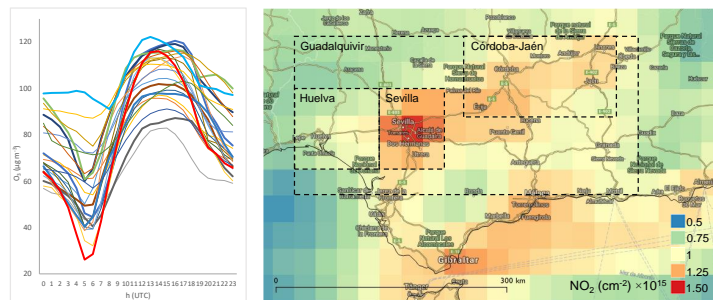


Episodios de contaminación por ozono en el Valle del Guadalquivir



Informe para el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD)

Autores

Jordi Massagué Obradors (IDAEA–CSIC) jordi.massague@idaea.csic.es

Xavier Querol Carceller (IDAEA–CSIC) xavier.querol@idaea.csic.es

Andrés Alastuey Urós (IDAEA–CSIC) andres.alastuey@idaea.csic.es

Cristina Carnerero Quintero (IDAEA–CSIC) cristina.carnerero@idaea.csic.es

Jesús D. de la Rosa Díaz (Universidad de Huelva–CIQSO) jesus@uhu.es

Ana María Sánchez de la Campa (Universidad de Huelva–CIQSO) ana.sanchez@pi.uhu.es

Miguel Escudero Tellechea (Centro Universitario de la Defensa) mescu@unizar.es

Marten in 't Veld (IDAEA–CSIC) marten.veld@idaea.csic.es

Anna Canals Angerri (IDAEA–CSIC) acageo@cid.csic.es

Enrique Mantilla Iglesias (CEAM) enrique@ceam.es

Gotzon Gangoiti Bengoa (UPV/EHU) g.gangoiti@ehu.es

Amalia Muñoz Cintas (CEAM) amalia@ceam.es

Esther Borrás García (CEAM) esther@ceam.es

Teresa Vera Espallardo (CEAM) teresa@ceam.es

Carlos Pérez García-Pando (BSC) carlos.perez@bsc.es

Oriol Jorba Casellas (BSC) oriol.jorba@bsc.es

María Teresa Pay Pérez (BSC) maria.pay@bsc.es

Miriam Olid García (BSC) miriam.olid@bsc.es

Juan Ramón Moreta González (AEMET) jmoretag@aemet.es

José Luis Hernández Pérez (AEMET) johernandezp@aemet.es

Julián Santamaría Lancho (AEMET) jsantamarial@aemet.es

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
I.1. EL O₃ TROPOSFÉRICO	1
I.2. EL O₃ EN EUROPA, ESPAÑA Y EL VALLE DEL GUADALQUIVIR	3
I.3. OBJETIVOS	6
II. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES	7
II.1. METODOLOGÍA	7
II.1.1. Área de estudio	7
II.1.2 Bases de datos utilizadas	8
II.1.2.1 Estaciones automáticas de calidad del aire	8
II.1.2.2 Captadores difusivos	10
II.1.2.3. Estaciones meteorológicas	10
II.1.2.4. Niveles de NO ₂ troposférico del satélite OMI–NASA	10
II.1.2.5. Convenios	11
II.1.2.5.1. Abreviaciones	11
II.1.2.5.2. Convenios horarios	12
II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
II.2.1. Vientos dominantes	13
II.2.2. Análisis de niveles de contaminantes	14
II.2.2.1. Variación espacial	14
II.2.2.2. Patrones temporales	17
II.2.2.2.1. Patrones diarios y semanales	17
II.2.2.2.2. Patrones de los promedios 8h diarios máximos de O ₃	19
II.2.2.2.3. Tendencias inter-anales	22
II.2.2.2.4. Patrones y tendencias de NO ₂ de fondo observados en OMI-NASA	25
II.2.2.2.5. Comparación de tendencias de niveles de NO ₂ en superficie y de NO ₂ -OMI troposférico	26
II.2.2.3. Episodios de O ₃	27
II.2.2.3.1. Superaciones del umbral de información (promedio horario O ₃ ≥ 180 µg m ⁻³)	27
II.2.2.3.2. Superaciones del umbral horario de O ₃ ≥ 150 µg m ⁻³	28
II.2.2.3.3. Episodios de O ₃ y posibles márgenes de reducción	32
II.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES	46
III. CAMPAÑA INTENSIVA DE MEDIDAS GUADALQUIVIR 2019	52
III.1. INTRODUCCIÓN	52
III.2. METODOLOGÍA	52
III.2.1. Selección de las fechas de campaña	52
III.2.2. Medidas en superficie	53
III.2.2.1. Estaciones de calidad del aire y meteorológicas	53
III.2.2.2. Dosímetros pasivos	54
III.2.2.3. Aplicación de análisis de clústeres a los datos de COVs	55
III.2.3. Niveles de NO ₂ troposférico del satélite TROPOMI–Sentinel-5 Precursor	55

III.2.4. Perfiles verticales	56
III.2.5. Vuelos instrumentados	56
III.2.6. Modelización de la dinámica de penachos de Huelva y Sevilla	57
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
III.3.1. Contexto meteorológico	58
III.3.2. O ₃ y precursores en superficie	60
III.3.2.1. Estaciones de calidad del aire	60
III.3.2.2. Dosímetros pasivos	62
III.3.2.2.1. Análisis de COVs	62
III.3.2.2.2. Análisis O ₃ y NO ₂	76
III.3.3. Niveles de NO ₂ troposférico del satélite TROPOMI–Sentinel-5 Precursor	78
III.3.4. Vuelos instrumentados	79
III.3.4.1. Perfiles verticales	79
III.3.4.2. Vuelos con avión ultraligero	84
III.4. CONCLUSIONES DE LA CAMPAÑA GUADALQUIVIR JULIO 2019	96
III.4.1. Medidas niveles COVs	96
III.4.2. Medidas de O ₃ y NO ₂	99
III.4.3. Medidas intensivas en superficie y aerotransportadas del 9 al 11 de julio de 2019	100
IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	104
IV.1. PRECURSORES DE O₃ EN LA CAMPAÑA GUADALQUIVIR JULIO 2019	104
IV.2. MEDIDAS INTENSIVAS DEL 9 AL 11 DE JULIO 2019	105
IV.3. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES 2005-2018 EN EL VALLE DEL GUADALQUIVIR	107
V. BIBLIOGRAFÍA	112
VI. MATERIAL SUPLEMENTARIO	121

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. EL O₃ TROPOSFÉRICO

El ozono (O₃) en la troposfera¹ es un contaminante secundario y un importante gas de efecto invernadero originado a partir de reacciones químicas entre sus precursores. Su producción, asociada a procesos de fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVs en este informe, en vez del acrónimo general COVNM) en presencia de óxidos de nitrógeno (NO + NO₂ = NO_x), se ve reforzada en condiciones de fuerte radiación solar y altas temperaturas (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). Además de los COVs, el monóxido de carbono (CO) y el metano (CH₄) son también importantes precursores de O₃, sobre todo a escala de transporte a larga distancia (US-EPA 2006). Los COVs reaccionan con el radical oxidante hidroxil (OH) y generan radicales orgánicos (RO₂) que a su vez oxidan el NO a NO₂. Este último se disocia por fotólisis y genera NO y oxígeno activado (O*), el cual reacciona con O₂ para generar O₃ (Figura I - 1). Así mismo la reacción del radical hidroxil con CO y CH₄ genera radicales hidro-peroxil (HO₂) que también oxidan el NO.

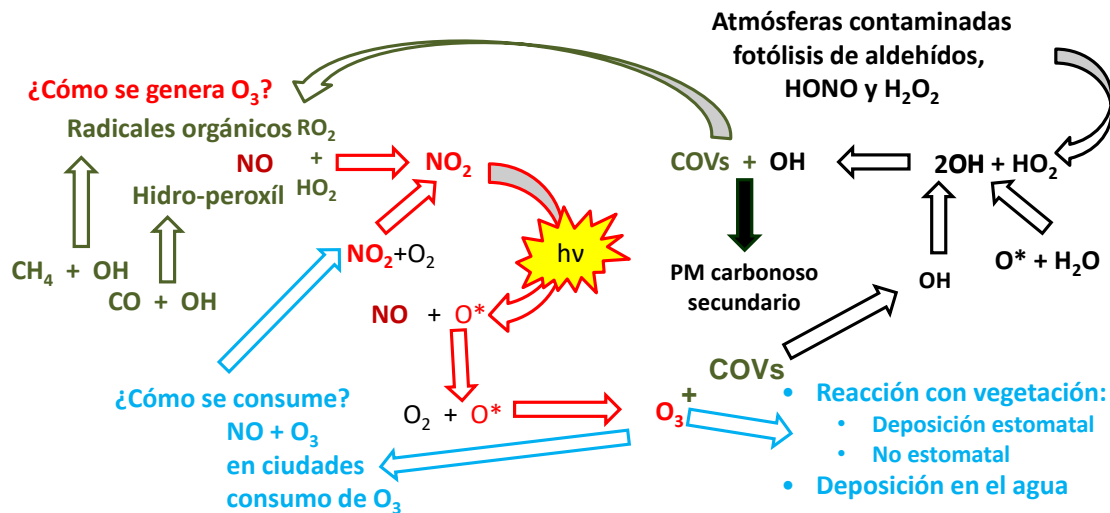


Figura I - 1. Procesos de generación y consumo de O₃, basado en US-EPA (1996).

La denominación COV abarca a más de un millar de compuestos orgánicos de alta volatilidad que suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y otros elementos como oxígeno (O), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), azufre (S) o nitrógeno (N). Los COVs antrópicos más abundantes en el aire son, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Los COVs tienen un origen tanto natural (COV biogénicos, BCOVs) como antropogénico (debido a la quema de combustibles, al transporte, a la industria petroquímica, a la evaporación de disolventes orgánicos, entre los más importantes). Los NO_x tienen un origen principalmente antrópico y su formación se debe a la oxidación del N presente en el aire a altas temperaturas, por lo que son normalmente emitidos en procesos de combustión (transporte, instalaciones industriales de alta temperatura y de generación eléctrica, entre los más relevantes).

¹ parte baja de la atmósfera. El O₃ en la estratosfera actúa de forma beneficiosa absorbiendo radiación UV solar

A escala global, aproximadamente el 90% del O₃ troposférico se produce foto-químicamente en la troposfera (Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013), siendo el resto producto de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001). El sumidero de O₃ más importante a nivel global es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria, la deposición vegetal es también un sumidero importante (Jacob and Winner, 2009). A escala local y regional la titración de O₃ por NO ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$) y la ozonólisis de COVs pueden reducir marcada y temporalmente los niveles de O₃.

A escala regional, los niveles de O₃ varían significativamente dependiendo de los diferentes ambientes químicos atmosféricos y de los escenarios de transporte atmosférico y de transferencia vertical troposférica. La destrucción química de O₃ es mayor donde las concentraciones de vapor de agua son altas, principalmente en la troposfera inferior y en áreas contaminadas donde existe destrucción directa de O₃ por reacción con otros contaminantes presentes en la atmosfera (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). Como se ha dicho anteriormente, en áreas contaminadas con NO_x, el NO favorece la destrucción de O₃ y su producción está gobernada por los niveles de COVs presentes. Estas condiciones son comúnmente referidas como COV-limitadas (Royal Society, 2008). En áreas rurales, la formación de O₃ está normalmente gobernada por los niveles de hidrocarburos presentes, especialmente COVs biogénicos (BCOVs) emitidos por la vegetación, por lo que ésta aumenta con el incremento de los niveles de NO_x (condiciones NO_x-limitadas).

No todos los COVs tienen la misma capacidad de generación de O₃. La Figura I - 2 muestra el potencial de formación de O₃ de diferentes COVs, y en ella puede apreciarse que ésta puede variar por un factor de 3 para diferentes especies. Por ello resulta muy importante tener información sobre la especiación de los COVs en estudios de O₃.

