y EU60. Los demás tipos de estaciones no muestran tendencias dominantes (es decir, promedios cercanos a 0 y grandes desviaciones estándar).

Los resultados muestran que las estaciones de Madrid volvieron a registrar la mayor proporción de tendencias crecientes, ya que, a nivel nacional, el 35% las mismas para SOMO35, y el 58% para EU60, se encontraron en estaciones de esta área. La mayor parte de las tendencias crecientes de EU60 en/alrededor de Madrid (70%) se detectaron en estaciones urbanas y suburbanas, es decir, en zonas densamente pobladas (Figura 1c), que además superaron el equivalente al VO de Europa, en dos estaciones incluso duplicándolo, lo que evidencia una alta exposición al O₃ de la población en esta zona y que además esta exposición tiende a aumentar con el tiempo. Después de Madrid, la C. Valenciana fue la segunda región R3 que registró más proporción de tendencias crecientes para SOMO35 y EU60 (a nivel nacional, 26% y 30% respectivamente), Figura 4. Asimismo, los mayores aumentos de dichas métricas se detectaron en Madrid (SOMO35: +454 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$, EU60: +4 $\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$).

Por el contrario, la ciudad de Sevilla fue la única gran ciudad española que registró tendencias decrecientes para ambas métricas. Fue también en Sevilla donde se registró el mayor descenso anual de EU60 a nivel nacional (hasta -5,7 $\text{días}\cdot\text{año}^{-1}$). Otras estaciones con tendencias decrecientes de SOMO35 y EU60 se encontraron en Gibraltar-Algeciras, Castilla y León y otros lugares dispersos, principalmente en entornos industriales (SOMO35: -566 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$; EU60: -3 $\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$). Además, si las tendencias decrecientes se mantuvieran constantes durante 5 años, 3 y 2 estaciones para SOMO35 y EU60, respectivamente, seguirían superando los umbrales respectivos (asteriscos en la Figura 4c y g). La distribución espacial de las tendencias de SOMO35 de 2008-2019 detectada es coherente con EEA (2020) en España para un período muy similar (2009-2018), y diferente de Fleming et al. (2018) para un período anterior (2000-2014), que encontraron un número significativamente menor de tendencias crecientes y una distribución espacial distinto.

Las tendencias con significancia estadística para las métricas que se focalizan en las concentraciones pico de O₃, fueron poco comunes o prácticamente inexistentes (Figura 5c-d y g), ya que un 89% de las estaciones y todas las estaciones menos 1, para 4MDA8 e IT90 respectivamente, no registraron tendencias. En el caso de la 4MDA8, la mayoría de las tendencias halladas (65%) fueron decrecientes. Por el contrario, la única tendencia de IT90 fue creciente y se registró en una estación de fondo rural (Guadalix) situada a sotavento (noreste) del penacho urbano de Madrid. También, utilizando un valor p menos restrictivo ($p < 0,1$ en lugar del $p < 0,05$ utilizado en este estudio, no mostrado en la figura), la única tendencia detectada en todo el país fue otra tendencia creciente en una estación de fondo regional muy cercana a la anterior (El Atazar).

Para la métrica 4MDA8, ninguna estación rural de fondo/regional registró tendencias crecientes y solo 5 estaciones registraron tendencias decrecientes (2 de ellas EMEP), todas ubicadas en la mitad norte del país, en línea con Colette et al. (2016) para 2002-2012. Considerando los otros tipos de estaciones, la mayor parte de las tendencias crecientes de 4MDA8 y las más intensas (hasta +1,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), se encontraron de nuevo en el área de Madrid en estaciones urbanas y suburbanas, todas ellas en localizaciones con altos niveles de 4MDA8 (hasta 163 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 5a), y algunas estaciones urbanas y suburbanas dispersas en Castellón (C. Valenciana), Gijón y Bilbao (norte de España). Al igual que en otras métricas, Sevilla fue la única ciudad española que registró tendencias decrecientes (hasta -2,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de esta métrica. En Europa se registraron disminuciones generales de los picos de O₃ desde la década de los 2000 (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2017, 2018; Fleming et al. 2018),

y se atribuyeron principalmente a la reducción de las emisiones de NO_x debido a las normas de emisión de vehículos, aunque los descensos registrados en España fueron poco intensos. Asimismo, Fleming et al. (2018) encontraron tendencias mayoritariamente decrecientes en Europa en 2000-2014 en los valores máximos de O₃ (4MDA8 y otras métricas) con la excepción de 2 aumentos de 4MDA8 en estaciones no urbanas en el noreste de España. Dado que las concentraciones máximas de O₃ resultan principalmente de la fotoquímica local de precursores *frescos*, la disminución de los valores pico de O₃ (y de sus métricas relacionadas) en las estaciones europeas más contaminadas se atribuyó a la disminución de las emisiones europeas de precursores (Colette et al., 2016).

El impacto sobre la vegetación/cultivos y bosques se evaluó utilizando las métricas AOT40veg y AOT40for respectivamente, utilizando datos de estaciones de fondo rural/regional y suburbano (Figura 6). Al igual que con las otras métricas, la mayoría de las estaciones (88% y 85% para AOT40veg y AOT40for) no registraron tendencias. Los resultados muestran una proporción similar de tendencias crecientes y decrecientes para estas métricas y también una coherencia espacial con la reportada en EEA (2020) para 2009-2018. La zona de Madrid volvió a registrar el mayor número de tendencias crecientes y los aumentos más intensos (hasta +1600 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta +3000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$, respectivamente). Fuera de esta zona, sólo se encontraron unas pocas tendencias crecientes en la mitad este de España (estaciones EMEP en altura de la C. Valenciana, así como en Andalucía). Sólo se encontraron unas pocas tendencias decrecientes en el suroeste (alrededor de Sevilla, con los descensos más intensos (de hasta -1400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta -2600 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ para AOTveg y AOTfor, respectivamente) y descensos muy leves en Cataluña (1 estación EMEP para AOTveg).

Los resultados de las tendencias muestran que las relativamente pocas tendencias halladas, se registraron repartidas en estaciones de múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3. Sin embargo, la mayoría de las estaciones de este estudio no registraron tendencias, independientemente de la métrica de O₃ considerada, como en otros estudios realizados en Europa o a nivel global utilizando periodos de duración similar (por ejemplo, Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018; EEA, 2020), en parte debido a la sensibilidad meteorológica del O₃ variable de año en año, dificultando la detección de tendencias en periodos relativamente (tan) cortos (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018).

Además, como en Lefohn et al., (2017, 2018) y Yan et al., 2019, los resultados muestran que un cambio común en la distribución de la concentración de O₃ puede dar lugar a tendencias distintas en diferentes métricas ya que éstas se basan en niveles a lo largo de la distribución de O₃. Por ello, no es inhabitual que una métrica muestre una tendencia negativa mientras que otra métrica muestra una tendencia positiva para la misma serie temporal de O₃.

En este estudio, se ha detectado que, a medida que las métricas de O₃ evaluadas consideran concentraciones de O₃ más altas (desde O3YR/O3AS hasta 4MDA8/IT90), el número de estaciones que registran tendencias tiende a disminuir (Colette et al., 2016) y/o la proporción de tendencias decrecientes con respecto a las crecientes aumenta (Tabla S2), a veces incluso en las mismas estaciones (como en, Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2018). Este último patrón sugiere un estrechamiento de la distribución de las concentraciones de O₃ (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Simon et al., 2015). Por otro lado, Lefohn et al. (2017) y referencias incluidas, indicaron tres factores principales que podrían contribuir a este comportamiento,

como son los cambios en (i) las emisiones de precursores antropogénicos locales/regionales, (ii) en la contribución de O₃ del transporte a larga distancia, y (iii) debido a las tendencias en la meteorología y las emisiones biogénicas relacionadas con factores climáticos

4.3.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃

En el periodo 2008-2019, las emisiones de precursores de O₃ dentro la UE-28 y en España evolucionaron de forma diferente (Figura 9 superior). En la UE-28 las emisiones de todos los precursores disminuyeron (-1,3 a -2,9% año⁻¹) como en (EEA, 2020), mientras que en España los distintos precursores muestran comportamientos diferenciados, donde los NO_x disminuyeron de forma constante (-3,4% año⁻¹), y los COVs, CO y CH₄ aumentaron a partir de 2013-2014 aunque las emisiones de CH₄ en 2008-2018 en su conjunto disminuyeron ligeramente (-0,4%; p<0,1). Además, es importante destacar que la relación COVs/NO_x en España aumentó significativamente en el periodo, pasando de 0,57 en 2007 a 0,94 en 2019.

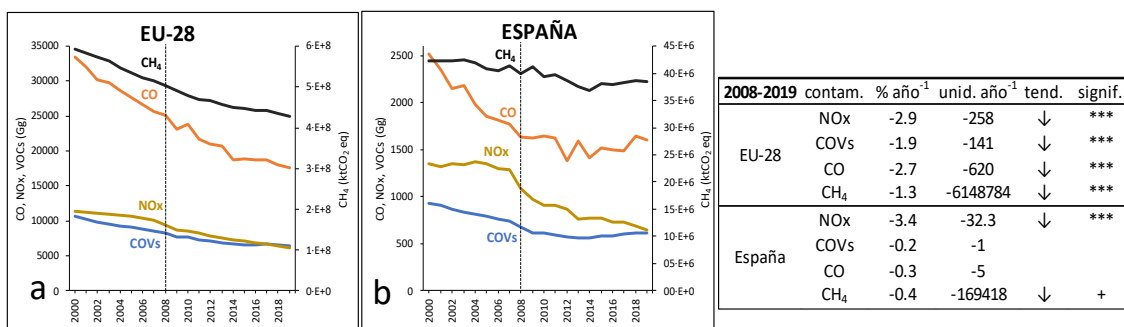
La Figura 9 inferior muestra la variación de las emisiones nacionales por sectores. En 2008-2019, 3 de los 5 principales sectores emisores de NO_x en España (los sectores de Transporte por Carretera, Energía e Industria) disminuyeron sus emisiones (-4,5, -5,2, -4,3% año⁻¹, respectivamente). Las emisiones de NO_x de Agricultura disminuyeron ligeramente (-0,8% año⁻¹) y el de Otros Transportes no mostró ninguna tendencia general, pero a partir de 2014, aumentaron (Figura 9c).

En cuanto a los sectores de emisión de COVs, el más importante es el de la Industria, seguido de los sectores de Agricultura, Residencial/Comercial/Institucional (RCI), Transporte por Carretera y Residuos. Las emisiones de COVs del sector Industrial no siguieron una tendencia con significancia estadística, sino que a partir de 2013 aumentaron claramente. También las emisiones de COVs de RCI y de Residuos no siguieron tendencia, las emisiones de Transporte por Carretera disminuyeron fuertemente (-7,6% año⁻¹) y las de Agricultura aumentaron débilmente (+1% año⁻¹), Figura 9d.