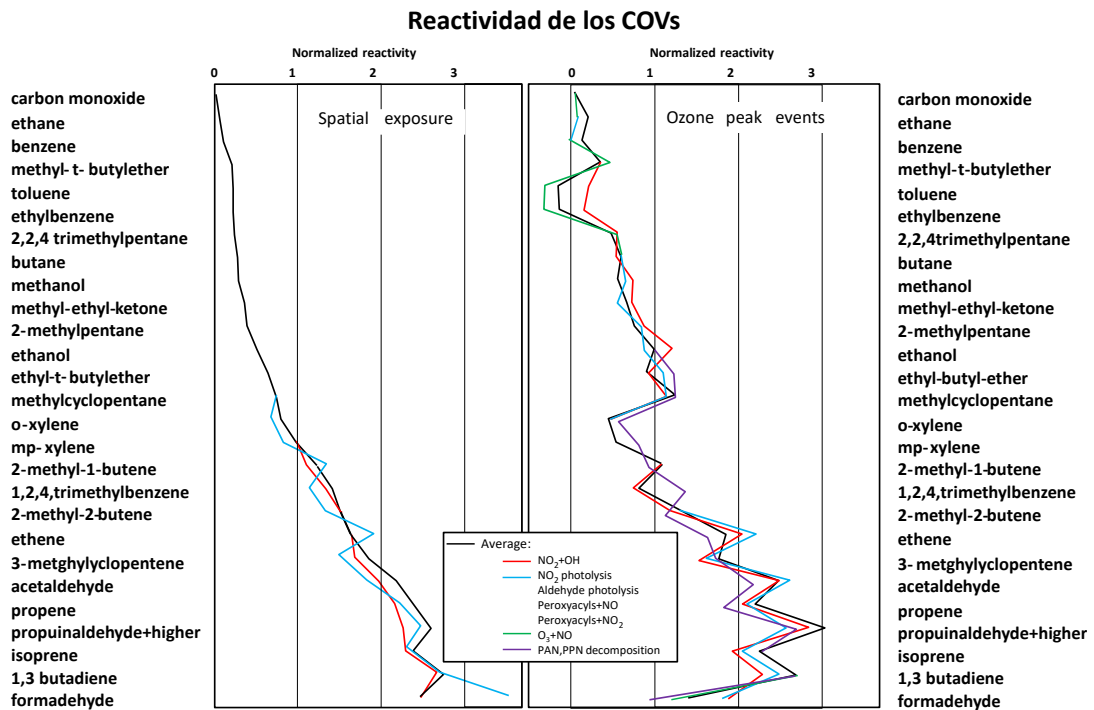


Figura I - 2. Reactividad normalizada para generar O₃ de diferentes COVs. Basado en datos proporcionados por Bergin et al. (1998).

Los niveles de O₃ tienden a ser bajos o moderados en áreas urbanas o industrializadas y más elevados en áreas rurales, hacia donde las masas de aire contaminadas son transportadas, y en donde las posibilidades de reacción con otros compuestos se reducen y el tiempo de residencia en la atmósfera aumenta (Diéguez et al., 2009). Las variaciones horarias, diarias y anuales de niveles de O₃ en un lugar determinado están determinadas pues por múltiples factores, incluyendo las características geográficas, las condiciones meteorológicas predominantes y la proximidad a grandes fuentes de precursores (Logan, 1985, Millán et al., 1997 y 2000).

I.2. EL O₃ EN EUROPA, ESPAÑA Y EL VALLE DEL GUADALQUIVIR

En Europa, las emisiones de NO_x, COVs, CO y CH₄ (precursores de O₃) disminuyeron un 42%, 40%, 50% y 22% respectivamente entre 2000 y 2017 (EEA, 2019), sin embargo, no se observan tendencias similares en la mayoría de indicadores (media anual, máximos 8h) de O₃ (EEA, 2018). Ello claramente refleja que la reducción del O₃ troposférico es un tema de muy alta complejidad, y que el diseño de medidas efectivas de su reducción es particularmente complejo debido a múltiples factores como son: (i) la gran variedad de fuentes y tipos de precursores de O₃ (algunos de origen biogénico); (ii) el relativamente largo tiempo de residencia en la atmosfera del O₃ y de algunos de sus precursores, lo cual facilita su transporte a diferentes escalas espaciales (local/regional/hemisférica); (iii) la acumulación bajo condiciones atmosféricas favorables durante varios días; (iv) la no linealidad de las reacciones de COVs y NO_x (una reducción de uno de ellos no supone necesariamente una reducción proporcional del O₃ generado); así como (v) las intrusiones de O₃ estratosférico, entre los más relevantes.

Debido a su naturaleza altamente oxidante, el O₃ produce efectos negativos sobre la salud humana, la vegetación y el medio construido. Los estudios epidemiológicos demuestran un impacto sobre la morbilidad y la mortalidad humanas con afectaciones en los aparatos respiratorio y cardiovascular. El O₃ provoca afectaciones tanto en exposiciones episódicas (altas concentraciones en periodos cortos de tiempo) como crónicas (niveles moderados a lo largo de periodos de tiempo prolongados). Por el momento, no se ha establecido un umbral de niveles de O₃ por debajo del cual no exista impacto negativo sobre la salud en la exposición a largo plazo (WHO, 2013)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció en 2005 valores guía (WHO, 2005) equivalentes a niveles máximos recomendados de O₃ (100 µg m⁻³ como media móvil 8h). Por otro lado, este compuesto está incluido en el conjunto de contaminantes atmosféricos regulados por la legislación en gran parte del mundo. En Europa la Directiva 2008/50/CE (CE, 2008), *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, establece valores límite para un conjunto de contaminantes, y valores objetivo y objetivos a largo plazo para el O₃ en particular (ver Tabla I - 1). Esta directiva ha sido transpuesta a la legislación española en el Real Decreto 102/2011, *relativo a la mejora de la calidad del aire*.

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2019), un 12–29% de la población urbana europea está expuesta a niveles superiores al valor objetivo de O₃ para protección a la salud (120 µg m⁻³ como media móvil 8h

máxima diaria). Considerando los valores guía de la OMS, el porcentaje de población urbana expuesta asciende al 95–98%.

Tabla I - 1. Resumen de valores objetivo y umbrales definidos en la legislación para la protección a la salud humana.

objetivos para la protección de la salud humana	periodo promediado	concentración O ₃ (µg m ⁻³)
valor objetivo (VO)	máximo diario de las medias octohorarias (8h) del día	120 ²
valor objetivo a largo plazo (VO)		120
umbral de información (UI)	1h	180
umbral de alerta (UA)	1h	240

Las regiones del sur de Europa, especialmente la cuenca del Mediterráneo, son las más expuestas a la contaminación por O₃ en Europa, donde las condiciones meteorológicas predominantes en épocas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para la producción y acumulación de O₃ (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). Como consecuencia, España y varios países del centro de Europa superan sistemáticamente el valor objetivo de protección a la salud (Figura I - 3, EEA, 2019).

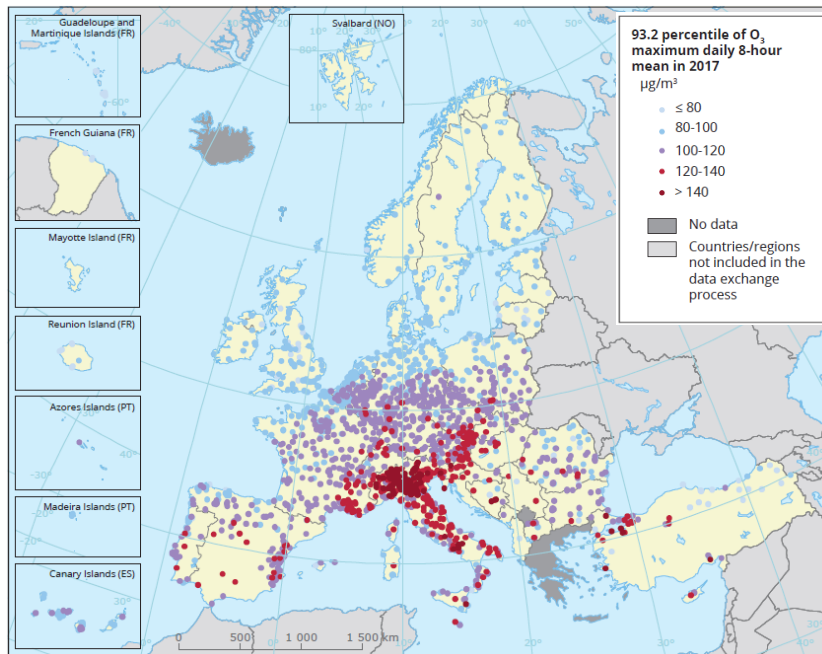


Figura I - 3. Concentraciones de O₃ observadas en Europa durante 2017. El mapa muestra el percentil 93,2 de las medias móviles 8h máximas diarias, lo que representa el 26º valor en series completas. Los valores rojos y morados, equivalen a superaciones del valor objetivo. (Fuente: EEA, 2019).

El último informe de evaluación de la calidad del aire en España en 2018 (MITECO, 2019a), pone de manifiesto que en la mayor parte del territorio (115 de las 126, es decir, el 91% de las zonas donde se evaluó el O₃) se registraron concentraciones por encima del objetivo a largo plazo para la protección de la salud siendo la mitad sur de la península una de las áreas más afectadas. En

² concentración de 120 µg O₃ m⁻³ que no deberá superarse más de 25 días por año civil de promedio en un período de 3 años, equivale al percentil 93,2 de los máximos diarios de las medias 8h de todos los días en un año.

Andalucía, prácticamente la totalidad de estaciones de calidad del aire (CA) en activo que miden O₃ registraron excedencias de los objetivos a largo plazo en 2018 (54 de 60, es decir, el 90% de las estaciones registraron un total de 951 superaciones, donde el 62% de los casos fueron en estaciones de fondo) (MITECO, 2019b).

La contaminación por O₃ en el sur de España no ha sido tan intensivamente estudiada como en otras zonas: por ejemplo, el litoral Mediterráneo (Millán et al., 1997, 2000; 2014; Gangoiti et al., 2001; Millán, 2009; Diéguez et al., 2009, 2014; Valverde et al., 2016, entre otros), el NE (Jiménez and Baldasano, 2004, Querol et al., 2017, entre otros), y la cuenca de Madrid (Valverde et al., 2016; Querol et al. 2018, Escudero et al., 2019, entre otros). Sin embargo, el Valle del Guadalquivir (VdG), aun siendo la tercera de las cuencas atmosféricas españolas que registran los mayores niveles de O₃ (Diéguez et al., 2009; Querol et al., 2016), y donde entre 2000 y 2015 se registraron un promedio de 4 superaciones anuales del umbral de información en ciudades del Valle, el estudio de la fenomenología de los episodios de O₃ ha sido menos frecuente que en las zonas referidas anteriormente.

El Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) realizó un estudio exhaustivo en el ámbito Andaluz en el que se determinó que: (i) en dos estaciones urbanas de Córdoba los niveles de O₃ observados eran muy elevados para tratarse de estaciones urbanas, sugiriendo que había probablemente una componente significativa de transporte regional (INTA, 2006a) y (ii) ocho estaciones del área metropolitana de Sevilla registraron un patrón mensual de concentraciones de O₃ típico de entornos urbanos-suburbanos en latitudes medias donde las concentraciones son elevadas en los meses centrales del verano y mínimas en invierno. Se observaron patrones semanales sin evolución de niveles a lo largo de la semana, (inexistencia de efecto fin de semana), lo que puede sugerir que los niveles de O₃ tenían una mayor influencia de las condiciones meteorológicas existentes que de los niveles de emisión de precursores a lo largo de la semana. Se planteó también la hipótesis de que las máximas concentraciones de O₃ en las horas centrales del día y primeras de la tarde podrían tener un doble origen: (i) O₃ formado y transportado desde las zonas litorales de Huelva y Cádiz y/o (ii) O₃ indirecto de la masa aérea de la ciudad de Sevilla recirculado de días anteriores. Determinaron también que las zonas potencialmente más afectadas por la masa contaminada de Sevilla estarían situadas en el NE de la ciudad. (INTA, 2006b, con la publicación: Adame et al., 2008). Posteriormente, analizando toda la región Andaluza determinaron que entre 2000–2008, las superaciones del umbral de información no mostraban un patrón intra-anual claro, ocurrían en provincias occidentales con hasta 5,3 superaciones por estación y año en Sevilla sin mostrar aparente influencia de los valores medios y máximos diarios de temperatura, pero sí del número de días de brisa. El VdG era la zona que registró más superaciones del umbral de protección a la salud durante el periodo. Posteriormente, Adame et al. (2009) estudiaron cuatro estaciones de Huelva donde (i) durante el verano el viento de componente suroeste es habitual aunque predominan las condiciones de mesoescala, (ii) las concentraciones medias mensuales son máximas en junio y julio, meses donde se superan habitualmente los umbrales de protección a la salud humana en 2 estaciones rurales y (iii) las excedencias de los umbrales de información son habituales, especialmente en una estación situada en el litoral ovetense.

Por otro lado, el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) en un detallado estudio de la contaminación por O₃ en España (Diéguez et al., 2009), relacionaron los altos niveles de O₃ del área metropolitana de Sevilla (de los mayores de España) con la coincidencia de emisiones de NO_x de tráfico urbano del área y COVs procedentes de emisiones industriales de Huelva (situada a barlovento), convirtiendo el habitual régimen limitado en COVs propio de grandes ciudades en uno con mayor formación de O₃ debido a variaciones de NO_x, circunstancia única en España. Además, presumieron niveles elevados de O₃ a lo largo de todo el Guadalquivir y sugirieron mejorar la red de estaciones de calidad del aire incrementando el número de estaciones rurales (por ejemplo, a sotavento de Sevilla).

I.3. OBJETIVOS

Los objetivos del presente estudio son el análisis de (i) 14 años de series históricas de medidas en superficie de NO, NO₂ y O₃ de estaciones automáticas de calidad del aire, (ii) de datos meteorológicos históricos, (iii) de observaciones de NO₂ troposférico por satélite y (iv) de un conjunto de datos recogidos en una campaña intensiva de medidas realizada en julio de 2019, con el objetivo de estudiar la fenomenología de episodios de contaminación por O₃ en el VdG.

II. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES

Esta evaluación se centra en los 14 años (2005–2018) de series de datos de medidas en superficie de NO, NO₂ y O₃ de estaciones automáticas de calidad del aire (en adelante CA) de la Junta de Andalucía, Portugal y la red EMEP, complementadas con datos meteorológicos para los mismos años, y con observaciones de NO₂ troposférico por el satélite OMI de la NASA desde 2005. Con ello se pretende (i) profundizar sobre la fenomenología de episodios de O₃ en las diferentes zonas del Valle del Guadalquivir, (ii) diferenciar, si fuera posible, aportes locales/regionales de los externos al Valle; y (iii) identificar episodios y parámetros clave para validar modelos que en un futuro permitan analizar los efectos de reducciones de precursores en los niveles de O₃ de la zona de estudio con una incertidumbre aceptable.

II.1. METODOLOGÍA

II.1.1. Área de estudio

El Valle (o Cuenca) del Guadalquivir (en adelante VdG), situado en el suroeste de la Península Ibérica, cruza prácticamente la totalidad de territorio Andaluz a lo largo de 650 km en dirección noreste-suroeste, siguiendo la Cuenca del Río Guadalquivir. Desde su inicio en la Sierra de Cazorla, el VdG se abre progresivamente hasta su desembocadura en el Atlántico, ocupando un área aproximada de 57.000 km² con anchuras de más de 150 km a su llegada al Océano Atlántico. Dos grandes sistemas montañosos enmarcan el VdG; Sierra Morena en el norte, que ejerce de límite natural con la meseta Castellana, y el sistema Bético en el sur, formado por 3 cadenas montañosas de orografía compleja.

Los factores geográficos de la zona como el relieve y la altimetría establecen cierta regionalización climática dentro del clima Mediterráneo dominante, con altas temperaturas, precipitaciones irregulares y fuerte insolación. La amplia apertura del VdG al Océano Atlántico sin barreras orográficas significativas favorece la existencia de un clima relativamente húmedo en el litoral. A medida que se avanza hacia el interior, la influencia húmeda atlántica se debilita y se agudizan los rasgos de continentalidad, con menor precipitación y mayor aridez, especialmente en el curso alto.

Las fuentes de emisiones contaminantes más relevantes son (i) las emisiones de tráfico de las áreas metropolitanas de Sevilla (1,5 millones de hab.), Cádiz–Jerez (600 mil hab.), Córdoba (400 mil hab.); (ii) las emisiones de la importante área industrial y petroquímica de Huelva, donde existen polígonos industriales con grandes fuentes de emisión como el de Tartesos (industria papelera hasta hace algunos años, central térmica desde hace algunos años), el de Nuevo Puerto (petroquímica, síntesis de amoníaco, óxidos de titanio, zona portuaria) y el de Punta del Sebo (metalurgia, fertilizantes, central térmica); (iii) las centrales térmicas de Arcos (Jerez), Huelva, Cádiz y Córdoba; (iv) el aeropuerto de Sevilla; (v) el denso tráfico marítimo del estrecho de Gibraltar; y (vi) las importantes emisiones de quemadas agrícolas a lo largo del valle, pero más frecuentes en la zona media y alta del Valle. Aparte de estas fuentes antropogénicas de precursores de O₃, son también significativas las fuentes de precursores biogénicas como las de

las extensas áreas de bosques y cultivos (cítricos, olivar en la zona centro y alta y frutales, incluyendo cítricos en las zonas más bajas) a lo largo de todo el VdG.

II.1.2 Bases de datos utilizadas

II.1.2.1 Estaciones automáticas de calidad del aire

Las redes automáticas de medición de la CA son la herramienta principal utilizada para evaluar la calidad del aire. Las Comunidades Autónomas y las Entidades Locales, según las competencias establecidas en la legislación (R.D. 102/2011), son las responsables de gestionar las redes de medición, que actualmente cuentan con más de 600 estaciones de medición fija, distribuidas por toda la geografía española. Las estaciones de medición están equipadas con medidores en continuo que registran la evolución de concentración de contaminantes establecidos por la legislación: ozono (O₃), óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), dióxido de azufre (SO₂), y material particulado (PM₁₀ y PM_{2,5}), entre otros.

El Ministerio para la Transición Ecológica (MITECO) unifica dicha información relativa a la evaluación de la calidad del aire en España para cada año y la comunica a Europa en los formatos establecidos (Decisión 2011/850/UE), relativa al intercambio recíproco de información y la notificación sobre la calidad del aire ambiente a la Comisión Europea.

Para la realización de este estudio, se han seleccionado 59 estaciones automáticas pertenecientes a distintas redes de vigilancia de la calidad del aire. A partir del estudio de la disponibilidad de datos de las distintas estaciones de CA repartidas por el territorio, se ha establecido un periodo de estudio de 14 años (2005–2018) el cual se considera suficientemente amplio para tener una buena representatividad temporal de un número considerable de estaciones.

Las estaciones elegidas (Figura II - 1, Tabla VI - 1) cumplen los criterios de selección siguientes: (i) medición de concentración de O₃, (ii) disponibilidad de un 75% de datos válidos de O₃ entre abril y septiembre durante un mínimo de 7 años dentro del periodo 2005–2018, y (iii) funcionamiento al menos un año entre 2016 y 2018³. De las estaciones de CA seleccionadas, 54 pertenecen a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía (RVCCAA, Junta de Andalucía, 2018a), 3 a la red de calidad del aire de Portugal (Agência Portuguesa do Ambiente, 2019) y 2 a la red de escala regional EMEP⁴, gestionada por la Agencia Estatal de Meteorología, AEMET (AEMET, 2018a). La Tabla VI - 1 muestra las características principales de las estaciones de CA, así como los porcentajes de disponibilidad de datos de O₃, NO y NO₂ en los meses de primavera y verano durante el periodo 2005–2018.

³ con la excepción de la estación onubense de Cartaya y la almeriense Campohermoso, con datos válidos hasta 2014.

⁴ Red del programa EMEP: “Programa concertado de seguimiento y de evaluación del transporte a gran distancia de los contaminantes atmosféricos en Europa”, utilizada para observar la contaminación atmosférica de fondo regional: la existente en zonas alejadas de focos de emisión directa. Proporciona información acerca de los niveles de contaminación regional, debida tanto a fuentes antropogénicas, como naturales, regionales o transfronterizas.

Las 24 estaciones consideradas más representativas de la zona cuyas observaciones se han utilizado para estudiar en profundidad la fenomenología del O₃ en el VdG, están marcadas con una estrella en la Figura II - 1 y en negrita en la Tabla VI - 1. Con las series históricas de datos de estas estaciones, se estudian patrones espaciales y temporales en apartados posteriores.

Cabe resaltar que Diéguez et al., (2009) determinaron que la red de estaciones de CA de Andalucía era hace una década una red muy orientada a la vigilancia de contaminación en áreas urbanas e industriales, muy completa en cuanto a cobertura de especies primarias (NO_x, CO, SO₂) aunque insuficiente en cuanto a la vigilancia de O₃. Actualmente la distribución de estaciones parece presentar la misma carencia. En la Figura II - 1 se observa como las estaciones rurales para vigilar adecuadamente los niveles de O₃ y los niveles de fondo de precursores de O₃ como los NO_x y COVs (en el caso de estaciones de fondo rural), resultan escasas en el VdG. El área delimitada por las ciudades de Sevilla, Córdoba, Jaén y las cordilleras penibéticas en el sur, cobra especial relevancia debido a su localización a sotavento en el trayecto noreste de transporte de las plumas urbanas/industriales de Huelva y Sevilla a lo largo del eje del Valle.

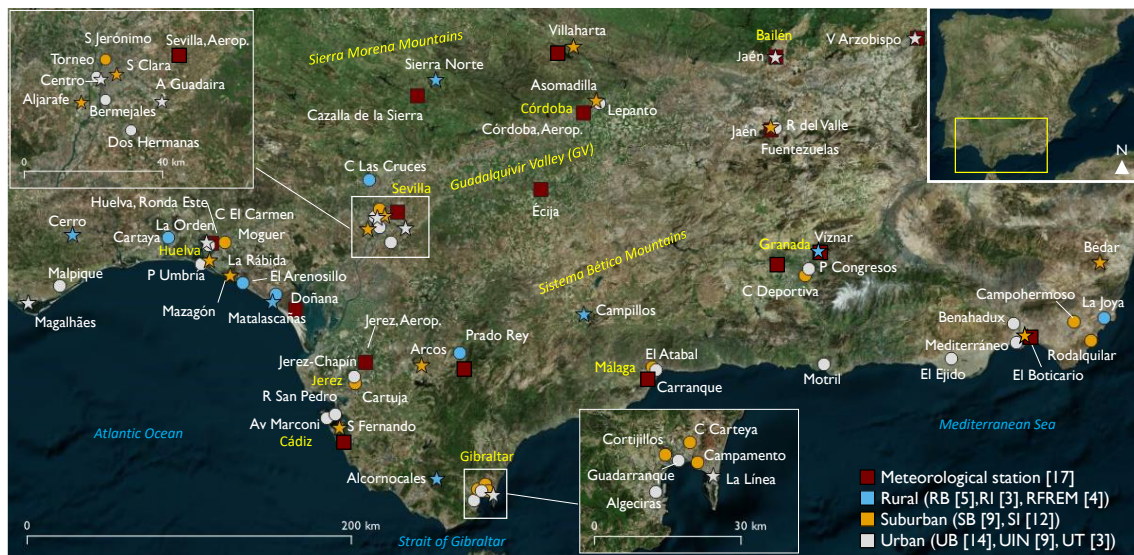


Figura II - 1. Estaciones de CA seleccionadas (59) en el área de estudio por tipología. Representadas en forma de estrella se marcan las 24 estaciones consideradas más representativas. Tipología urbana (de fondo: UB, industrial: UIN y de tráfico: UT), suburbana (de fondo: SB industrial: SI) y rural (de fondo: RF, industrial: RI y de fondo regional: RFREM). Estaciones meteorológicas de la AEMET (17): Huelva/Ronda Este, Doñana (Almonte), Jerez (aeropuerto), Cádiz, Sevilla (aeropuerto), Cazalla de la Sierra, Écija, Córdoba (aeropuerto), Bailén, Jaén, Villanueva del Arzobispo, El Bosque, Málaga, Villaharta (Espiel - C.Térmica), Granada (aeropuerto), Víznar y Almería (aeropuerto).

Además de los parámetros medidos, y para disminuir el efecto de la titración de O₃ por NO en áreas contaminadas donde los niveles de NO son altos, se han calculado los niveles de oxidante 'O_x' (O_x = O₃ + NO₂), concepto originalmente propuesto por Kley y Gleiss (1994). Las concentraciones de O_x calculadas han sido transformadas a unidades 'ppb' utilizando los factores de conversión a 20°C y 1 atm (DEFRA, 2014).