Los 5 principales sectores emisores de CO fueron los mismos que los 5 principales sectores de COVs, sin embargo, las emisiones de CO siguieron un patrón diferente. El CO del Transporte por Carretera disminuyó fuertemente (-6,1% año⁻¹) y las emisiones de CO de RCI también disminuyeron, pero ligeramente (-0,7% año⁻¹). Por el contrario, el CO del sector Industria no cambió a lo largo del periodo y los sectores de Agricultura y Residuos aumentaron claramente (+3,5, +3,9% año⁻¹), Figura 9e.

Los 5 principales sectores emisores de CH₄ fueron diferentes de los demás sectores de precursores de O₃, ya que el de Agricultura, seguida del de Residuos, fueron los mayores sectores emisores, y más de un orden de magnitud por debajo, la Industria, el sector Residencial y la Energía. El sector agrícola no siguió ninguna tendencia con significancia estadística en 2008-2019, pero aumentó de forma constante a partir de 2013, y el de Residuos (que representan aproximadamente la mitad de las emisiones del sector Agricultura) disminuyeron un -1,4% año⁻¹. Se ha considerado que los demás sectores no son relevantes aquí, ya que son un orden de magnitud inferior (Figura 9f).

Emisiones EU-28 y España de precursores de O₃



Emisiones de precursores de O₃ por sector en España

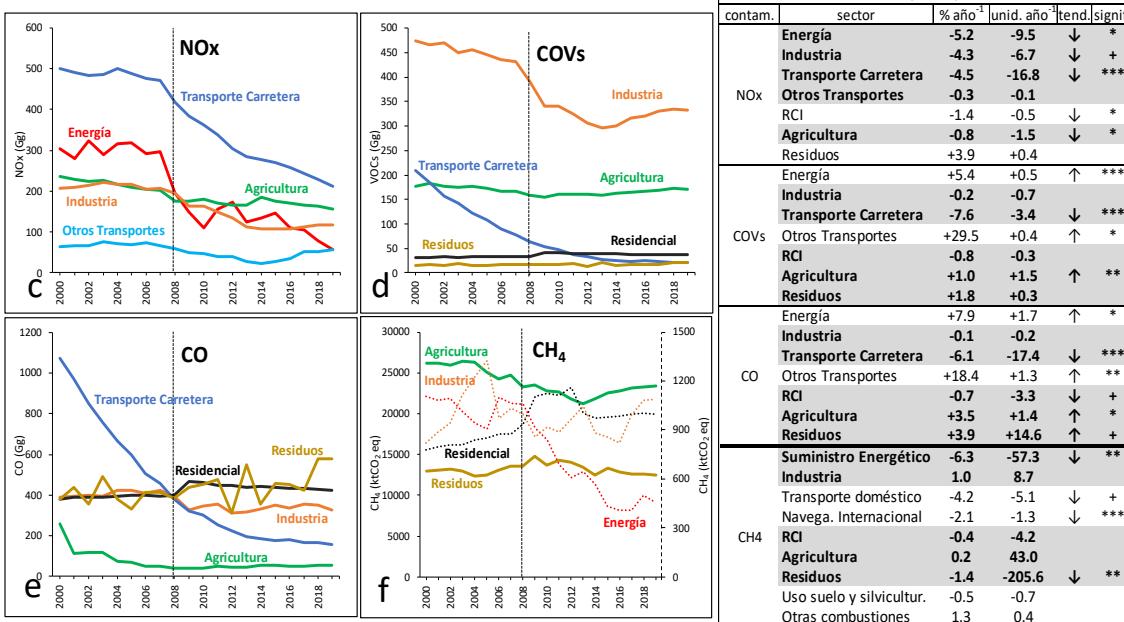


Figura 9. Arriba: Emisiones de los principales precursores de O₃ (NO_x, COVs y CO en Gg, CH₄ en ktCO₂ eq) en la UE-28 y España 2000-2019. Arriba (derecha) estimación de las tendencias durante 2008-2019. La magnitud de las tendencias es significativa a $p < 0,001$ (***), $p < 0,01$ (**), $p < 0,05$ (*) o $p < 0,1$ (+), un espacio en blanco significa que no hay significación estadística. Parte inferior (izquierda): Emisiones anuales de los principales precursores de O₃ por sectores en España 2000-2019. Sólo se muestran los 5 sectores principales. RCI significa Residencial/comercial/institucional. Para el CH₄, los sectores tienen nombres de clasificación diferentes, ya que provienen de otra base de datos (EEA 2021c), el eje secundario (derecha) muestra los sectores de emisiones trazados con líneas punteadas (Industria, Residencial/Comercial y Suministro de energía) que son un orden de magnitud inferior a Agricultura y Residuos, eje primario). Derecha: estimación de las tendencias. Sólo los 5 sectores principales están resaltados en gris y en negrita, los demás se mantienen como referencia. Datos de NO_x, COVs y CO de la EEA (2021b).

4.4 Interpretación de las tendencias de O₃ en relación con las emisiones de precursores

Como se ha indicado anteriormente, los resultados muestran tendencias de O₃ muy diferentes para las principales zonas R3 (o cuencas *hotspots* de O₃, Figura 7) a lo largo de 2008-2019. En concreto, Madrid (la mayor ciudad española) y sus alrededores, es la zona que registró más tendencias crecientes de O₃ y, en muchos casos, con las mayores tasas de aumento, para todas las métricas consideradas, (o que incluye gran parte de la distribución de concentraciones de O₃, de valores moderados a valores pico. Por el contrario, en el área del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (la segunda ciudad española) los niveles de O₃ no registraron en general tendencias, aparte de las métricas de O₃ centradas en las concentraciones moderadas de O₃ (O3YR, O3AS), en las que se encontraron algunas tendencias crecientes de poco pendiente

dentro de la ciudad, probablemente debido a la reducción de la titración al disminuir fuertemente el NO (como en, por ejemplo, Querol et al., 2016). La C. Valenciana (Valencia es la tercera ciudad española), registró un patrón de variación mixto, donde las métricas asociadas a las concentraciones moderadas (O3YR, O3AS) aumentaron, las métricas medias-altas (SOMO35, EU60) aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y las métricas pico (4MDA8) disminuyeron en el interior y aumentaron en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad en la que todas las métricas de O₃ disminuyeron a lo largo de 2008-2019.

Múltiples causas podrían explicar los diferentes comportamientos en las tendencias de O₃ de las distintas regiones R3. En el área de Madrid, cuya economía se centra en el sector servicios (INE, 2022), el sector del transporte por carretera contribuye significativamente más a las emisiones de NO_x que en Barcelona, donde un importante puerto y múltiples grandes instalaciones industriales y energéticas representan proporciones significativas de las emisiones de NO_x (Figura S3) (Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014). Asumiendo que el descenso nacional de las emisiones de NO_x procedentes del tráfico rodado (según inventarios, -50%), sea equivalente en ambas áreas metropolitanas a lo largo de 2008-2019, esto explicaría el intenso descenso con significancia estadística de los niveles de OMI-NO₂ sobre el área de Madrid y no sobre Barcelona, donde el peso relativo de las emisiones del transporte por carretera es menor debido a las contribuciones de los otros sectores, las emisiones de los cuales disminuyeron con menor intensidad o incluso aumentaron en el periodo (Figura 9c). Como la producción local de O₃ depende de la relación COVs/NO_x, en las zonas urbanas o industrializadas con altas concentraciones de NO_x, como Madrid o Barcelona, la relación COVs/NO_x es baja, y la formación de O₃ tiende a darse en condiciones COV-limitadas (Sillman et al., 2003). En estas condiciones, una reducción de las emisiones de NO_x podría provocar un aumento de O₃ (Monks et al., 2015). En este contexto, los fuertes descensos de NO_x relacionados principalmente con el tráfico que se han encontrado (via OMI-NO₂) sobre Madrid podrían explicar en parte las tendencias crecientes generalizadas de O₃ en esta zona en 2008-2019, en línea con lo que Saiz-López et al. (2017) indicaron para la misma zona en 2007-2014.

No se dispone de datos sobre el peso por sectores de emisión de las emisiones de precursores de O₃ en la C. Valenciana, sin embargo, al tener los sectores económicos de Industria y Agricultura relativamente más importancia con respecto a Madrid (INE, 2002), se espera que el peso relativo de las emisiones de éstos (y otros) sectores sea también mayor. Durante 2008-2019, (i) las emisiones de NO_x y COVs del sector Agricultura (segundo en importancia a nivel nacional para ambos compuestos) disminuyeron y aumentaron ligeramente, respectivamente (Figura 9c-d), (ii) las emisiones del sector Industria (tercero en España para NO_x y primero para COVs) no variaron a lo largo del periodo. Asimismo, las emisiones de CO de Industria y Agricultura (tercera y quinta a nivel nacional) no cambiaron o aumentaron significativamente en España, pero en el sector Transporte por Carretera (cuarto en importancia) disminuyeron fuertemente (Figura 9e). La diferente evolución de las emisiones de estos precursores de O₃ con mayor importancia relativa en Barcelona (Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014) y, probablemente en la C. Valenciana, respecto a Madrid, la mayoría de los cuales no variaron en el tiempo o incluso aumentaron, al contrario que el sector Transporte por Carretera (el sector con mayor peso en Madrid para los NO_x y COVs, Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014), cuyas emisiones de NO_x, COVs y CO disminuyeron fuertemente; probablemente influyeron en los

distintos comportamientos en cuanto a tendencias de O₃ observadas en estas regiones R3 a lo largo de 2008-2019.

Sevilla (situada en el Valle del Guadalquivir, Región R3) es la única ciudad española (la cuarta mayor del país) en la que la mayoría de las métricas de O₃, muestran tendencias claras y generalizadas decrecientes a lo largo de 2008-2019. Este comportamiento diferente en comparación con el resto de ciudades españolas, puede estar relacionado con el hecho de que, en Sevilla, las altas concentraciones urbanas de NO_x normalmente interactúan con las altas concentraciones de COVs emitidas desde la gran zona industrial-petroquímica de Huelva situada a barlovento. Esta circunstancia, única en España, puede cambiar el habitual régimen urbano limitado por los COVs a uno más limitado por los NO_x (Diéguez et al., 2009) o régimen “mezclado” (Wang et al., 2019). Así, los cambios en las emisiones en Sevilla y/o Huelva durante el periodo (no cuantificados en este estudio) pueden haber causado en parte los descensos generales de O₃ en esta ciudad.

También es necesario considerar las emisiones de CH₄, ya que la formación regional de O₃ atribuible a este compuesto se considera hoy en día superior a la reportada anteriormente (Van Dingenen et al. 2018; IPCC, 2021). Así, aunque no se dispone de datos sobre el peso relativo que tienen las emisiones de CH₄ por regiones en España, se considera que éstas podrían tener una influencia relativamente relevante en la evolución del O₃ ya que, durante el periodo, las emisiones nacionales de Agricultura y Residuos, (un orden de magnitud mayor que los otros 3 de los 5 principales sectores emisores de CH₄), aumentaron desde 2013 o disminuyeron ligeramente, respectivamente (Figura 9f).

Posiblemente, otras emisiones relevantes para el O₃, como las procedentes de la quema de biomasa o de vertederos (in't Veld et al 2021; Tu et al., 2022), podrían no haberse considerado o haberse subestimado en los inventarios utilizados aquí. Por ejemplo, las importantes emisiones de CH₄ detectadas en los vertederos de Madrid (ESA, 2021; Tu et al., 2022) y probablemente subestimadas en los inventarios, podrían haber tenido una influencia positiva en los niveles de O₃ en los alrededores de Madrid o en otras zonas durante el periodo de estudio. Es también necesario considerar las emisiones del transporte marítimo, que pueden causar incrementos de O₃ en el litoral español (Nunes et al., 2020). Por ejemplo, las emisiones en la zona entre la España continental y las Islas Baleares, probablemente relevantes para el O₃ que impacta en Cataluña y la C. Valenciana debido a su proximidad, podrían haber aumentado a lo largo del periodo, ya que el tráfico portuario (y otras métricas de transporte marítimo, Figura S4) aumentó de forma intensa durante el periodo.

Por último, los resultados muestran que la relación COVs/NO_x a nivel nacional aumentó claramente a lo largo de 2008-2019, lo que podría haber influido en las diferentes tendencias de O₃ detectadas en España. Sin embargo, como esta ratio es a escala nacional, sería necesario un estudio más detallado con desagregación por regiones, para evaluar cómo estos cambios afectaron a la evolución del O₃ en España.

4.4 Evolución de las concentraciones de O₃ en 2020-2021 respecto a 2008-2019

Aunque fuera del periodo de estudio, resulta interesante comentar la evolución de los niveles de O₃ en 2020, durante la pandemia de COVID-19, cuando se redujeron bruscamente las emisiones de contaminantes a la atmósfera debido a las restricciones de movilidad y actividad de la población adoptadas para frenar la propagación del virus. Los confinamientos más estrictos

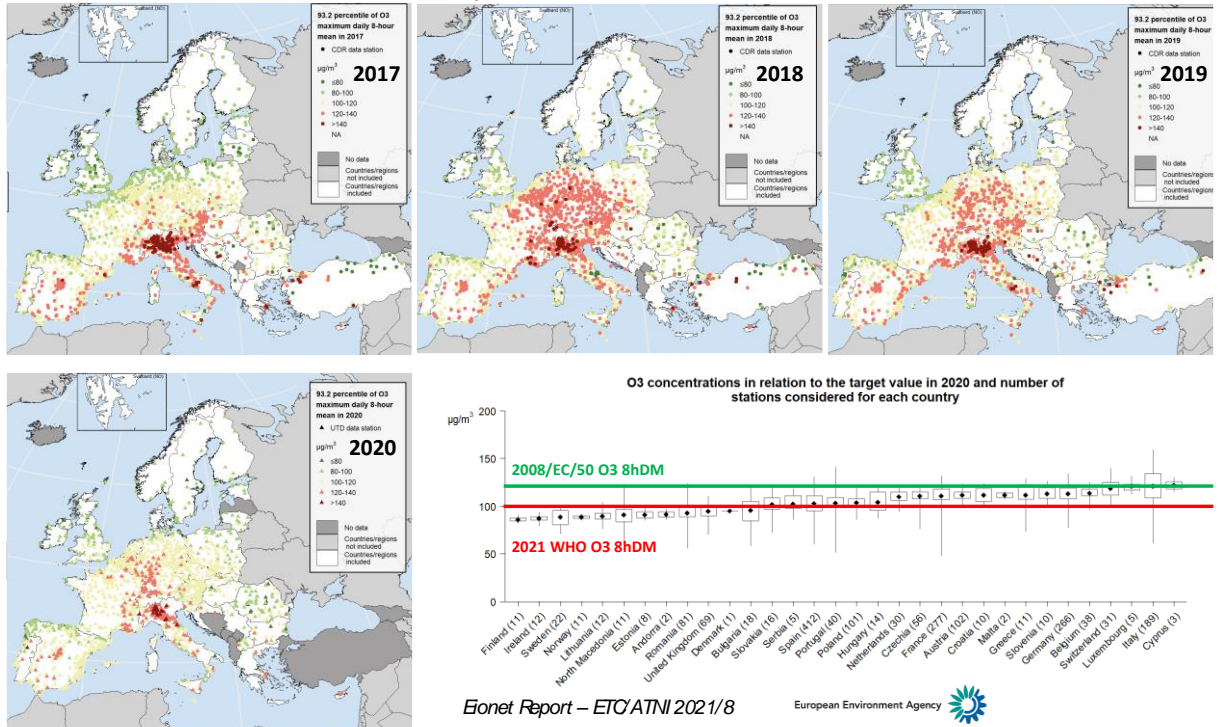
se aplicaron sobre todo entre marzo y mayo de 2020, y varios estudios informaron de aumentos de O₃ en España (por ejemplo, Tobías et al., 2020). Sin embargo, el periodo de interés para el O₃ en España es primavera-verano, cuando los niveles son los más altos y se produce el mayor número de superaciones de los umbrales legales. Aunque en verano de 2020 se habían desactivado los confinamientos a la población, el tráfico urbano todavía era del orden de un -20 a -25% más bajo de lo habitual, y Querol et al. (2021) informaron de niveles de O₃ relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos), y lo atribuyeron a la reducción de las emisiones del tráfico rodado, y probablemente aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris, Figura S4). De hecho, en 2020, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el VG de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O₃, que no se superó el VO de la Directiva (EEA, 2021a, Figura 10), lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O₃ para cumplir con los valores legislados.

En 2021, la situación del O₃ continúa con una marcada mejora respecto a 2015-2019 (Figura 11), de manera que la media del percentil 93.2 de los valores MD8h para las estaciones de fondo urbano alcanzó 111-112, 98 y 96 µg m⁻³ en 2017-2019, 2020 y 2021, en el fondo rural estos mismos niveles fueron 117-118, 98 y 98 µg m⁻³ para el mismo periodo y años. Reducciones igualmente, o incluso más, marcadas se registraron para SOMO35 y las superaciones del umbral de información (Figura 11). La reducción de tráfico urbano en junio-julio 2021 en Barcelona (a modo de ejemplo de ciudades españolas) se mantuvo aún sobre -10% respecto a lo habitual (Figura 11). Esta bajada constante tanto en 2020 y 2021 puede indicar que no se debe solo a la reducción del tráfico rodado (diferente entre 2020 y 2021) sino que otras reducciones de emisiones de precursores reducidas igualmente en 2021 que en 2020 podrían contribuir a esta reducción marcada de O₃. Dado que las emisiones industriales y de generación eléctrica no se vieron tan marcadamente reducidas, podrían deberse a la reducción de emisiones de precursores (como NO_x) del tráfico aéreo y marítimo (especialmente de cruceros, que se redujeron drásticamente en ambos años). Ello ayudaría también a explicar la marcada reducción de O₃ en las mediterráneas peninsulares en 2020 (Figura 10), y 2021 (aún no se han publicado los mapas para 2021 por parte de la Agencia Europea de Medio Ambiente).

También hay que considerar que una posible meteorología favorable haya podido contribuir a reducir los niveles de O₃, sin embargo, como muestra la Figura 11, en 2000-2019, con años probablemente con meteorología similar, estos niveles tan bajos no se alcanzaron nunca.

En cualquier caso, los resultados indican que con la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo de 2021 (no tan drásticas como en 2020) se redujeron muy marcadamente los niveles de O₃ respecto a 2015-2019. Futuros estudios de modelización identificarán los sectores responsables.

O₃, 92.3 percentile 8hDM



www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-8-2021-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2020-using-validated-and-up-to-date-data

Figura 10. Mapas de cumplimiento del valor objetivo de protección a la salud de la Agencia Europea de Medio Ambiente para 2017-2020.

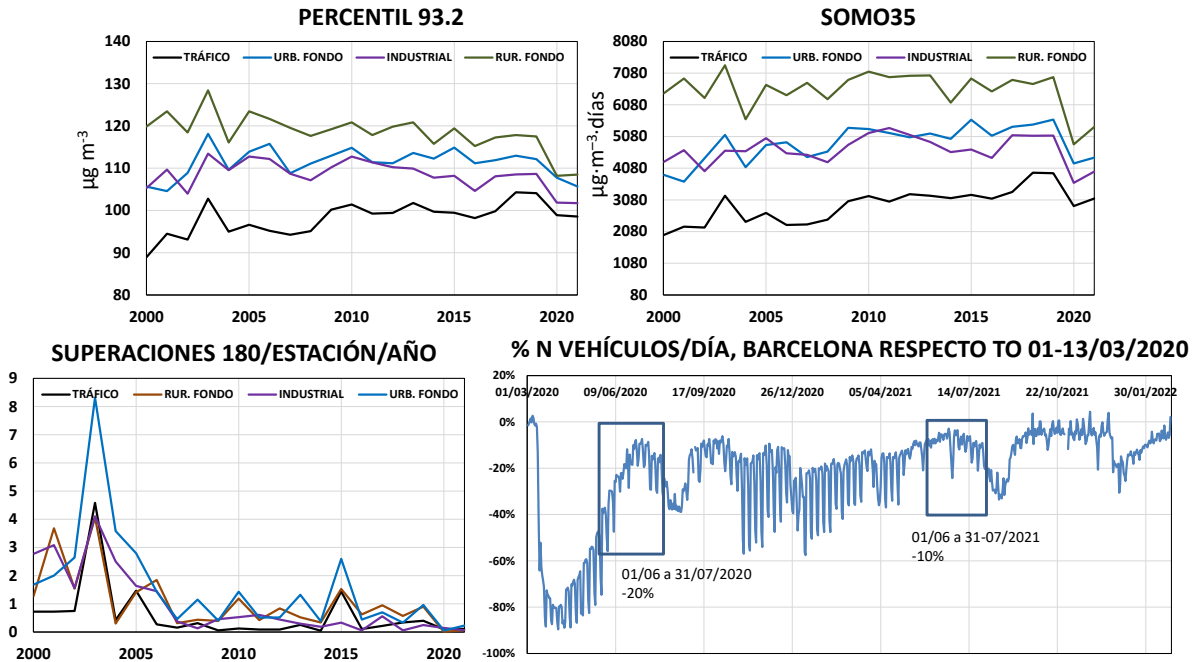


Figura 11. Tendencias de los niveles medios de del percentil 92.3 de los valores MD8h, SOMO35 y superaciones diarias del umbral de información de O₃, para las estaciones de fondo rural, fondo urbano, tráfico e industriales de España para el periodo 2000-2021; y % de reducción de vehículos circulantes en la ciudad de Barcelona respecto a la media 01-13/03/2020.