II.1.2.2 Captadores difusivos

Para complementar la caracterización de los niveles de O₃ y sus precursores, se estudian las medidas de la Red de Fondo de Captadores Difusivos perteneciente a la RVCCAA (Junta de Andalucía, 2018b) que provee información de los niveles de fondo rural de O₃, NO₂, NO_x y algunos COVs (benceno, tolueno, etilbenceno, mp-xileno y o-xileno) en la comunidad. Se dispone de datos durante el periodo 2006–2017. Sin embargo, la cobertura temporal de datos es muy variable para cada punto de medida, contaminante medido y año. La Figura VI - 1 muestra la distribución de los captadores, 32 de los cuales proveen datos mensualmente y 62 semestralmente (los meses de mayo y diciembre). Se observa una escasa distribución de captadores en áreas a sotavento de Huelva y en la diagonal Jerez–Andújar, zonas donde presumiblemente se producen altos niveles de O₃ y se encuentran insuficientemente vigiladas por la red de estaciones automáticas de CA.

II.1.2.3. Estaciones meteorológicas

La AEMET dispone de una amplia red de observación en superficie de casi 800 estaciones que incluye tanto observatorios convencionales como sistemas de teledetección que genera información a tiempo real sobre distintas variables meteorológicas en todo el territorio. Diariamente la AEMET archiva más de 75 GB de datos generados para preservarlos de forma estructurada y ordenada para su posterior acceso y utilización.

Con el objetivo de estudiar la dinámica de transporte de contaminantes en la región, se han utilizados los datos de dirección y velocidad de viento registrados en de 17 las estaciones meteorológicas de la AEMET (ver Figura II - 1). Los datos provistos (AEMET, 2018b) muestran una buena cobertura temporal a lo largo del periodo 2005–2018, como se puede observar en la Tabla VI - 2. En algunos casos también se han utilizado datos de temperatura, humedad y radiación solar observados en algunas de las estaciones consideradas.

II.1.2.4. Niveles de NO₂ troposférico del satélite OMI–NASA

Con la finalidad de caracterizar la variabilidad espacial y temporal de los niveles de fondo de NO₂ a nivel regional, y complementar la información de las medidas a nivel superficial, se han utilizado medidas diarias de la columna troposférica de NO₂ proporcionadas por el espectrómetro Ozone Monitoring Instrument (OMI) instalado en el satélite Aura de la NASA Earth Observing System (EOS) durante el periodo 2005–2018 (OMI Team, 2012; Krotkov and Veefkind, 2016). Las medidas, promediadas y compartimentadas en áreas cuadradas de 0,25° × 0,25° son realizadas en todas las condiciones atmosféricas siempre y cuando la fracción de nubes en la celda observada sea inferior al 30%. Aún a pesar de que la resolución espacial de las medidas es relativamente baja (~ 30 × 30 km), ésta es adecuada para describir los patrones espacio-temporales de los niveles de fondo de NO₂ con relevancia en la generación de O₃ en el área de estudio. La Figura II - 2 muestra las áreas seleccionadas para la obtención de observaciones. Se trata de áreas denominadas ‘Huelva’, ‘Sevilla’, ‘Córdoba’ y ‘Guadalquivir’, de aproximadamente 5940 km², 4460 km², 11880 km² y 50500 km² respectivamente. Estas áreas de interés se han delimitado a partir de la observación de los niveles medios de OMI-NO₂ de

fondo en verano (mostrados en apartados posteriores). En la figura se pueden observar también las estaciones de CA y captadores difusivos definidos en apartados anteriores para mostrar la cobertura espacial de medidas en superficie disponible.

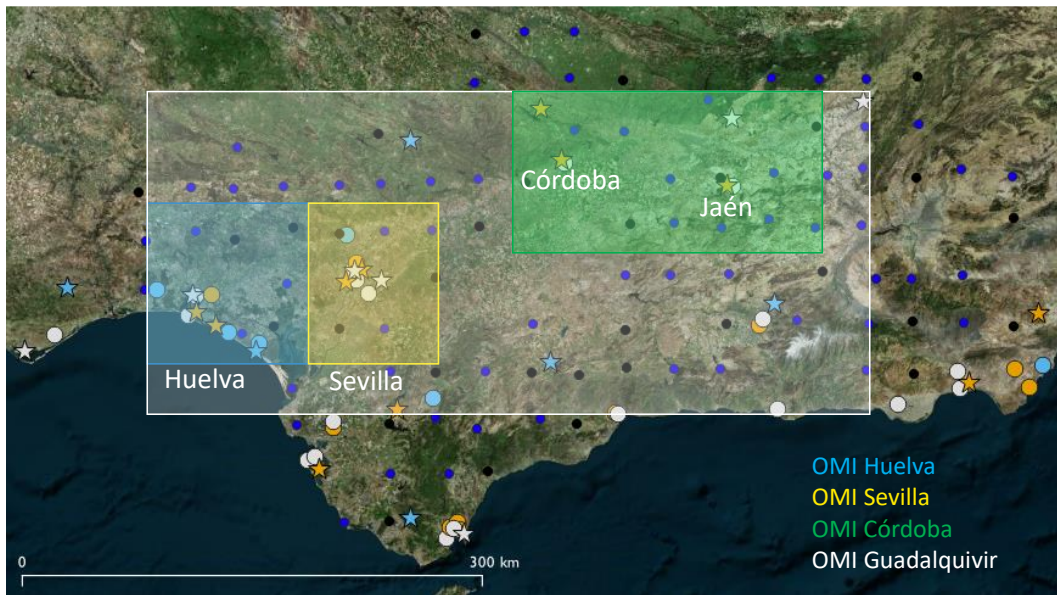


Figura II - 2. Regiones seleccionadas para los cálculos de los niveles de NO₂ de fondo mediante las observaciones de la columna de NO₂ troposférico realizadas por el satélite OMI-NASA. Regiones Huelva, Sevilla, Córdoba y Guadalquivir. Se muestran también las estaciones de CA y captadores difusivos definidos en apartados anteriores para mostrar la distribución espacial de medidas en superficie de los distintos contaminantes.

II.1.2.5. Convenios

II.1.2.5.1. Abreviaciones

Las estaciones de vigilancia de la contaminación del aire pueden clasificarse, según el tipo de área en la que se localizan, como urbanas, suburbanas y rurales; y según la tipología de la principal fuente de emisión que las influye (que determina unos contaminantes predominantes), como de tráfico, industriales o de fondo. Estas tipologías se pueden definir:

(i) Según el tipo de área en la que se localizan:

- Urbanas: las ubicadas en zonas edificadas de forma continua
- Suburbanas: las que se encuentran en zonas con presencia continuada de edificios, separadas por zonas no urbanizadas (pequeños lagos, bosques, tierras agrícolas...)
- Rurales: entendidas como las situadas en aquellas zonas que no satisfacen los criterios de las dos categorías anteriores

(ii) Según la tipología de la principal fuente de emisión influyente:

- De tráfico: las situadas de tal manera que su nivel de contaminación está determinado principalmente por las emisiones procedentes de los vehículos de una calle o carretera próximas
- Industriales: las ubicadas de tal manera que su nivel de contaminación se debe fundamentalmente a la contribución de fuentes industriales

- De fondo: aquellas en las que no se manifiesta ninguna fuente de emisión como predominante.

En este informe, las abreviaciones utilizadas para clasificar las estaciones de CA son, según tipología y área: Tipología urbana (U; de fondo: UB, industrial: UIN y de tráfico: UT), suburbana (S; de fondo: SB industrial: SI) y rural (R; de fondo: RB, industrial: RI y de fondo regional: RFREM).

La abreviación 8h, se refiere a las medias octohorarias de los niveles de O₃; VO, a valor objetivo; UI, umbral de información, VdG, a Valle del Guadalquivir; CA, a calidad del aire.

Las abreviaciones utilizadas para referirse a direcciones son de acuerdo a los ocho rumbos colaterales:

- N - Norte
- NNE - Nornordeste
- NE - Noreste
- ENE - Este-noreste
- E - Este
- ESE - Este-sureste
- SE - Sureste
- SSE - Sur-sureste
- S - Sur
- SSO - Sur-suroeste
- SO - Suroeste
- OSO - Oeste-suroeste
- O - Oeste
- ONO - Oeste-noroeste
- NO - Noroeste
- NNO - Nornoroeste

II.1.2.5.2. Convenios horarios

En este informe la hora de referencia de los datos es UTC. En España, la hora local en horario de invierno es UTC +1h y UTC +2h en horario de verano. La hora asignada es la de inicio de muestreo, es decir, el periodo muestreado entre las 0:00 h y la 1:00 h se asigna a la hora 0, y así sucesivamente hasta llegar a la hora 23 (de las 23:00 h a las 0:00 h). De esta manera, cuando se hace referencia por ejemplo a las 17h UTC, el periodo a considerar es de las 17:00 h a las 17:59 h.

II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.2.1. Vientos dominantes

Antes de describir la variación temporal y espacial del O_3 en la zona de estudio es importante caracterizar los patrones de vientos dominantes en la región para tener más información sobre el transporte atmosférico de emisiones contaminantes y sus productos secundarios (como el O_3). Para ello se han utilizado los datos de 17 torres meteorológicas de la AEMET seleccionadas (Figura II - 1) y se han calculado las rosas de viento de cada año con suficiente disponibilidad de datos desagregadas en periodo diurno y nocturno (ver Figura VI - 5). Se han considerado válidos aquellos años con un mínimo del 80% de registros horarios entre abril y septiembre (ver disponibilidad de datos en la Tabla VI - 2). Como es de esperar, y salvo algún año excepcional, los mismos patrones se repiten por estación a lo largo del periodo con leves variaciones. La Figura II - 3 muestra las rosas de viento diurnas de cada estación meteorológica por año representativo (promedios abril a septiembre, dentro de los patrones habituales en el periodo 2005–2018). Los vientos dominantes en los periodos cálidos del año tienen componente SO a lo largo del eje del VdG, mostrando una progresiva reducción de las velocidades desde el litoral hacia el interior del Valle. Los patrones de viento en algunas zonas están fuertemente influenciados por la orografía como en Cazalla de la Sierra (Sierra Morena), Jaén y Bailén, a medida que el Valle se estrecha y Villanueva del Arzobispo, ubicada en el origen del Valle al O de una cadena montañosa situada transversalmente.

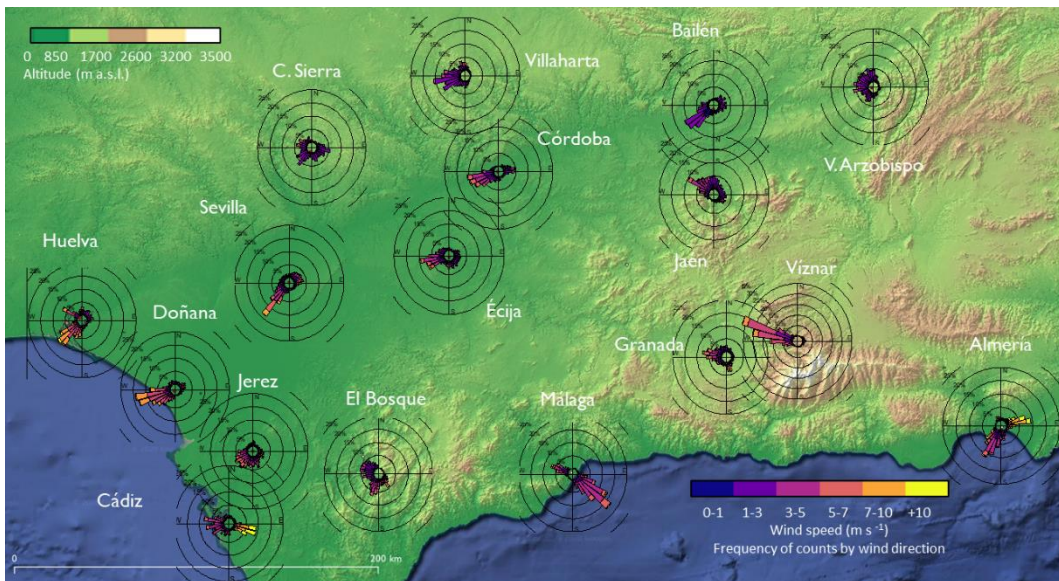


Figura II - 3. Rosas de viento de años representativos (promedios abril a septiembre) en horario diurno (calculado según coordenadas geográficas a lo largo del territorio Andaluz) calculadas a partir de medidas horarias de dirección y velocidad en estaciones meteorológicas de la AEMET [17]. Datos de Huelva/Ronda Este 2017, Doñana (Almonte) 2018, Jerez (aeropuerto) 2015, Cádiz 2017, Sevilla (aeropuerto) 2017, Cazalla de la Sierra 2016, Écija 2019, Córdoba (aeropuerto) 2017, Bailén 2018, Jaén 2015, Villanueva del Arzobispo 2017, El Bosque 2017, Málaga 2017, Villaharta (Espiel - C.Térmica) 2015, Granada (aeropuerto) 2017, Viznar 2017 y Almería (aeropuerto) 2017. Las velocidades de viento están repartidas en los intervalos mostrados en la escala de color inferior, los círculos concéntricos muestran el porcentaje de frecuencias en cada dirección de proveniencia de viento, cada círculo 5%.