5. CONCLUSIONES

Este estudio proporciona una evaluación actualizada de la distribución espacial y de las tendencias en España para 8 métricas de ozono troposférico (O₃) relevantes para la exposición humana y de los ecosistemas y para la implementación de políticas de O₃, cubriendo un amplio rango de la distribución de las concentraciones de O₃, junto con los precursores de O₃ relevantes, utilizando observaciones a nivel superficial, imágenes de satélite y datos de inventarios de emisiones.

Los niveles moderados de O₃ se evalúan mediante promedios anuales y estacionales de concentración de O₃ (O3YR y O3AS), los niveles medios y altos de O₃ asociados a la exposición humana, mediante SOMO35 y EU60, la exposición de los ecosistemas, mediante AOT40 (para cultivos y bosques, AOT40veg y AOT40for) y, por último, los niveles pico de O₃, mediante las métricas 4MDA8 e IT90. Los principales precursores de O₃ se evaluaron mediante las concentraciones estacionales de NO y NO₂ en superficie, mediciones de NO₂ de fondo (de columna troposférica) por satélite (OMI-NO2) y también datos anuales de inventarios de emisión nacionales de NO_x, COVs, CO y CH₄.

El análisis principal se basa en las mediciones de O₃ de las 364 estaciones de control de la calidad del aire con monitor de O₃ disponibles en España. A diferencia de muchos estudios anteriores sobre el O₃ que sólo utilizaban estaciones de fondo (rurales y/o sub/urbanas) para evitar los posibles efectos de las emisiones locales, aquí consideramos todos los tipos de estaciones disponibles según el tipo de zona (rural, sub/urbana) y el entorno (tráfico, industrial y de fondo), incrementando el número de estaciones disponibles. Este enfoque aporta nueva información útil que de otro modo no se consideraría, y también incluye estaciones que representan una fracción mayor de la población a la exposición al O₃. A continuación, se resumen los resultados más importantes de este estudio.

5.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O₃ y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O₃

- Los resultados muestran que la variación espacial actual de las métricas de O₃ que se centran en los niveles moderados y altos de O₃, siguen un claro gradiente climático creciente de la costa Cantábrica a la Mediterránea. A medida que las métricas se focalizan en los valores más altos de la distribución de O₃, este gradiente tiende a atenuarse en favor de las regiones con *hotspots* que tienen una formación de O₃ local/regional relevante.
- Los valores más altos de O3YR y O3AS se registran especialmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid además de en zonas cercanas al Mediterráneo y también en estaciones no rurales de Andalucía. Los valores máximos se observan en estaciones situadas en altura.
- En el caso de SOMO35, el 45% de las estaciones españolas superan el nivel crítico y están situadas principalmente en las regiones del centro y sur españolas y zonas sur del Mediterráneo. En este sentido, el 39% de las estaciones urbanas y suburbanas (representativas de zonas pobladas) superan el nivel crítico, y la mayoría de ellas se sitúan en Madrid y alrededores. La evaluación de EU60 muestra que el Objetivo Europeo a Largo Plazo se supera sistemáticamente en España (89% de las estaciones), y el equivalente del Valor Objetivo, en más del 20% de las estaciones, sobre todo en estaciones situadas en/alrededor de Madrid, y en menor medida,

Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y C. Valenciana. Los *hotspots* de EU60 se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones regionales de fondo. Además, se encontraron estaciones urbanas con niveles muy altos de EU60 sólo en el interior del Valle del Guadalquivir (Andalucía) y en/alrededor de Madrid.

- El Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50% y el 93% de las estaciones rurales y suburbanas de fondo, y los valores más altos se registran sobre todo en Andalucía, seguido de Cataluña, C. Valenciana y Madrid. El objetivo para la protección de los bosques (AOT40for) sigue un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente (95% de las estaciones) en todo el país.

- Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de O₃ (4MDA8 e IT90) se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas), norte de Barcelona, y localmente en unas pocas estaciones de la zona industrial de Puertollano, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de O₃ en esta zona.

- Con estos resultados junto con los antecedentes sobre la fenomenología de los episodios de O₃ de estudios anteriores, se propone una clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de O₃ en España en vista a la necesidad de implementación de medidas políticas para su reducción. Esta clasificación separa las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por O₃. De esta manera, R1 comprende las regiones del norte y noroeste que reciben principalmente contribuciones externas de O₃ procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas. R2 incluye algunas zonas del noreste, y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O₃. Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de O₃, es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la C. Valenciana. Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de O₃ agudos.

5.2. Tendencias de O₃ 2008-2019

- La mayoría de las estaciones de este estudio no registran tendencias estadísticamente significativas independientemente de la métrica de O₃ considerada. Sin embargo, se han detectado varias tendencias en múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3. A medida que se consideran métricas de O₃ que se focalizan en las partes más altas de la distribución de O₃ (desde O3YR-O3AS hasta 4MDA8-IT90), el número de tendencias detectadas tiende a disminuir y, además, la proporción de tendencias decrecientes aumenta con respecto a las crecientes; lo cual produce un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O₃.

- Los resultados evidencian tendencias de O₃ diferenciadas para las principales regiones R3, siendo la cuenca de Madrid (mayor ciudad española) la zona que registra la mayor parte de las tendencias crecientes de O₃ para todas las métricas y en muchos casos con las mayores tasas de incremento. Por el contrario, en la zona del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (segunda en importancia a nivel nacional) los niveles de O₃ no registran en general tendencias, aparte del leve aumento en la ciudad de las métricas de O₃ en las concentraciones moderadas de O₃ (O3YR, O3AS), probablemente debido a la reducción de titración debido a los fuertes descensos de NO. La C. Valenciana (Valencia es la tercera ciudad más grande) registró un patrón

de variación mixto, en el que O3YR y O3AS aumentaron en general, SOMO35 y EU60 aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y 4MDA8 disminuyó en el interior y aumentó en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad del país que registró tendencias decrecientes generalizadas en todas las métricas de O₃ a lo largo de 2008-2019.

- Estas tendencias diferenciadas de O₃ en las regiones R3 se atribuyen a las diferencias en los descensos de NOx en entornos generalmente con regímenes COV-limitados típicos de las zonas urbanas, (donde disminuciones de NOx, pueden conllevar aumentos de O₃). Los descensos de los niveles de OMI-NO2 fueron pronunciados en Madrid, donde las contribuciones del tráfico rodado a las emisiones de NOx son significativamente más relevantes que en Barcelona y Valencia, donde el transporte marítimo, la generación de energía y las emisiones industriales tienen una mayor contribución. Según los inventarios, el descenso de las emisiones del tráfico rodado fue mucho más intenso que el de los demás sectores, y también los descensos de NOx fueron mayores en Madrid, lo cual podría en parte explicar el mayor aumento de O₃ en esta zona. Las tendencias decrecientes de O₃ en Sevilla son probablemente el resultado de una tendencia decreciente de NOx en un régimen de formación de O₃ NOx-limitado (circunstancia única en España en una ciudad grande), causado por las constantes contribuciones de COVs del área petroquímica de Huelva, situada a barlovento. Además, las diferencias en las emisiones de VOCs, NOx, CO y CH₄ de la agricultura y la gestión de residuos (difíciles de contabilizar) entre estas regiones podrían haber contribuido a impulsar tendencias de O₃ diferentes.

- De acuerdo con los resultados anteriores, resulta evidente que deberían llevarse a cabo estudios de modelización especialmente en las regiones R3-R4 (pero también en R1 y R2), para identificar medidas políticas eficaces para reducir los niveles de O₃. El marco de modelización debería ser capaz de reproducir la formación regional/local de O₃ utilizando una modelización de alta resolución e inventarios de emisiones, y tener en cuenta las contribuciones regionales, transfronterizas, hemisféricas y estratosféricas del O₃.

5.3. Tendencias de O₃ 2020-2021 comparadas con 2008-2019

- Aunque en verano de 2020 se habían desactivado los confinamientos a la población asociados a CVOVID19, el tráfico urbano todavía era del orden de un -20 a -25% más bajo de lo habitual. En ese periodo los niveles de O₃ relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos) probablemente debido a la reducción de las emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris). De hecho, en 2020, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el VG de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O₃, que no se superó el VO de la Directiva, lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O₃ para cumplir con los valores legislados.

- En 2021, la situación del O₃ continuó con una marcada mejora respecto a 2015-2019, de manera que la media del percentil 93.2 de los valores MD8h para las estaciones de fondo urbano alcanzó 111-112, 98 y 96 µg m⁻³ en 2017-2019, 2020 y 2021, en el fondo rural estos mismos niveles fueron 117-118, 98 y 98 µg m⁻³ para el mismo periodo y años. Reducciones igualmente, o incluso más, marcadas se registraron para SOMO35 y las superaciones del umbral de información. La reducción de tráfico urbano en junio-julio 2021 en Barcelona (a modo de ejemplo de ciudades españolas) se mantuvo aún sobre -10% respecto a lo habitual. Esta bajada

constante tanto en 2020 y 2021 puede indicar que no se debe solo a la reducción del tráfico rodado (diferente entre 2020 y 2021) sino que otras reducciones de emisiones de precursores reducidas igualmente en 2021 que en 2020 podrían contribuir a esta reducción marcada de O₃. Dado que las emisiones industriales y de generación eléctrica no se vieron tan marcadamente reducidas, podrían deberse a la reducción de emisiones de precursores (como NO_x) del tráfico aéreo y marítimo (especialmente de cruceros, que se redujeron drásticamente en ambos años). Ello ayudaría también a explicar la marcada reducción de O₃ en las mediterráneas peninsulares en 2020 y 2021. También hay que considerar que una posible meteorología favorable haya podido contribuir a reducir los niveles de O₃, sin embargo, en 2000-2019, con años probablemente con meteorología similar, estos niveles tan bajos no se alcanzaron nunca.

- Los resultados indican que con la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo de 2021 (no tan drásticas como en 2020) se redujeron muy marcadamente los niveles de O₃ respecto a 2015-2019. Futuros estudios de modelización identificarán los sectores responsables.

5.4. Mediciones en superficie de O₃ troposférico

- La clasificación de las estaciones que se utiliza normalmente para los contaminantes primarios puede no ser apropiada para la evaluación de O₃, ya que, por ejemplo, en las estaciones de tráfico urbano a sotavento de los penachos de contaminación urbana de Madrid se registran concentraciones de O₃ muy elevadas, no por el entorno de tráfico, sino por el O₃ del “final de cola del penacho” o *end-of-the-tail-of-the-plume*, (Millán et al. 2000).

- Varias estaciones clasificadas como de fondo regional (algunas pertenecientes a la red EMEP) que registran tendencias no son necesariamente representativas de los niveles de fondo regional, porque las tendencias en estos casos están causadas por las de las masas de aire contaminado transportadas regionalmente a la cuenca atmosférica hacia estas estaciones.

- En Barcelona, un mayor número de tendencias decrecientes y las mayores intensidades de disminución del NO₂ a nivel superficial en comparación con Madrid, pero el comportamiento opuesto en la variación de OMI-NO₂, indican que estas estaciones están muy influenciadas por el tráfico local y probablemente no son las más apropiadas para monitorizar el NO₂ relevante para el O₃.