II.2.2. Análisis de niveles de contaminantes

II.2.2.1. Variación espacial

La Figura II - 4 muestra la distribución espacial de las concentraciones medias de NO y NO₂ (abril a septiembre, 2005–2018) para las estaciones que cumplen los criterios de selección. Los niveles más altos de NO se registran en la estación sevillana urbana de Torneo (18 µg m⁻³) seguida de estaciones de tipo UIN, SI y UB situadas en Algeciras-La Línea, Granada y Sevilla (8–10 µg m⁻³). Los niveles más bajos de NO (<3 µg m⁻³) se registran en estaciones de RB en Granada, Huelva y Sevilla (Víznar, Matalascañas y Sierra Norte), UB en Portugal (Magalhães y Malpique) y la estación de tipo RI Cobre las Cruces.

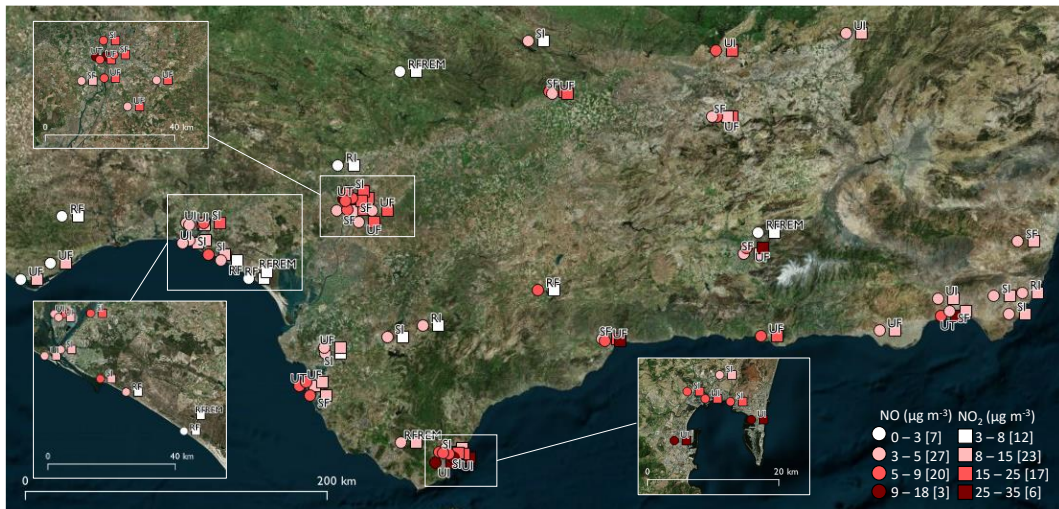


Figura II - 4. Distribución espacial de concentración de contaminantes medidos en las estaciones de CA 2005–2018 con un mínimo de 7 años con una disponibilidad del 75% de valores válidos entre abril y septiembre. Concentraciones medias entre abril y septiembre de NO y NO₂. Cartaya no dispone de datos de NO ni NO₂ y Doñana de NO.

Los mayores niveles de NO₂ se registran en estaciones urbanas de CA situadas en Sevilla (Torneo, UT: 36 µg m⁻³), Granada (Palacio de Congresos: UB, 28 µg m⁻³), Algeciras (Algeciras EPS y La Línea ambas de tipo UIN; 33 y 26 µg m⁻³), Almería (Mediterráneo, UT; 25 µg m⁻³) y Málaga (Carranque, UB: 25 µg m⁻³). Como también cabe esperar, los valores más bajos de NO₂ (3–8 µg m⁻³) se registran en estaciones situadas en Sierra Morena (Sierra Norte, Villaharta y Cobre las Cruces, RFREM, SI y RI), en estaciones de fondo rural de la desembocadura del Guadalquivir (Matalascañas y Doñana) y en estaciones situadas en las cordilleras Penibéticas (Cartuja, Arcos, Prado Rey, Campillos, Víznar) y el litoral almeriense (Bédar, ligeramente por encima de 8 µg m⁻³).

Las mayores concentraciones de NO₂ medidas por los captadores difusivos (valores promedio tomados el mes de mayo) se registran alrededor de Sevilla (6–9 µg m⁻³) y cerca del estrecho de Gibraltar (11 µg m⁻³) y las más bajas en zonas rurales de Sierra Morena, Sierra Nevada, Alcornocales y Cazorla (<2,5 µg m⁻³), ver Figura VI - 2a.

Las concentraciones promedio de los meses de mayo de COVs medidas por los captadores difusivos (benceno, tolueno, etilbenceno, mp-xileno y o-xileno), se distribuyen según la Figura

VI - 2 (b-f). Se observa que los niveles más altos de benceno se registran mayormente en la provincia de Huelva, probablemente debido a la influencia de las emisiones del área industrial de su capital. No se observan patrones espaciales de interés en los otros COVs.

La Figura II - 5 (superior) muestra los percentiles 93,2 de las máximas diarias 8h de O₃ medidas en estaciones de CA y las concentraciones promedio de O₃ del mes de mayo medidas en la red de captadores difusivos. Los valores de percentil 93,2 superiores a 120 µg m⁻³ implican superación del valor objetivo a largo plazo para la protección de la salud.

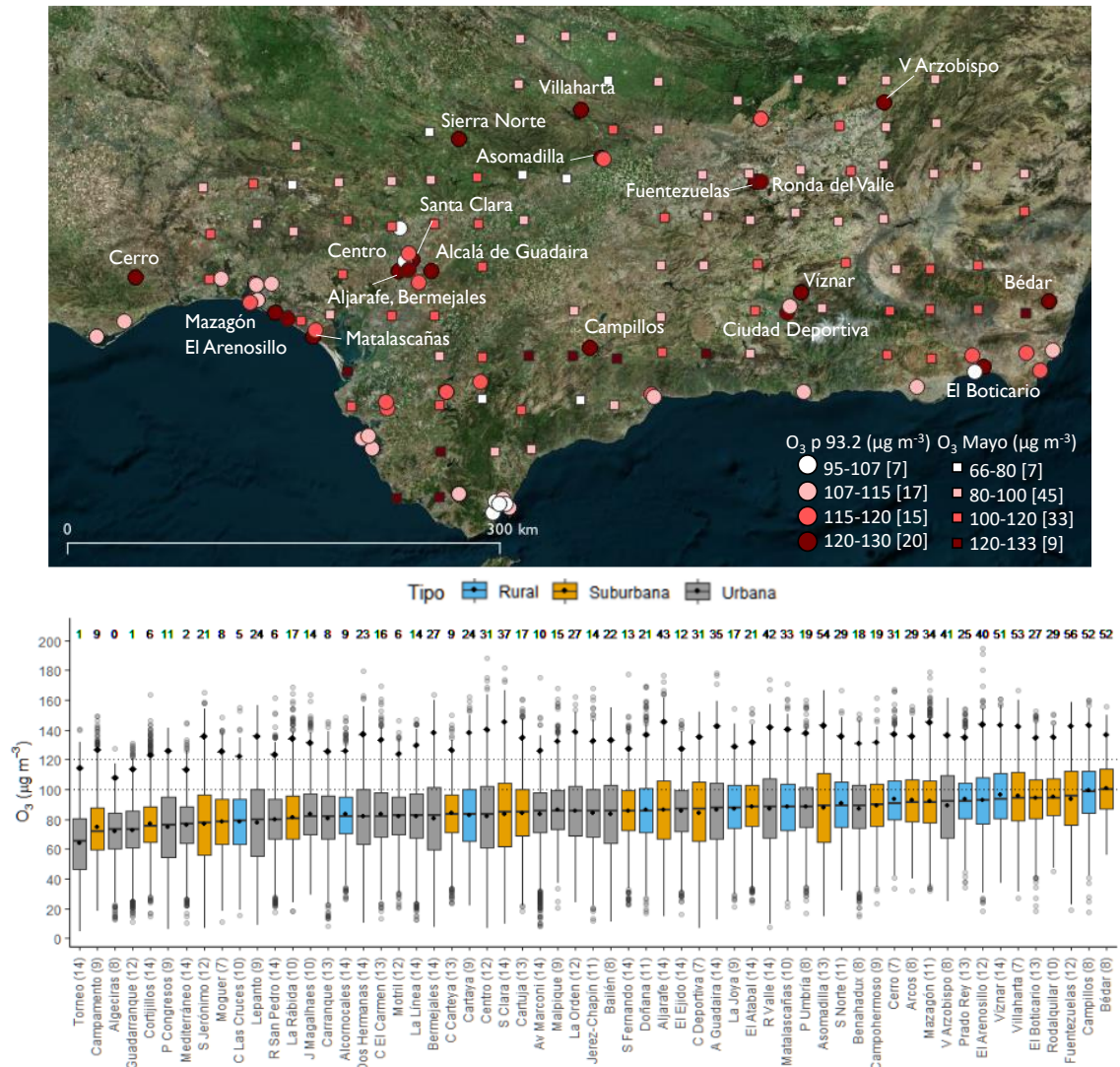


Figura II - 5. (Superior) Distribución espacial del percentil 93,2 de las máximas diarias 8h de O₃ medidas en las estaciones de CA y distribución de las concentraciones medias de O₃ de mayo medidas en la red de captadores difusivos de la Junta de Andalucía. (Inferior) Diagrama de cajas que muestra los estadísticos representativos de los niveles máximos diarios de O₃ registrados en las estaciones de CA a partir de las medias máximas 8h diarias medidas durante todo el año. En el eje x, entre paréntesis, se muestran los años con datos disponibles (con al menos un 75% de disponibilidad entre abril y septiembre). Se muestran los estadísticos (Percentiles 25 y 75 delimitados por cada caja, valor promedio representado mediante un punto, mediana representada con una línea horizontal dentro de la caja, percentiles 99 representados mediante rombos negros y valores atípicos considerados como mayores y menores a 1,5 veces el percentil 75 y el percentil 25 respectivamente en círculos negros). Las líneas discontinuas muestran el valor objetivo para la protección de la salud humana, VO (120 µg O₃ m⁻³ para el máximo diario de 8 h) y el valor guía de la OMS (100 µg O₃ m⁻³ para cualquier promedio de 8h diario). Las cifras superiores muestran el promedio del número de días al año en los cuales en cada estación se supera el VO. Los distintos colores muestran la clasificación de las estaciones por tipo (rural, suburbana o urbana).

La estación portuguesa de Cerro registra valores ligeramente superiores a los $120 \mu\text{g m}^{-3}$, y las estaciones situadas en la costa Atlántica entre las desembocaduras del Guadalquivir y el Odiel, (Mazagón, El Arenosillo y Matalascañas) alrededor de los $125 \mu\text{g m}^{-3}$. Junto con estas últimas, cinco estaciones de Sevilla y alrededores (Aljarafe, Centro, Bermejales, Santa Clara y Alcalá de Guadaira; $120\text{-}125 \mu\text{g m}^{-3}$), Asomadilla ($128 \mu\text{g m}^{-3}$) en Córdoba, Las Fuentezuelas y Ronda del Valle (128 y $125 \mu\text{g m}^{-3}$) en Jaén y Villanueva del Arzobispo ($124 \mu\text{g m}^{-3}$) son las estaciones que registran los valores más altos de O_3 en el VdG.

Las estaciones situadas en Sierra Morena (N del Guadalquivir) registran también valores significativamente altos (Sierra Norte y Villaharta, 120 y $128 \mu\text{g m}^{-3}$). En las Cordilleras Penibéticas (sur de la Cuenca), destacan los niveles de estación malagueña de Campillos que con casi $129 \mu\text{g m}^{-3}$, registra el valor más alto de la comunidad autónoma. En Granada destacan los valores de las estaciones de Víznar y Ciudad Deportiva, (120 y $126 \mu\text{g m}^{-3}$). Por otro lado, los mayores valores en el litoral Mediterráneo son registrados en estaciones situadas en el extremo este de la comunidad, en El Boticario (Almería) y Rodalquilar, ambas con registros de casi $120 \mu\text{g m}^{-3}$ y Bédar, situada 20 km en el interior, $126 \mu\text{g m}^{-3}$.