- Algunas estaciones en España, deberían actualizar su clasificación ya que las fuentes de emisión cercanas que las definían, han cambiado o desaparecido, como por ejemplo algunas estaciones del noreste como Morella, Coratxar o La Cerollera, que registran concentraciones de O₃ muy elevadas, y están clasificadas como rurales industriales debido a una importante central térmica cercana (Andorra) que ya no está en operación.

Este trabajo representa un paso hacia la mejor comprensión de la relación entre las métricas de O₃ para la protección de la salud humana y vegetación y los cambios en la distribución de las concentraciones de O₃ en España, útil para identificar métodos efectivos para reducir los impactos nocivos del O₃ y para evaluar la efectividad de las medidas de mitigación implementadas.

6. REFERENCIAS

Abdi, A. M., Boke-Olén, N., Jin, H., Eklundh, L., Tagesson, T., Lehsten, V., & Ardö, J.: First assessment of the plant phenology index (PPI) for estimating gross primary productivity in African semi-arid ecosystems. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 78, 249-260., 2019.

AEMET: Mapas climáticos de España (1981-2010) Y ETo (1996-2016). Ministerio para la transición Ecológica y el Reto Demográfico. Agencia estatal de Meteorología (State Meteorological Agency) <https://doi.org/10.31978/014-18-004-2>, 2018.

Batista e Silva F., Dijkstra L., Poelman H.: The JRC-GEOSTAT 2018 population grid. JRC Technical Report. Forthcoming, 2021.

Byers, L., Friedrich, J., Hennig, R., et al. A Global Database of Power Plants. Washington, DC: World Resources Institute. <https://www.wri.org/research/global-database-power-plants>. Último acceso: 5 Abril 2022., 2021.

Carslaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.

Castellanos, P., Boersma, K. Reductions in nitrogen oxides over Europe driven by environmental policy and economic recession. *Sci Rep* 2, 265, 2012. <https://doi.org/10.1038/srep00265>, 2012.

Cerrato-Alvarez, M., Núñez-Corchero, M., Miró-Rodríguez, C. et al. Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain. *Air Qual Atmos Health* 13, 97–108, <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00774-w>, 2020.

Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordonez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.M. : Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4311–4326, 2007.

Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Bessagnet, B., D'Angiola, A., D'Isidoro, M., Gauss, M., Meleux, F., Memmesheimer, M., Mieville, A., Rouil, L., Russo, F., Solberg, S., Stordal, F., and Tampieri, F.: Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11657–11678, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11657-2011>, 2011.

Colette, A., Aas, W., Banin, L., Braban, C.F., Ferm, M., et al.: 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). EMEP: TFMM/CCC/MSCE/MSCE Trend Report (01/2016), 2016.

Cuevas, C., Notario, A., Adame, J. et al.: Evolution of NO₂ levels in Spain from 1996 to 2012. *Sci Rep* 4, 5887. <https://doi.org/10.1038/srep05887>, 2014

Diéguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009.

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.

EC. Directive 2008/50/EC, Of The European Parliament And Of The Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, último acceso: 5 Abril 2022, 2008

EEA: Assessment of ground-level ozone in EEA member countries, with a focus on long-term trends. EEA Technical Report No 07/2009, (ISSN 1725-2237), 2009.

EEA: European Union Emission Inventory Report 1990-2017 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). EEA Report No 08/2019, Copenhagen, p. 148pp, 1977-8449, 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 2021: Status report of air quality in Europe for year 2020. Eionet Report – ETC/ATNI 2021/8, 2021a

EEA: National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-convention-on-long-range-transboundary-air-pollution-lrtap-convention-15>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021b.

EEA: EEA greenhouse gases - data viewer. Data viewer on greenhouse gas emissions and removals, sent by countries to UNFCCC and the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism (EU Member States). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021c.

Ellingsen, K., Gauss, M., Van Dingenen, R., Dentener, F.J., Emberson, L., Fiore, A.M., Schultz, M.G., Stevenson, D.S., et al.: Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8, 2163–2223, 2008.

ESA: Satellites detect large methane emissions from Madrid landfills. ESA Applications. Observing the Earth. https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Satellites_detect_large_methane_emissions_from_Madrid_landfills., Último acceso: 5 Abril 2022, 2021

Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; J. del Valle; E. Mantilla. Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmospheric Environment*. 99, pp. 322 - 332. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.061>, 2014.

Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; O. Tapia; J. del Valle; A. Alastuey; T. Moreno; J. Anzano; X. Querol.: Assessment of the variability of atmospheric pollution in National Parks of mainland

Spain. *Atmospheric Environment*. 132, pp. 332 - 344. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.006>, 2016.

Escudero, M., Segers, A., Kranenburg, R., Querol, X., Alastuey, A., Borge, R., de la Paz, D., Gangoiti, G., and Schaap, M.: Analysis of summer O₃ in the Madrid air basin with the LOTOS-EUROS chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14211–14232, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14211-2019>, 2019.

EUROSTAT: Land cover and land use, landscape (LUCAS). Eurostat, the statistical office of the European Union. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Land_cover_statistics#Land_cover_in_the_EU_Member_States, último acceso: 5 Abril 2022, 2018.

Fleming, Z.L., Doherty, R.M., von Schneidmesser, 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. and Feng, Z.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elem Sci Anth* 6(1): 12. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.273>, 2018.

Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J. K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I. S. A., Laj, P., Maione, M., Monks, P. S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryneck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R. et al.: Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions, *Atmos. Environ.*, 43, 5193–5267, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>, 2009.

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, *Atmospheric Environment*, 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., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.: Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmospheric Environment* 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., Valdenebro, V., García, J.A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1469–1484, 2006

GBD: Global Burden of Disease Study 2016 Cause-Specific Mortality 1980–2016, Seattle, United States: Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME), 2016

Guevara, M., Pay, M.T., Martínez, F., Soret, A., Denier van der Gon, H., Baldasano, J.M.: Inter-comparison between HERMESv2.0 and TNO-MACC-II emission data using the CALIOPE air quality system (Spain)., *Atmospheric environment*, 98: 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.067>, 2014.

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 O₃ during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir valley, Southern Spain. *Science of The Total Environment*. 777. 144579. 10.1016/j.scitotenv.2020.144579., 2021

INE. Statistics about Territories. Instituto Nacional de Estadística (National Statistics Institute) <https://www.ine.es/dynInfo/Infografia/Territoriales/en/index.html>. Último acceso: 5 Abril 2022, 2022

IPCC: AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel of Climate Change, United Nations, Full Report. 3946 pp, https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2021.

Jacob, D., Winner, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63, 2009.

Krotkov, N. and Veefkind, P.: OMI/Aura Nitrogen Dioxide (NO₂) Total and Tropospheric Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC), <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2017>, 2016.

Lamsal, L. N., Krotkov, N. A., Vasilkov, A., Marchenko, S., Qin, W., Yang, E.-S., Fasnacht, Z., Joiner, J., Choi, S., Haffner, D., Swartz, W. H., Fisher, B., and Bucsela, E.: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Aura nitrogen dioxide standard product version 4.0 with improved surface and cloud treatments, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 455–479, <https://doi.org/10.5194/amt-14-455-2021>, 2021.

Logan, J. A.: Tropospheric ozone – seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 10463– 10482, 1985.

Lefohn, A.S., Malley, C.S., Simon, H., Wells, B., Xu, X., et al. 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. DOI: <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., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elem Sci Anth* 6: 28. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.279>, 2018.

Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., and 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, 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. *Atmospheric Environment* 254, 22, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021.

McLinden, C. A., Olsen, S. C., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J., and Sundet, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000.

Millán M.M.: El ozono troposférico en el sur de Europa: aspectos dinámicos documentados en proyectos europeos, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009 (annex), 156 pp., 2009.

Millán, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518, 206–224, 2014.

Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., and Kallos G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823, 1997.

Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiti G., and Navazo M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487-508, 2000.

Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmospheric 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.*, 518B, 206–224, 2014.

Mills, G., Pleijel, H., Malley, C., 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., Helmig, D., Lewis, A.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Science of the Anthropocene*, 6, 47, <https://doi.org/10.1525/elementa.302>, 2018

MITERD: ESTADÍSTICA DE CALIDAD DEL AIRE - (Ficha 23041 del IOE) Informe Metodológico Estandarizado. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/ims_7104_ca_v1_tcm30-502328.pdf, último acceso 5 Abril 2022., 2019

MITMA: Áreas Urbanas en España, 2019. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agencia Urbana, DG de Vivienda y Suelo. NIPO: 796-20-112-X. <https://www.mitma.gob.es/portal-del-suelo-y-politicas-urbanas/atlas-estadistico-de-las-areas-urbanas>, último acceso: 5 Abril 2022 2020

Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973, 2015.

Monteiro, A., Strunk, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Miranda, A. I., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., Souto, J., Casares, J., Friese, E., & Elbern, H. Investigating a high ozone episode in

a rural mountain site. *Environmental Pollution*, 162, 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.008>, 2012

Nunes, R. A. O., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Calderay-Cayetano, F., Durán-Grados, V., Moreno-Gutiérrez, J., Jalkanen, J.-P., Hannuniemi, H., and Sousa, S. I. V.: Shipping emissions in the Iberian Peninsula and the impacts on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9473–9489, <https://doi.org/10.5194/acp-20-9473-2020>, 2020

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., Faloon, 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, *Journal of Geophysical Research*, 106, 32749–32766, 2001.

OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2012.

Paoletti, E. and Manning, W.J.: Toward a biologically significant and usable standard for ozone that will also protect plants. *Environ. Pollut.* 150, 85-95, 2007.

Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., and Manning, W. J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environ. Pollut.*, 192, 295–299, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.040>, 2014.

Plaza, J., Pujadas, M., and Artíñano, B. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume, *JAPCA J. Air Waste Ma.*, 47, 766–774, 1997.

Puertos del Estado: Annual Statistical Report of the state-owned port System. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. <https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/RestoEstad%C3%ADsticas/anuarioestadisticos/Paginas/2020.aspx>. Último acceso: 5 Abril 2022., 2021

Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Perez, N., Minguillon, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., Pallares, M., Reina, F., 2001–2012 trends on air quality in Spain *Sci. Total Environ.*, 490, pp. 957-969, 2014

Querol X., Alastuey A., Orío 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, *Science of the Total Environment*, 572, 379-389, 2016.

Querol X., Gangoiti G., Mantilla E., Alastuey A., Minguillón M. C., Amato F., Reche C., Viana M., Moreno T., Karanasiou A., Rivas I., Pérez N., Ripoll A., Brines M., Ealo M., Pandolfi M., Lee H.-K., Eun H.-R., Park Y.-H., Escudero M., Beddows D., Harrison R.M., Bertrand A., Marchand N., Lyasota A., Codina B., Olid M., Udina M., Jiménez-Esteve B., Soler M. R., Alonso L., Millán M., Ahn, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2817-2838, 2017.

Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Perez, N., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y., Mantilla, E., Escudero, M., Titos, G., Alonso, L., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Moreta, J. R., Revuelta, M. A., Salvador, P., Artíñano, B., García dos Santos, S., Anguas, M., Notario, A., Saiz-Lopez, A., Harrison, R. M., Millán, M., and Ahn, K.-H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 6511–6533, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>, 2018

Querol, X.; Massagué, J.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Gangoiti, G.; Mantilla, E.; Diéguez, J.J.; Escudero, M.; Monfort, E.; PérezGarcía-Pando, C.; et al. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Sci. Total Environ.* 2021, 779,146380

R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, último acceso: 5 abril 2022., 2021

REE. The Spanish Electricity System Report. Red Eléctrica de España. Publications. <https://www.ree.es/en/datos/publications/annual-system-report>, Último acceso: 5 Abril 2022., 2021

Reche C.; T. Moreno; F. Amato; M. Pandolfi; J. Pérez; D. de la Paz; E. Diaz; F.J. Gómez-Moreno; M. Pujadas; B. Artíñano; F. Reina; A. Orió; M. Pallarés; M. Escudero; O. Tapia; E. Crespo; R. Vargas; A. Alastuey; X. Querol.: Spatio-temporal patterns of high summer ozone events in the Madrid Basin, Central Spain. *Atmospheric Environment*. **185**, pp. 207 - 220. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018302991>, 2018

Saavedra, S. Rodríguez, A., Taboada, J. J., Souto, J. A., Souto, J. A., Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Science of the Total Environment*, 97-110, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.014>, 2012

Saiz-Lopez, A. Adame, J.A., Notario, A., Poblete, J., Bolívar, J.P., Albaladejo, J., Year-Round Observations of NO, NO₂, O₃, SO₂, and Toluene Measured with a DOAS System in the Industrial Area of Puertollano, Spain. *Water Air Soil Pollut* (2009) 200:277–288. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9912-8>, 2009

Saiz-Lopez, A. et al. : Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. *Sci. Rep.* **7**, 45956; doi: 10.1038/srep45956, 2017

Schultz, M.G., Schroeder, S., Lyapina, O., Cooper, O.S., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elem Sci Anth* **5**: 58, 26, 2017.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 13161–13179, <https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011>, 2011.

Sen, P. K.: Estimates of regression coefficient based on Kendall's tau, *Journal of the American Statistical Association* **63**(324), 1968.

Sicard, P., De Marco, A., Troussier, F., Renou, C., Vas, N., Paoletti, E.: Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, *Atmospheric Environment*, 79, 705-715, 2013.

Sicard P, Serra R, Rossello P: Spatio-temporal trends of sur-face ozone concentrations and metrics in France. *Environ Res* 2016,149:122–144. DOI: [10.1016/j.envres.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.014), 2016.

Sicard P, Paoletti E, Agathokleous E, Araminien_e V, Proietti C,et al.:Ozone weekend effect in cities: deep insights for urbanair pollution control. *Environ Res*,191:110193, 2020.

Sicard. Ground-level ozone over time: An observation-based global overview. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 19, 2021, 100226, ISSN 2468-5844, <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.100226>, 2021.

Sillman, S., and He, D.: Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators,*J. Geophys.Res.*,107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123, 2002

Sillman, S., Vautard, R., Menut, L., and Kley, D.: O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 8563, doi:[10.1029/2002JD001561](https://doi.org/10.1029/2002JD001561), 2003.

Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J., Frank, N.: Ozone Trends Across the United States over a Period of Decreasing NO_x and VOC Emissions. *Environ. Sci. Technol* 49: 186–195. DOI: <https://doi.org/10.1021/es504514z>, 2015

Sokhi, R.S., Singh, V., Querol, X. et al.: A global observational analysis to understand changes in air quality during exceptionally low anthropogenic emission conditions. *Environment International*, 157, 106818, [10.1016/j.envint.2021.106818](https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106818), 2021

Solberg, S., Bergström, R., Langner, J., Laurila, T., Lindskog, A.: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the1990s. *Atmos. Environ.* 39, 179–192, 2005

Soret, A., Guevara, M., Baldasano, J.M.: The potential impacts of electric vehicles on air quality in the urban areas of Barcelona and Madrid (Spain), *Atmospheric Environment*, 99: 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.048>, 2014

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. et al.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006.

Tapia O., Escudero, M., Lozano, A., Anzano, J., Mantilla, E.: New classification scheme for ozone monitoring stations based on frequency distribution of hourly data. *Science of The Total Environment*. 544, pp. 1 - 9. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.081>, 2016.

Theil, H.: A rank invariant method of linear and polynomial regression analysis, i, ii, iii, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Wetenschappen, Series A - Mathematical Sciences* 53, 386-392, 521-525, 1397-1412, 1950.

Tu, Q., Hase, F., Schneider, M., García, O., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Frey, M., Khosrawi, F., Lorente, A., Alberti, C., Bustos, J. J., Butz, A., Carreño, V., Cuevas, E., Curcoll, R., Diekmann, C. J., Dubravica, D., Ertl, B., Estruch, C., León-Luis, S. F., Marrero, C., Morgui, J.-A., Ramos, R., Scharun, C., Schneider, C., Sepúlveda, E., Toledano, C., and Torres, C.: Quantification of CH₄ emissions from waste disposal sites near the city of Madrid using ground- and space-based observations of COCCON, TROPOMI and IASI, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 295–317, <https://doi.org/10.5194/acp-22-295-2022>, 2022.

UNECE, United Nations Economic Commission for Europe. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Mapping Critical Levels for Vegetation. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Bangor, UK, 2010.

Van Dingenen, R., Crippa, M., Maenhout, G., Guizzardi, D., Dentener, F.: Global trends of methane emissions and their impacts on ozone concentrations, EUR 29394 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-96550-0, doi:10.2760/820175, 2018.

Van Geffen, J., Eskes, H.J., Boersma, K.F., Maasackers, J.D., Veeffkind, J.P.: TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO₂ data products. Royal Netherlands Meteorological Institute, #S5P-KNMI-L2-0005-RP, Issue 1.4.0, 6 February 2019, 2019.

Veeffkind, 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.

Wilson R.C., Fleming Z.L., Monks P.S., Clain G., Henne S., et al.: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005. *Atmos Chem Phys*, 12:437–454, 2012.

Wolff, G.T, Kahlbaum, D.F., Heuss, J.M.: The vanishing ozone weekday/weekend effect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63:3, 292-299, DOI: [10.1080/10962247.2012.749312](https://doi.org/10.1080/10962247.2012.749312), 2013.

Yan Y, Lin J, Pozzer A, Kong S, Lelieveld J: Trend reversal from high-to-low and from rural-to-urban ozone concentrations over Europe. *Atmos Environ*. 213:25–36, 2019.

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., et al.: Preindustrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063 – 2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013.

Wang, P., Chen, Y., Jianlin, Hu., Hongliang, Z, Ying, Q.: Attribution of Tropospheric Ozone to NO_x and VOC Emissions: Considering Ozone Formation in the Transition Regime. *Environmental Science & Technology* 2019 53 (3), 1404-1412 DOI: 10.1021/acs.est.8b05981, 2019

WHO: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477>, último acceso: 5 Abril 2022, 2006.

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, último acceso: 5 Abril 2022, 2013a.

WHO Regional Office for Europe: Health Risks of Air Pollution in Europe—HRAPIE Project: Recommendations for Concentration-Response Functions for Cost-Benefit Analysis of Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Copenhagen, 65 pp., available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/234026/e96933.pdf?ua=1 (último acceso: 5 Abril 2022), 2013b.

WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, último acceso: 5 Abril 2022.

7. MATERIAL SUPLEMENTARIO

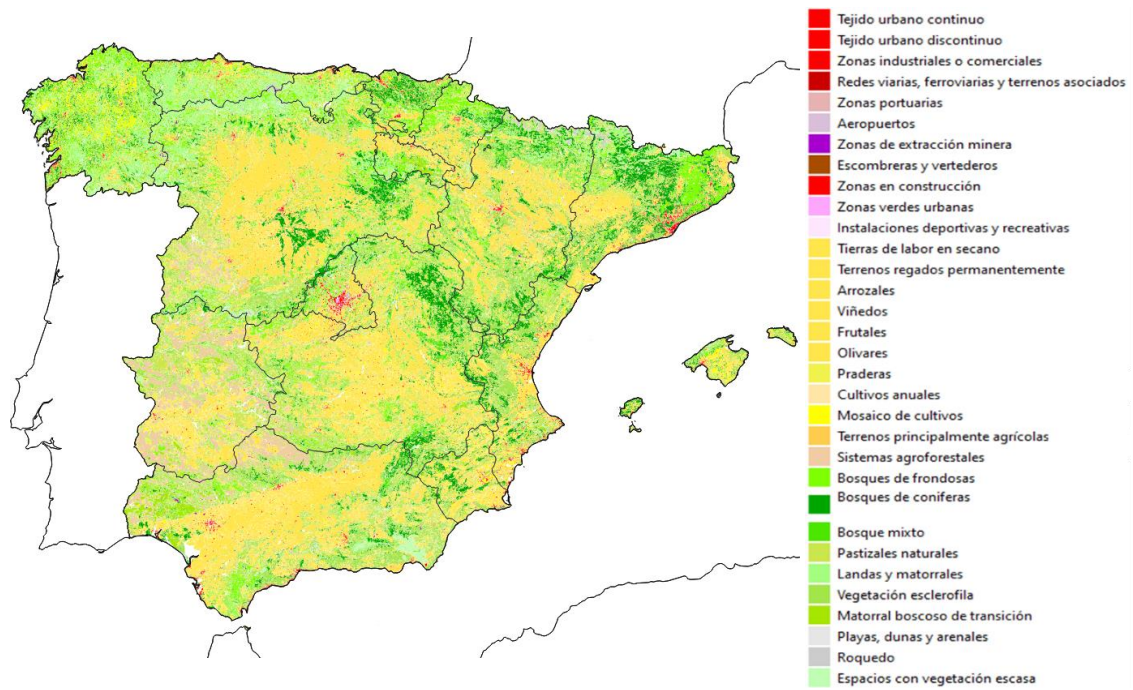


Figure. S1. Usos y cobertura de suelo (EUROSTAT, 2018)

Tabla S1. Principales características de las estaciones seleccionados. En la columna denominada "regiones", utilizamos las siguientes siglas para cada una de las comunidades autónomas españolas AND: Andalucía, ARAG: Aragón, AST: Asturias, BAL: Islas Baleares, C.VAL: Comunidad Valenciana, CANT: Cantabria. CAT: Cataluña, CLM: Castilla-La Mancha, CyL: Castilla y León, EXT: Extremadura, GAL: Galicia, MAD: Madrid, MUR: Murcia, NAV: Navarra, P.VAS: País Vasco, RIO: La Rioja. Las últimas cuatro columnas muestran el número de años válidos (disponibilidad $\geq 75\%$) para O_3 , NO, NO_2 . Cuando el número de años es ≥ 10 , se han utilizado los datos de esa estación y contaminante en particular para evaluar las tendencias (2008-2019) y las medias actuales (2015-2019). Cuando el número de años es < 10 , los datos de esa estación y contaminante en particular se han utilizado sólo para evaluar los promedios actuales.