Se observa como en algunos casos, los niveles más altos de O_3 medidos en estaciones de CA (percentil 93,2) y en captadores difusivos (niveles de fondo, medias de mayo) se registran en áreas cercanas: como en el caso de Campillos y Bédar, en ambos casos en estaciones de fondo situadas en la montaña.

La Figura II - 5 (inferior) muestra un diagrama de cajas caracterizando los estadísticos más representativos de los niveles máximos diarios de O_3 registrados en las estaciones de CA. Las cajas están calculadas a partir de las concentraciones medias máximas 8h diarias ordenadas según el valor de la mediana. Las líneas discontinuas muestran el valor objetivo para la protección de la salud humana, VO ($120 \mu\text{g m}^{-3}$ para el máximo diario del promedio de 8h) y el valor guía de la OMS ($100 \mu\text{g m}^{-3}$ para cualquier promedio 8h diario). Las cifras superiores muestran el promedio del número de días al año en los cuales en cada estación se supera el VO. Se observa como los valores más altos diarios de O_3 tienen tendencia a ser registrados en estaciones suburbanas o rurales, como es esperable, alejadas de posibles fuentes de compuestos consumidores de O_3 . Por el contrario, en estaciones urbanas los valores tienden a ser menores, siendo la estación sevillana de Torneo (tipo UT) la que claramente registra los menores niveles. Casi la totalidad de las estaciones registran sistemáticamente medias 8h por encima del VO, destacando con un promedio de más de 50 días al año de superación las estaciones de Las Fuentezuelas (Jaén) y Asomadilla (Córdoba) situadas en el VdG y Bédar, Campillos, Villaharta y Víznar. En cuanto a los valores extremos registrados (considerados aquí como el percentil 99, lo que representa el 1% de los máximos promedios 8h diarios registrados), destacan las estaciones Sevillanas (Aljarafe, Centro, Santa Clara, Bermejales, Dos Hermanas y Alcalá de Guadaira), que, aunque no están entre las estaciones con mayores promedios de O_3 (debido a la titración nocturna), registran con relativa frecuencia niveles diurnos más elevados que el resto de emplazamientos. De hecho, son las únicas, junto con Mazagón que registran superaciones (1-3 al año) del Umbral de Información ($180 \mu\text{g m}^{-3}$ para el promedio horario), como se muestra en apartados posteriores.

II.2.2.2. Patrones temporales

II.2.2.2.1. Patrones diarios y semanales

La Figura II - 6 muestra los perfiles promedio diarios de las concentraciones de O₃ medidas en las estaciones de CA a lo largo del año. Los distintos perfiles muestran un carácter estacional muy marcado, donde los valores máximos se dan en las horas centrales del día durante los meses cálidos, conforme a las condiciones favorables de producción de este compuesto, cuya generación está asociada a la alta insolación y altas temperaturas.

En varias de las estaciones los valores máximos en meses cálidos se acercan al VO de protección a la salud (120 µg m⁻³). Los valores guía recomendados por la OMS (100 µg m⁻³) son sistemáticamente rebasados entre los meses de abril a septiembre en gran parte de las estaciones.

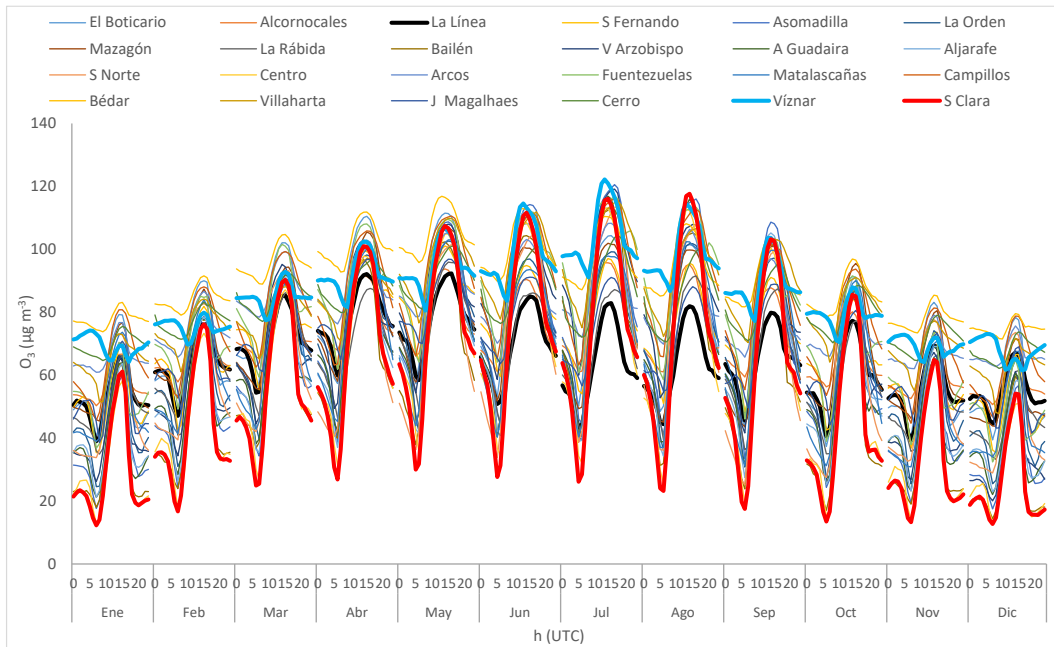


Figura II - 6. Ciclos diarios promedio de concentración de O₃ por mes de las estaciones de CA seleccionadas calculados en base a los datos horarios del periodo 2005–2018. Se destacan algunas estaciones en línea gruesa.

La ubicación tiene una gran influencia en el perfil del ciclo diario de concentraciones de O₃ en función de la altura, proximidad y tipo de fuentes de emisión (de compuestos consumidores o precursores), entre otros. Por ejemplo, las estaciones Víznar, en Sierra Nevada, Granada (tipo RFREM, 1230 m s.n.m) y de S. Clara en Sevilla (tipo SB), muestran patrones diarios muy distintos a pesar de registrar valores máximos promedio anuales de O₃ parecidos. En verano, la estación de Víznar muestra poca amplitud de concentraciones diarias (90–120 µg m⁻³), con niveles estivales nocturnos altos a causa de su posición en una cota elevada, por encima de la capa límite, probablemente bajo la influencia de capas de aire ricas en O₃, alejada de fuentes emisoras de NO (compuesto consumidor de O₃). Por otro lado, S. Clara, en Sevilla ciudad muestra una gran amplitud de valores durante el día (20–120 µg m⁻³) registrando valores nocturnos muy bajos debido a las emisiones de compuestos consumidores de O₃ de tráfico rodado. La estación

de La Línea (tipo UIN) muestra los valores diurnos estivales más bajos debido probablemente a la intensa titración con NO (es la estación con mayores niveles de NO, ver Figura II - 4).

La Figura II - 7 muestra los ciclos semanales promedio de verano de las concentraciones de O₃ observados en las estaciones de CA. En la mayoría de estaciones se observa un aumento de los niveles nocturnos de O₃ durante los fines de semana, probablemente debido a una menor intensidad de titración de O₃ asociada a un menor tráfico. Respecto a los niveles diurnos, durante el fin de semana se observa un ligero descenso de los niveles de O₃ en casi todas las estaciones (excepto en La Línea), lo que sugiere que una aportación significativa de O₃ en las mismas, proviene de transporte local-regional, de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábado y domingo. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de O₃, en donde los niveles de este contaminante transportado desde áreas externas son más elevados por una menor titración del mismo en el fin de semana debido a los menores niveles de NO.

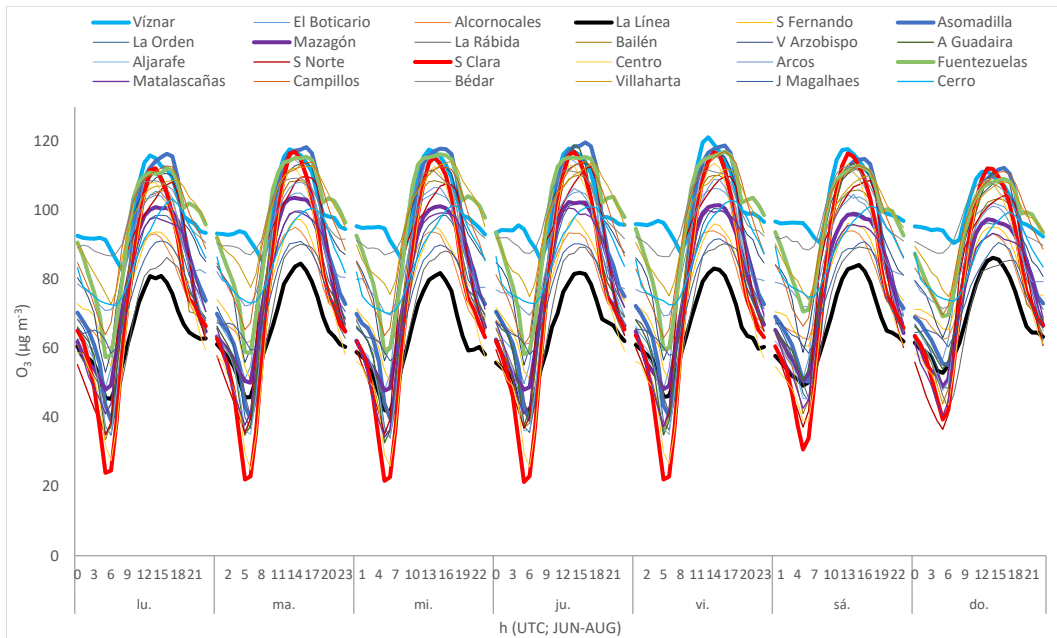


Figura II - 7. Ciclos semanales (promedio junio a agosto) de concentración de O₃ por día de la semana de las estaciones de CA seleccionadas calculados en base a los datos horarios del periodo 2005–2018. Se destacan algunas estaciones en línea gruesa.

Para reducir el efecto de la titración de O₃ por NO, la Figura II - 8 muestra los promedios diarios del mes de julio de las concentraciones de O_x en estaciones situadas en el VdG (litoral, Sevilla e interior del Valle: (a), (b) y (c) respectivamente) y en otras localizaciones de la comunidad andaluza (d). En el litoral Atlántico, las estaciones de CA muestran ciclos diarios de O_x en los que los niveles máximos (48-55 ppb) se registran a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y se mantienen prácticamente constantes hasta las 18h UTC (probablemente debido al aporte de O₃ de masas de aire oceánicas). En las estaciones de la zona de Sevilla (b), los máximos (60-65 ppb) se registran también a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y descienden progresivamente hasta las 18h UTC para posteriormente descender de forma brusca, probablemente por titración. Al E de Sevilla (c): en Córdoba (Asomadilla), y en menor medida en Jaén (Fuentezuelas), Bailén y Villanueva del Arzobispo, se

observan máximos relativos de O_x a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) con posteriores aumentos hasta llegar a los valores máximos (60-66 ppb) a las 17h UTC (por transporte de masas de aire desde el SO).

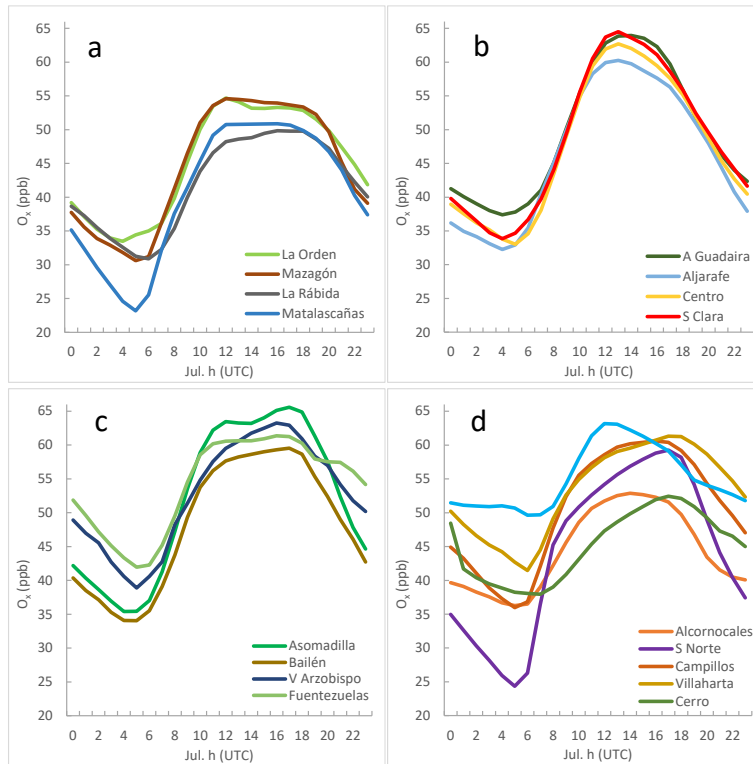


Figura II - 8. Ciclos diarios promedio de concentración de O_x de julio de varias estaciones de CA calculados en base a los datos horarios de O_3 y NO_2 del periodo 2005-2018.

En las otras localizaciones (d) se observan perfiles distintos que en el VdG, donde las estaciones situadas en la vertiente sur de Sierra Morena (de O a E: Cerro, Sierra Norte y Villaharta) muestran ciclos similares, con aumentos progresivos desde las 12h UTC hasta las 17-18h UTC (por fumigación, formación y transporte), probablemente influenciadas por las dinámicas de brisas marina del VdG y de montaña, además de mostrar niveles máximos más elevados cuanto más al E (52, 59 y 61 ppb, respectivamente). La estación de Víznar (de la red EMEP), representativa de los niveles de fondo regional en altura del sector SE peninsular español, muestra los niveles máximos de O_x (63 ppb) a las 12h UTC.

Los máximos relativos o absolutos registrados en todas las estaciones a las 12h UTC, son causados probablemente por la fumigación vertical y formación local de O_3 . En las estaciones en el interior del VdG (c), se observa un aumento de los niveles de O_x posterior a las 12h UTC, probablemente debido a transporte de masas de aire con altos niveles O_3 , especialmente por la circulación de brisas marinas.

II.2.2.2.2. Patrones de los promedios 8h diarios máximos de O_3

Se han calculado los valores máximos diarios de las concentraciones promedio 8h. De esta manera se reduce el efecto generalmente nocturno de la titración de O_3 , que reduce marcadamente los niveles medios de este contaminante en zonas urbanas e industriales (ver

estación de Santa Clara en Figura II - 7 como ejemplo). La Figura II - 9 muestra los ciclos mensuales de O₃ de las 24 estaciones de CA representativas agrupados por perfiles mensuales semejantes. Los niveles de O₃ son calculados a partir de las máximas diarias de las medias móviles 8h en el periodo 2005–2018 para cada mes. Se observa como las estaciones del litoral Atlántico y Mediterráneo localizadas fuera de la influencia del VdG (Figura II - 9a) muestran un aumento acusado de los niveles de O₃ los primeros meses del año hasta mayo, cuando se registran los máximos anuales y descienden de forma moderada en los meses posteriores. Las estaciones de CA de influencia Mediterránea muestran los máximos más elevados (El Boticario y Bédar: 110-117 µg m⁻³) a excepción de La Línea, que situada en Gibraltar registra valores más bajos de O₃, probablemente debido a los altos niveles de NO de la zona (ver Figura II - 4).

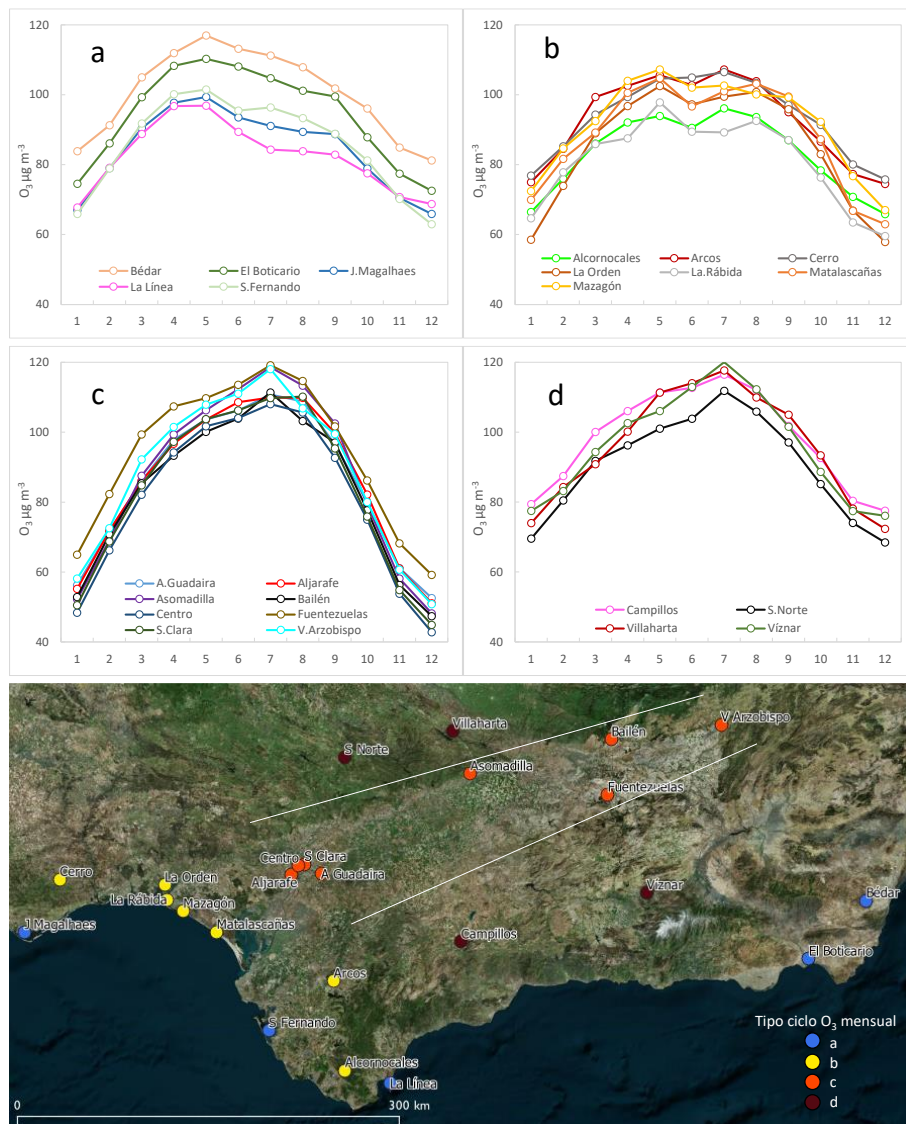


Figura II - 9. Ciclos mensuales de las máximas diarias de las medias móviles 8h de O₃ medidas en las estaciones de Bédar, El Boticario, Arcos, Alcornocales, La Línea, San Fernando, Asomadilla, Villaharta, Víznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Bailén, Las Fuentezuelas, Villanueva del Arzobispo, Campillos, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Sierra Norte, Cerro, J. Magalhães. Las estaciones están agrupadas por similitud de perfil de los ciclos mensuales.

Las estaciones de CA incluidas en la Figura II - 9b se caracterizan por mostrar los niveles de O₃ altos de forma mantenida con poca variación entre abril y septiembre. Las estaciones de la

desembocadura del VdG (La Orden, La Rábida, Mazagón y Matalascañas) marcan máximos en mayo ($95-105 \mu\text{g m}^{-3}$) seguidos de mínimos relativos en junio y aumentos en julio-agosto. Arcos y Alcornocales, en la zona interior-sur de la comunidad, muestran un comportamiento paralelo donde los máximos se registran en julio.

Las estaciones del VdG Figura II - 9c, muestran comportamientos caracterizados por un aumento acusado de las concentraciones en primavera, marcados máximos en julio ($110-112 \mu\text{g m}^{-3}$ en Sevilla y alrededores y $117-120 \mu\text{g m}^{-3}$ en el interior), bruscos descensos en otoño y los menores niveles de O_3 en invierno de la Comunidad ($50-60 \mu\text{g m}^{-3}$). En los límites del Valle, las estaciones de la Figura II - 9d, situadas en Sierra Morena y las cordilleras Penibéticas, se caracterizan por registrar perfiles marcados en forma de 'V' invertida con máximo en verano ($110-120 \mu\text{g m}^{-3}$), pero con niveles relativamente altos de O_3 en invierno ($65-80 \mu\text{g m}^{-3}$).

Así pues, en las zonas costeras andaluzas fuera del VdG los máximos del percentil 93,2 8h de O_3 se registran en mayo, mientras que éstos se registran en julio en las del interior del VdG. Esta diferenciación se debe probablemente al mayor desarrollo estival (julio) de la capa de mezcla en zonas interiores del VdG que favorece una mayor fumigación de capas altas con altos niveles de O_3 , así como una mayor circulación de brisas marinas que favorece el transporte de precursores hacia el interior. En la costa la propia brisa favorece el adelgazamiento de la capa de mezcla y disminuye a su vez la fumigación, así como la entrada de masas de aire marino con menos precursores y O_3 . En la zona de Huelva la situación es intermedia, con máximos en mayo y en julio.

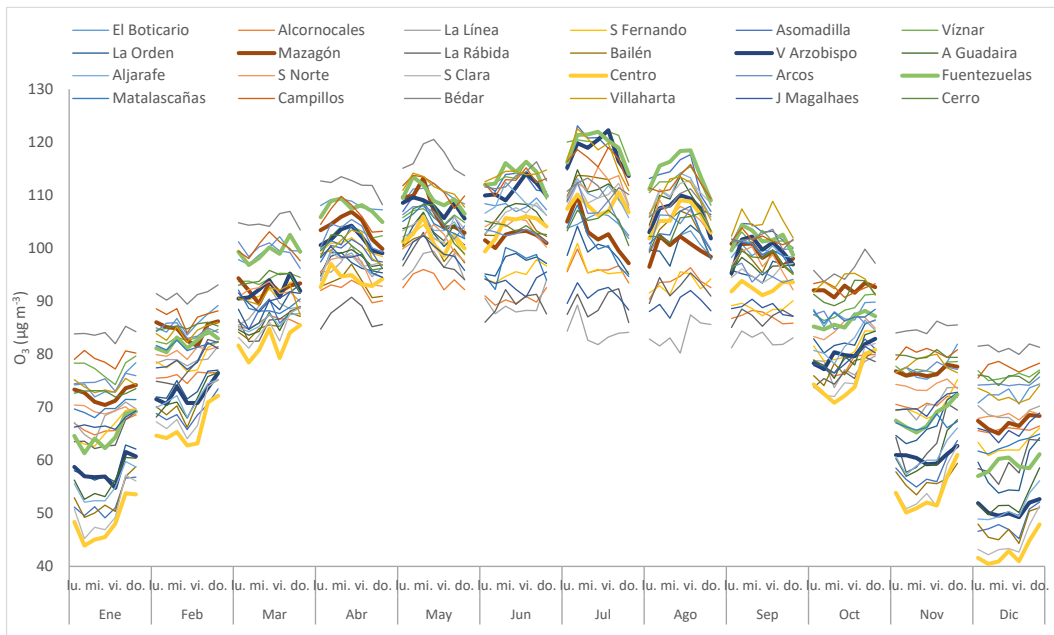


Figura II - 10. Ciclos semanales promedio de concentración de O_3 por mes de las estaciones de CA seleccionadas calculados en base a las máximas diarias 8h a partir de los datos horarios del periodo 2005–2018. Se destacan algunas estaciones en línea gruesa.

En la Figura II - 10 se pueden observar los niveles máximos 8h diarios medios por día de la semana para cada mes, promediados durante el periodo en estudio. Durante los meses menos cálidos, se observa el típico efecto fin de semana de O_3 en estaciones influenciadas por el tráfico

urbano (la menor emisión de NO durante sábado y domingo, provoca un aumento de niveles de O₃). Sin embargo, en estas mismas estaciones, se observa un comportamiento inverso en los meses más cálidos, donde durante los fines de semana las concentraciones de O₃ descienden, indicación clara de la importancia de la formación y transporte local/regional. En algunos casos, los lunes también registran concentraciones mínimas debido al aporte de O₃ generado a nivel regional, donde la reducción de O₃ producida debido a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase respecto al domingo. Se observan también niveles más altos en algunas estaciones durante los martes, que podrían responder al desfase de un día desde el arranque de focos emisores como industrias los lunes, en aquellas estaciones donde los niveles de O₃ tienen aportación significativa de generación y transporte regional/local.