PLAZA DEL CARMEN	ES1422A	MAD	MADRID	UB	-3.70333	40.41917	657	12	10	10
RETIRO	ES1939A	MAD	MADRID	UB	-3.68556	40.40972	672	10	10	10
RIVAS-VACIAMADRID	ES1807A	MAD	MADRID	SB	-3.5429	40.3597	610	12	12	12
SAN MARTIN DE VALDEIGLESIAS	ES1808A	MAD	MADRID	RB	-4.3981	40.3677	707	12	12	12
TORREJON DE ARDOZ	ES1752A	MAD	MADRID	SB	-3.4776	40.4495	581	12	12	12
TRES OLIVOS	ES1947A	MAD	MADRID	UB	-3.68972	40.50056	715	10	10	10
VALDEMORO	ES1809A	MAD	MADRID	SB	-3.68027	40.18524	610	12	12	12
VILLA DEL PRADO	ES1810A	MAD	MADRID	RBREM	-4.2752	40.2479	469	12	12	12
VILLAREJO DE SALVANES	ES1811A	MAD	MADRID	ST	-3.2766	40.1672	761	12	12	12
VILLAVERDE	ES0125A	MAD	MADRID	UB	-3.705	40.34694	593	9	9	9
ALCANTARILLA	ES1627A	MUR	MURCIA	SI	-1.23083	37.97556	80	12	12	12
ALUMBRES	ES0651A	MUR	MURCIA	SI	-0.9133	37.6033	60	12	10	10
CARAVACA	ES1882A	MUR	MURCIA	RB	-1.86861	38.11472	1	12	12	12
MOMPEAN	ES1921A	MUR	MURCIA	UB	-0.97528	37.60306	10	9	8	8
SAN BASILIO	ES1633A	MUR	MURCIA	ST	-1.14472	37.99361	40	12	12	12
ALSASUA	ES1749A	NAV	NAVARRA	SB	-2.1731	42.8981	530	8	7	7
FUNES	ES1662A	NAV	NAVARRA	RI	-1.8083	42.3083	460	12	12	12
ITURRAMA	ES1472A	NAV	NAVARRA	UB	-1.65139	42.80722	449	12	12	12
PLAZA DE LA CRUZ	ES1740A	NAV	NAVARRA	UT	-1.64	42.81222	455	12	11	11
ROTXAPEA	ES1747A	NAV	NAVARRA	UB	-1.64944	42.82694	418	11	12	12
SANGUESA	ES1755A	NAV	NAVARRA	SI	-1.2825	42.58056	397	9	12	12
TUDELA	ES1661A	NAV	NAVARRA	RI	-1.6269	42.0747	383	12	12	12
AGURAIN	ES1544A	P.VAS	ÁLAVA	SB	-2.3937	42.849	594	12	11	11
EL CIEGO	ES1672A	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.61944	42.51833	480	12	12	12
LLODIO	ES1489A	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.96337	43.14407	122	12	12	12
VALDEREJO	ES1489A	P.VAS	ÁLAVA	RBREM	-3.2317	42.8752	911	12	12	12
AVENIDA TOLOSA	ES1697A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UT	-2.0109	43.3094	3	11	11	11
AZPEITIA	ES1501A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UT	-2.2682	43.1804	110	12	12	12
PAGOETA	ES1599A	P.VAS	GUIPÚZCOA	RB	-2.155	43.25056	225	10	12	12
PUYO	ES1696A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UB	-1.98444	43.30278	88	9	11	11
CASTREJANA	ES2058A	P.VAS	VIZCAYA	SI	-2.97344	43.25811	175	5	0	0
DURANGO	ES1490A	P.VAS	VIZCAYA	UI	-2.63794	43.16832	113	11	11	11
MUNDAKA	ES1491A	P.VAS	VIZCAYA	RB	-2.70318	43.40592	116	10	10	10
MUSKIZ	ES0587A	P.VAS	VIZCAYA	SI	-3.11272	43.32074	30	12	10	10
PARQUE EUROPA	ES1713A	P.VAS	VIZCAYA	UB	-2.9023	43.2549	76	12	11	11
ZALLA	ES1598A	P.VAS	VIZCAYA	UB	-3.1344	43.21291	62	12	12	12
ALFARO	ES1649A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-1.744	42.176	350	12	12	12
ARRÚBAL	ES1779A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.239	42.44	336	12	12	12
GALILEA	ES1746A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.232	42.341	570	12	12	12
LA CIGÜEÑA	ES1602A	RIO	RIOJA (LA)	UB	-2.428	42.464	385	12	12	12
PRADEJÓN	ES1753A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.059	42.34	380	12	12	12

Tabla S2. De izquierda a derecha: Métrica, número de estaciones con datos válidos utilizados para las evaluaciones de la estimación del día presente y de las tendencias (estas cantidades son variables y dependen de las limitaciones de la calidad de los datos descritas en la sección de metodología), porcentaje de estaciones con tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) con respecto al número total de estaciones, número absoluto de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes, porcentaje de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes, y porcentaje de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes con respecto a las estaciones que tienen tendencias con significancia estadística

Métrica	Niveles actuales (2015-2019) (número de estaciones)	Tendencias (2008-2019) (número de estaciones)	% estaciones con tendencia	número estaciones con tendencia		% estaciones con tendencias		% de tipo de tendencias (en las estaciones que registran tendencias)	
				↑	↓	↑	↓	↑	↓
O3YR	364	304	18%	47	9	15%	3%	84%	16%
O3AS	364	311	16%	36	14	12%	5%	72%	28%
SOMO35	364	303	17%	31	20	10%	7%	61%	39%
EU60	364	303	13%	17	23	6%	8%	43%	58%
4MDA8	363	300	11%	12	22	4%	7%	35%	65%
IT90	364	304	0.33%	1	0	0%	0%	100%	0%
AOT40 veg.	133	112	12%	8	5	7%	4%	62%	38%
AOT40 for.	133	113	14%	8	8	7%	7%	50%	50%
NOAS	317	242	40%	9	87	4%	36%	9%	91%
NO2AS	317	247	40%	1	99	0%	40%	1%	99%

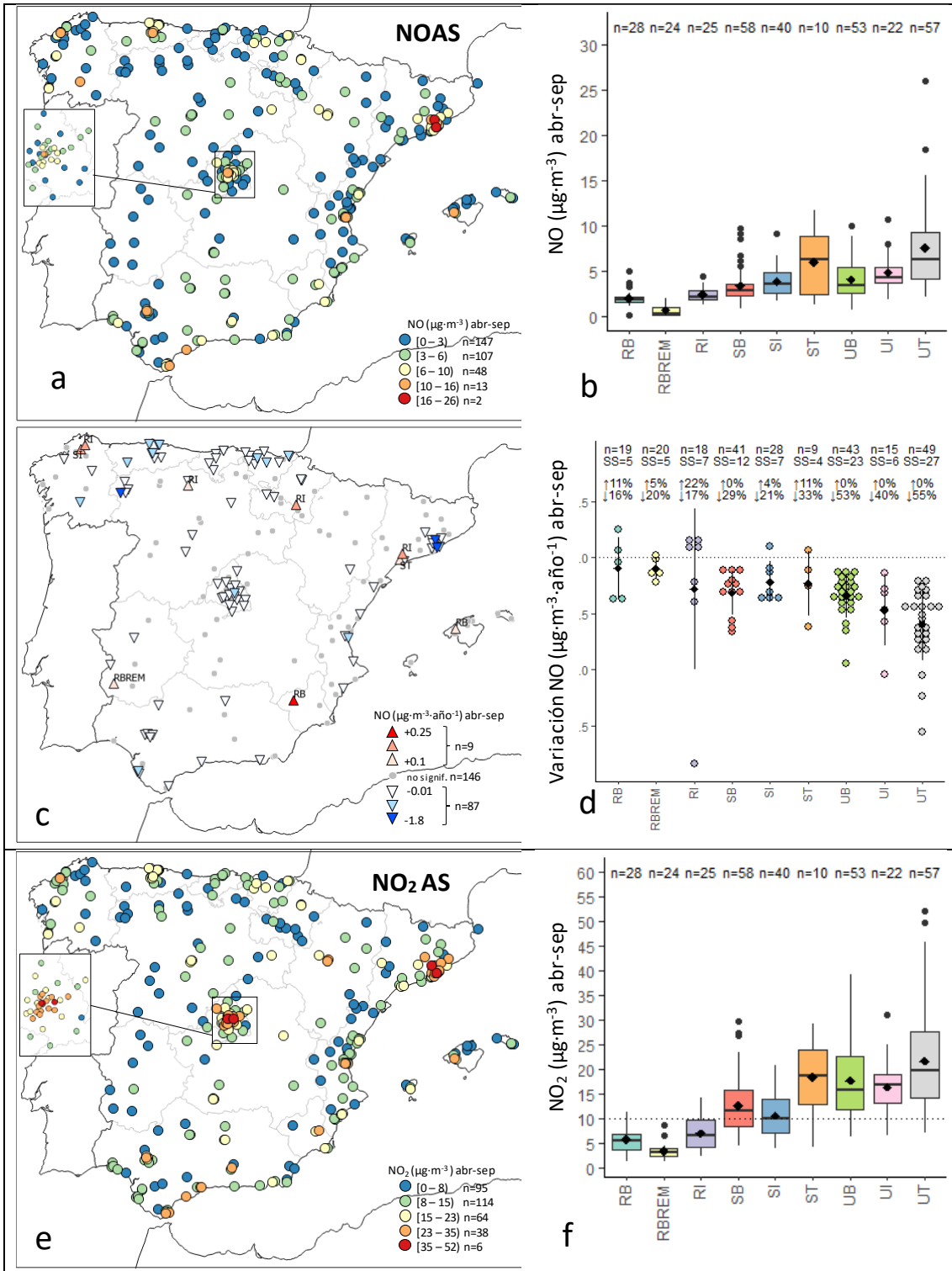
Tabla S3. Número de estaciones por tipo. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Tendencias (2008-2019)

Métrica	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	34	23	25	54	38	10	48	19	53
O3AS	35	23	24	55	40	10	48	22	54
SOMO35	34	23	25	54	37	10	48	19	53
EU60	34	23	25	54	37	10	48	19	53
4MDA8	33	23	24	53	37	10	46	21	53
IT90	34	23	25	54	38	10	48	19	53
AOT40veg	34	23	-	55	-	-	-	-	-
AOT40for	35	23	-	55	-	-	-	-	-
NOAS	19	20	18	41	28	9	43	15	49
NO2AS	19	20	18	42	29	9	44	16	50

Niveles actuales (2015-2019)

Metric	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	44	24	32	65	48	10	54	26	61
O3AS	44	24	32	65	48	10	54	26	61
SOMO35	44	24	32	65	48	10	54	26	61
EU60	44	24	32	65	48	10	54	26	61
4MDA8	44	24	32	65	48	10	54	26	61
IT90	44	24	32	65	48	10	54	26	61
AOT40veg	44	24	-	65	-	-	-	-	-
AOT40for	44	24	-	65	-	-	-	-	-
NOAS	29	24	25	58	40	10	52	22	57
NO2AS	29	24	25	58	40	10	52	22	57



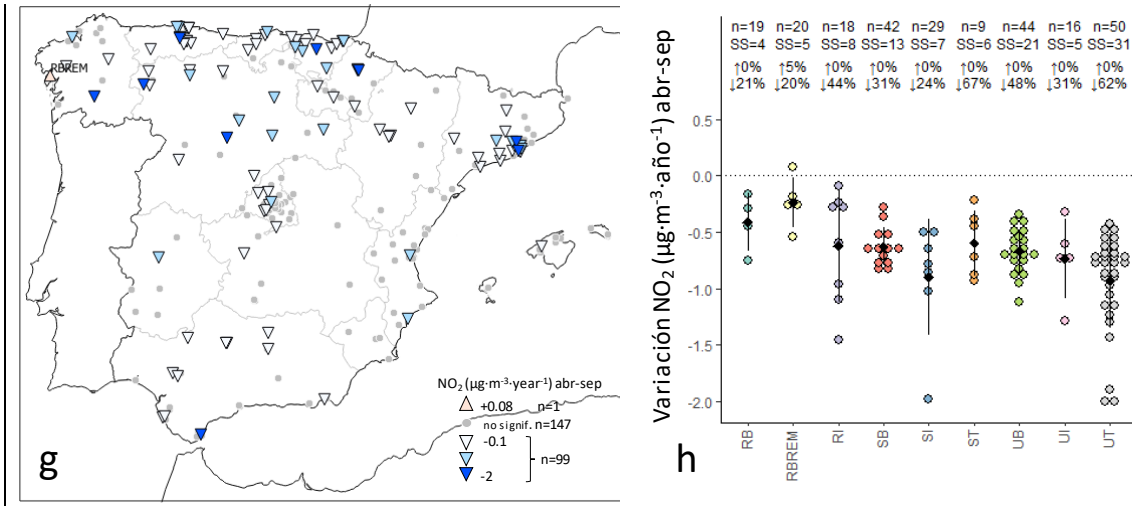


Figura S2. (a-b) Concentraciones de NO abril-septiembre actuales (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las 317 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) del NO abril-septiembre (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 242 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-h, mismo que a-d, pero para NO₂ abril-septiembre y 247 estaciones para las tendencias temporales. Las líneas horizontales en f (NO₂) representan el VG anual de la OMS de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (OMS, 2021). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

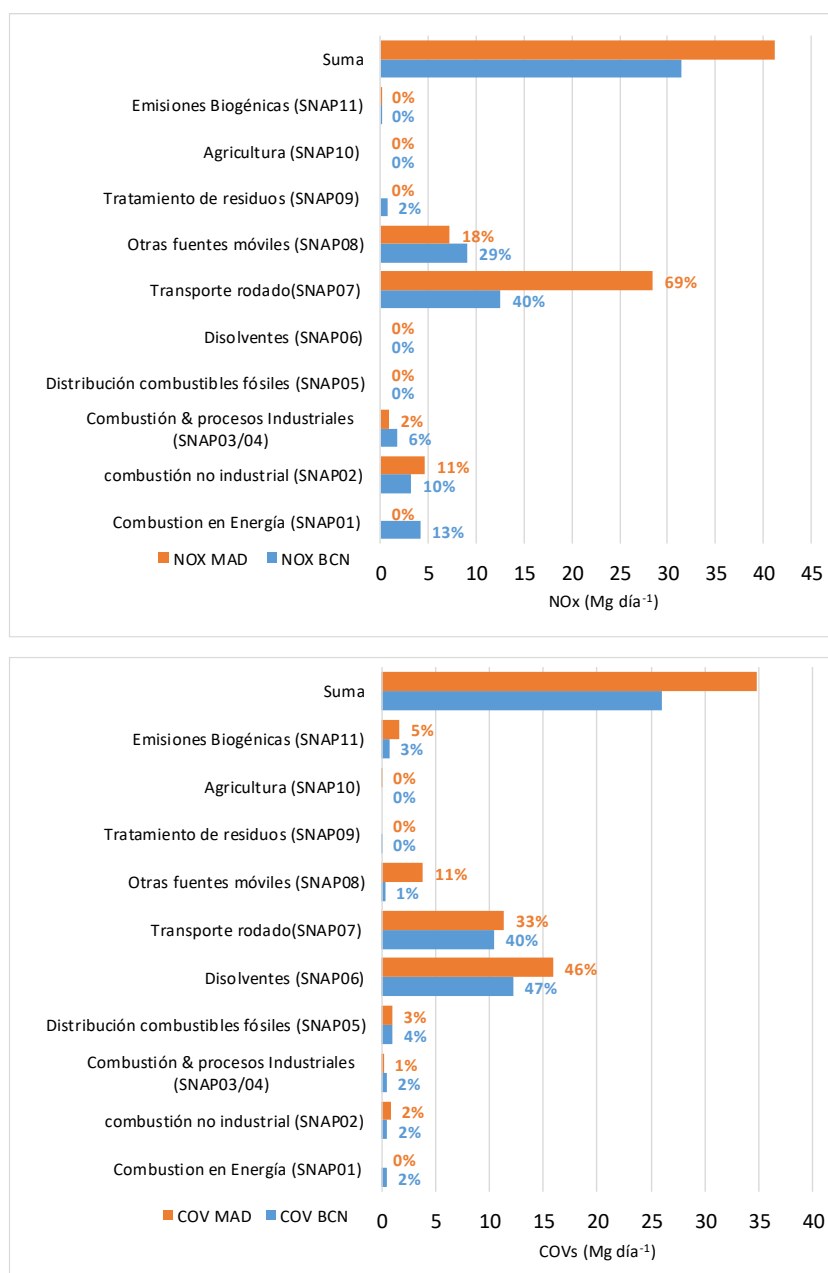


Figura S3. Emisiones de NOx y COVs en Madrid (MAD) y Barcelona (BCN) en 2011. Elaborado y modificado a partir de los datos de Soret et al. (2014). La longitud de las barras muestra el valor absoluto (según el eje de abscisas) y el porcentaje muestra la proporción de cada sector con respecto a las emisiones totales (columna "Suma"). Los sectores tienen una denominación ligeramente diferente a la utilizada en el texto.

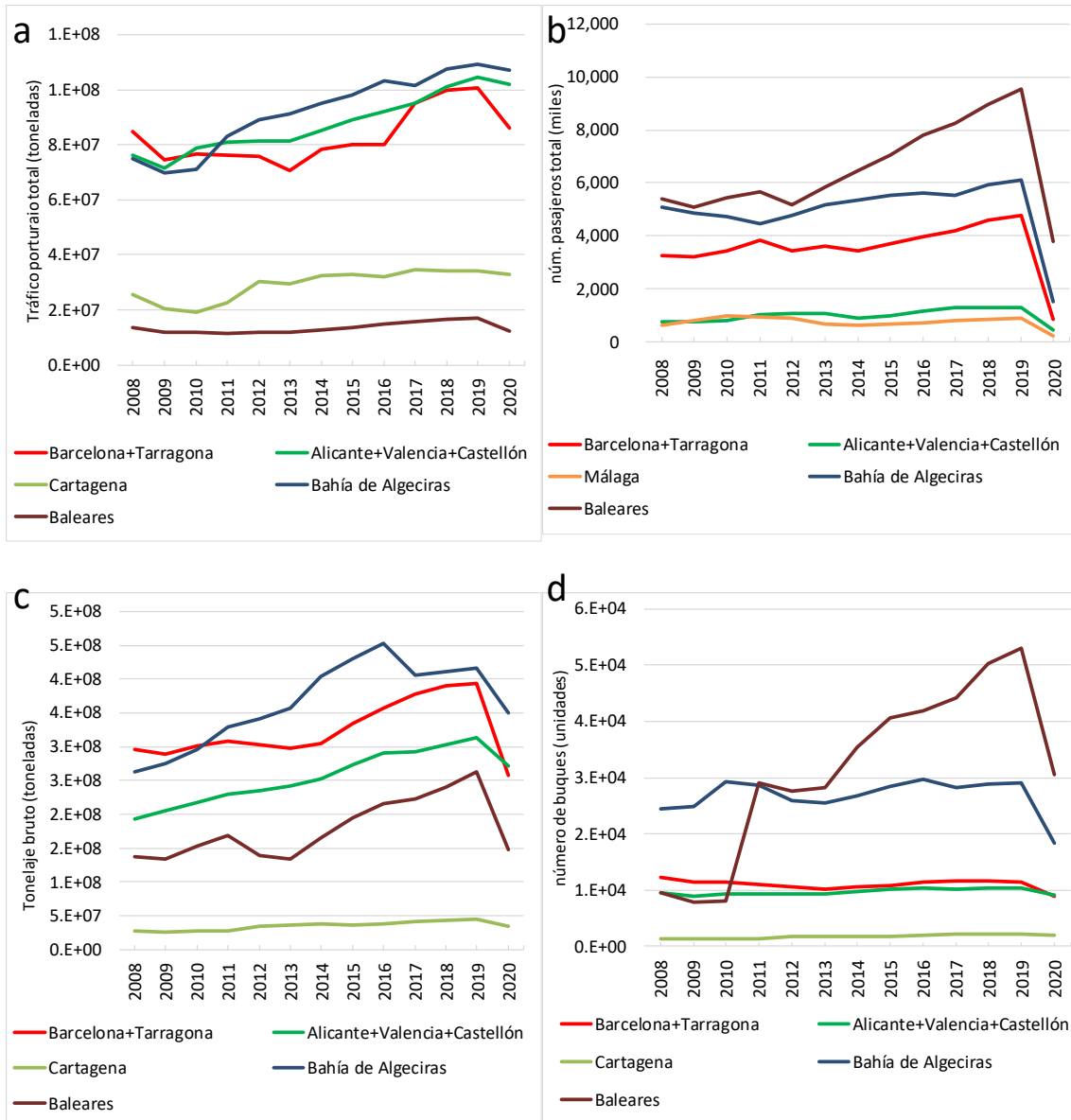


Figura S4. Datos del transporte marítimo en los principales puertos del Mediterráneo español y del Estrecho de Gibraltar durante 2008-2020, (Puertos del Estado, 2021). Sólo se muestran los 5 principales puertos por métrica. (a) Tráfico portuario total, (b) Total de pasajeros, (c) Tonelaje bruto y (d) Número de buques. Véanse las unidades en los ejes Y.