II.2.2.2.3. Tendencias inter-anales

En este apartado se han detectado y estimado las posibles tendencias inter-anales con significancia estadística mediante el uso del paquete Openair (Carslaw and Ropkins, 2012) que implementa el test no-paramétrico de Mann-Kendall con el estimador Theil-Sen (Theil, 1950; Sen, 1968), procedimiento habitualmente utilizado en climatología. Este método no requiere que los datos utilizados muestren una distribución estadística concreta en las series temporales y es robusto a valores extremos y valores ausentes.

En el informe sobre tendencias de contaminación del aire en Europa de EMEP (EMEP-CCC, 2016), se recomienda una disponibilidad mínima del 75% de datos durante el periodo a estudiar para la estimación de tendencias temporales. La disponibilidad de datos de las estaciones de CA comprende el periodo 2005–2018 y la de los captadores difusivos, 2006–2017. De esta manera, para el cálculo de las tendencias temporales, se han considerado los datos de aquellas estaciones de CA que disponen de al menos 10 años válidos (disponibilidad >75% de datos entre abril y septiembre) y de aquellos captadores difusivos con un mínimo de 9 años (disponibilidad de datos promedio de mayo o de al menos dos de los tres meses de verano, según el periodo estudiado en cada momento).

En este apartado se estiman las tendencias temporales de los niveles de NO_x y O₃ en superficie (NO, NO₂ y O₃ medidos en estaciones de CA, y NO₂ y O₃ en captadores difusivos).

La Figura II - 11 muestra las estimaciones de tendencia temporal de las concentraciones promedio de primavera-verano NO, NO₂ y O₃ (a,b,c) y los percentiles 93,2 de las máximas diarias 8h de O₃ (d) calculadas mediante el método Mann-Kendall para el periodo 2005–2018. Se observa un descenso generalizado de los niveles promedio de NO de primavera y verano (observado en 23 estaciones con significación estadística, media de -4,2% NO año⁻¹, con desviación estándar de 1,6) así como de los niveles de NO₂ (28 estaciones con significación estadística, media -3,1% NO₂ año⁻¹, desviación estándar 1,5). En las estaciones RFREM, representativas de los niveles de fondo regionales, se observan descensos de NO₂ en Doñana y Víznar (Granada) y de NO en Víznar (Doñana no mide NO). En el VdG se observan descensos de NO₂ y NO a nivel local en Sevilla, Córdoba, Jaén y Bailén.



Estación CA	tipo	pend.%	pend.	signif.	tendencia
Benahadux	UI	-4.3	-0.2	***	NO↓
		-2.7	-0.3	***	NO₂↓
El Boticario	SF	-0.7	-0.1	*	NO₂↓
		-0.4	-0.3	+	O₃↓
El Ejido	UF	-0.7	-0.9	*	p93.2↓
		-3.6	-0.2	***	NO↓
La Joya	RI	-1.1	-0.1	*	NO₂↓
		-6.3	-0.8	***	NO₂↓
Mediterráneo	UT	-1.6	-0.1	*	NO↓
		-3.6	-1.1	***	NO₂↓
		0.8	0.5	**	O₃↑
Algeciras	UI	-3.6	-0.4	***	NO₂↓
		-2.1	-0.9	***	NO₂↓
Av Marconi	UT	-7.4	-0.7	***	NO↓
		-4.5	-0.9	***	NO₂↓
C Carteya	SI	0.5	0.4	+	O₃↑
		-5.6	-0.4	***	NO↓
Cartuja	SI	-2.6	-0.4	***	NO₂↓
		-0.8	-0.9	*	p93.2↓
		10.8	0.2	*	NO↑
Cortijillos	SI	8.4	0.3	***	NO↑
		-0.8	-0.6	*	O₃↓
		-1.1	-1.3	***	p93.2↓
Guadarranque	UI	-2.4	-0.5	**	NO₂↓
		-2.3	-1.8	***	O₃↓
		-2.2	-2.6	***	p93.2↓
Jerez-Chapín	UF	-1.0	-0.6	+	O₃↓
		-1.0	-0.1	*	NO₂↓
La Línea	UI	3.4	0.2	*	NO↑
		-0.6	-0.4	+	O₃↓
Prado Rey	RI	-0.8	-1.0	*	p93.2↓
		-7.1	-0.8	***	NO↓
R San Pedro	UF	-2.4	-0.4	***	NO₂↓
		-0.4	-0.5	+	p93.2↓
S Fernando	SF	-6.7	-0.5	***	NO↓
		-3.6	-0.6	***	NO₂↓
		-0.9	-0.7	**	O₃↓
Asomadilla	SF	-0.8	-1.0	*	p93.2↓
		-5.1	-0.3	***	NO↓
		-3.6	-0.6	***	NO₂↓
Lepanto	UF	0.8	0.6	***	O₃↑
		-4.3	-0.2	***	NO↓
Motril	UF	-3.0	-0.6	***	NO₂↓
		-2.6	-0.2	*	NO↓
		-3.4	-0.9	***	NO₂↓
Víznar	RFREM	1.3	0.8	*	O₃↑
		-2.2	0.0	*	NO↓
C El Carmen	UI	-3.6	-0.2	***	NO₂↓
		-0.7	-0.5	*	O₃↓
Doñana	RFREM	-7.6	-0.4	***	NO₂↓
La Orden	UI	1.1	0.8	***	O₃↑
La Rábida	SI	-5.2	-0.9	***	NO₂↓
P Umbria	UI	-0.9	-0.6	*	O₃↓
Baileán	UI	-3.6	-0.2	*	NO↓
		-6.3	-0.5	***	NO↓
Fuentesueñas	SF	-4.3	-1.1	***	NO₂↓
		-2.3	-0.3	***	NO₂↓
R Valle	UF	-0.3	-0.4	+	p93.2↓
		-2.6	-0.2	***	NO↓
Carranque	UF	-3.1	-0.7	***	NO₂↓
		-3.4	-0.3	***	NO₂↓
El Atabal	SF	-2.1	-0.6	*	NO₂↓
		0.6	0.4	*	O₃↑
J Magalhaes	UF	-3.1	-0.2	***	NO↓
		-1.4	-0.3	***	NO₂↓
Malpique	UF	-1.1	-0.9	***	O₃↓
		-0.8	-1.0	**	p93.2↓
A Guadaira	UF	-0.8	-0.9	+	p93.2↓
		-5.8	-0.3	***	NO↓
		-3.8	-0.8	***	NO₂↓
Aljarafe	SF	-0.4	-0.5	*	p93.2↓
		-4.4	-0.2	***	NO↓
		-4.3	-0.8	***	NO₂↓
Bermejales	UF	-0.9	-0.7	**	O₃↓
		-1.3	-1.8	***	p93.2↓
		-4.4	-0.4	***	NO↓
Centro	UF	1.0	0.6	***	O₃↑
		-0.2	-0.3	+	p93.2↓
Dos Hermanas	UF	0.8	0.6	*	O₃↑
		-2.8	-0.1	***	NO↓
		-3.0	-0.6	***	NO₂↓
S Clara	SF	-0.9	-0.7	***	O₃↓
		-1.1	-1.4	***	p93.2↓
		-4.6	-0.5	***	NO↓
S Norte	RFREM	-3.9	-1.0	***	NO₂↓
		-0.5	-0.4	+	O₃↓
Torneo	UT	-1.0	-1.3	*	p93.2↓
		-2.1	-0.4	***	NO↓
		-1.5	-0.6	*	NO₂↓

Figura II - 11. Tendencias temporales de las concentraciones medias abril–septiembre medidas en las estaciones de CA durante el periodo 2005–2018. Izquierda: distribución espacial de las tendencias con significancia estadística de (a) NO, (b) NO₂ y (c) O₃ y (d) percentil 93,2 de las máximas diarias 8h de O₃ medidas en las estaciones de CA durante el periodo 2005–2018. Derecha: Estimaciones de las tendencias temporales de los niveles de NO, NO₂ y O₃ calculadas mediante el método Theil-Sen para el periodo. Los símbolos mostrados valor-p (p.stars) muestran cuán estadísticamente significativa es la tendencia estimada: p<0.001 = *** (significancia estadística superior), p<0.01 = ** (media), p<0.05 = * (moderada), p<0.1 = + (baja). La clasificación de las estaciones de CA es: urbanas (tráfico, industrial o fondo: UT, UIN, UB), suburbanas (industrial o fondo: SI, SB), rurales (industrial, de fondo o de fondo regional: RI, RB, RFREM). Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística de las estaciones que disponen de un mínimo de 10 años con un mínimo de disponibilidad del 75% en el periodo abril–septiembre.

Los niveles de fondo de NO₂ medidos por la red de captadores difusivos de la Junta de Andalucía siguen tendencias temporales con reducciones ligeramente superiores a las estaciones de CA (Figura VI - 3), pues se observa que 20 de los 83 captadores difusivos que disponen de al menos 9 años de datos válidos registran un descenso de los niveles de NO₂ (-4% NO₂ año⁻¹, desviación estándar 1,1) para medias de mayo. También se han calculado las medias junio-agosto donde 14 de 25 captadores con suficiente disponibilidad de datos registran descensos parecidos: (-4,3% NO₂ año⁻¹, desviación estándar 1,3). Se puede observar como parte del VdG mantiene los niveles de fondo de NO₂ durante el periodo 2006–2017, pues no se observan descensos al E de Córdoba ciudad. Sin embargo, como se ha comentado más arriba, cabe destacar la insuficiente cobertura espacial de captadores difusivos a sotavento de focos significativos de NO₂. Los descensos en niveles de fondo de NO₂ se observan en captadores situados mayormente en localizaciones del O de Huelva, del interior de Cádiz, Málaga y Almería, y de Sevilla.

El menor descenso de los valores de fondo de NO₂ medidos mediante el satélite OMI (ver más abajo) respecto a los urbanos e industriales medidos en las estaciones de CA durante el periodo de estudio, podría indicar que la crisis económica tuvo un efecto más acusado en el sector del transporte particular que en la industria.

Con respecto a los niveles promedio de O₃ en primavera y verano, 13 estaciones de CA mayoritariamente urbanas/suburbanas registran disminuciones estadísticamente significativas (-0,9% O₃ año⁻¹, desviación estándar 0,4) y 8 estaciones principalmente urbanas registran aumentos (+0,9% O₃ año⁻¹). No se observa un patrón espacial claro a lo largo del VdG. A nivel de fondo, de las 3 estaciones RFREM, sólo Sierra Norte (situada en Sierra Morena) registra una tendencia a la reducción de las concentraciones de O₃ con significación estadística. Se observan también relativamente pocas tendencias con significación estadística de los niveles de fondo de O₃ medidos en captadores difusivos, Figura VI - 4. De los 93 captadores con al menos 9 años de datos válidos (promedios de mayo), destacan descensos en 3 captadores de Huelva. Sin embargo, los niveles promedio de verano muestran aumentos estadísticamente significativos (+2,9% O₃ año⁻¹) en 6 captadores difusivos a lo largo del VdG y Sierra Morena.

Los niveles extremos de O₃, cuantificados mediante el percentil 93,2 de las máximas diarias 8h, muestran un descenso generalizado en 15 estaciones mayoritariamente urbanas/suburbanas con significación estadística (media -0,8% año⁻¹, desviación estándar 0,5), al igual que ha sido descrito para Europa y EE.UU. por Paoletti et al. (2014). Los niveles de fondo del percentil 93,2 (medidos en las 3 estaciones RFREM) no muestran ninguna tendencia. Las tendencias con significación estadística al aumento observadas en los niveles promedio de O₃ de seis estaciones urbanas o suburbanas que a su vez registran descensos con significación estadística en los niveles de NO, son probablemente consecuencia de una menor destrucción de O₃ por titración

con NO_x como lo observado en otras áreas (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Querol et al. 2016).

II.2.2.2.4. Patrones y tendencias de NO_2 de fondo observados en OMI-NASA

En la Figura II - 12 se observan los patrones y tendencias temporales de los niveles de NO_2 de fondo observados mediante la herramienta OMI-NASA para las zonas definidas en la Figura II - 2 (Huelva, Sevilla, Córdoba-Jaén y Guadalquivir) en el periodo 2005–2018. Las observaciones de NO_2 , indican los mayores niveles de fondo del contaminante en Sevilla, Gibraltar, Málaga y el Mar de Alborán, probablemente debido al intenso tráfico marítimo que circula por el Estrecho (a).

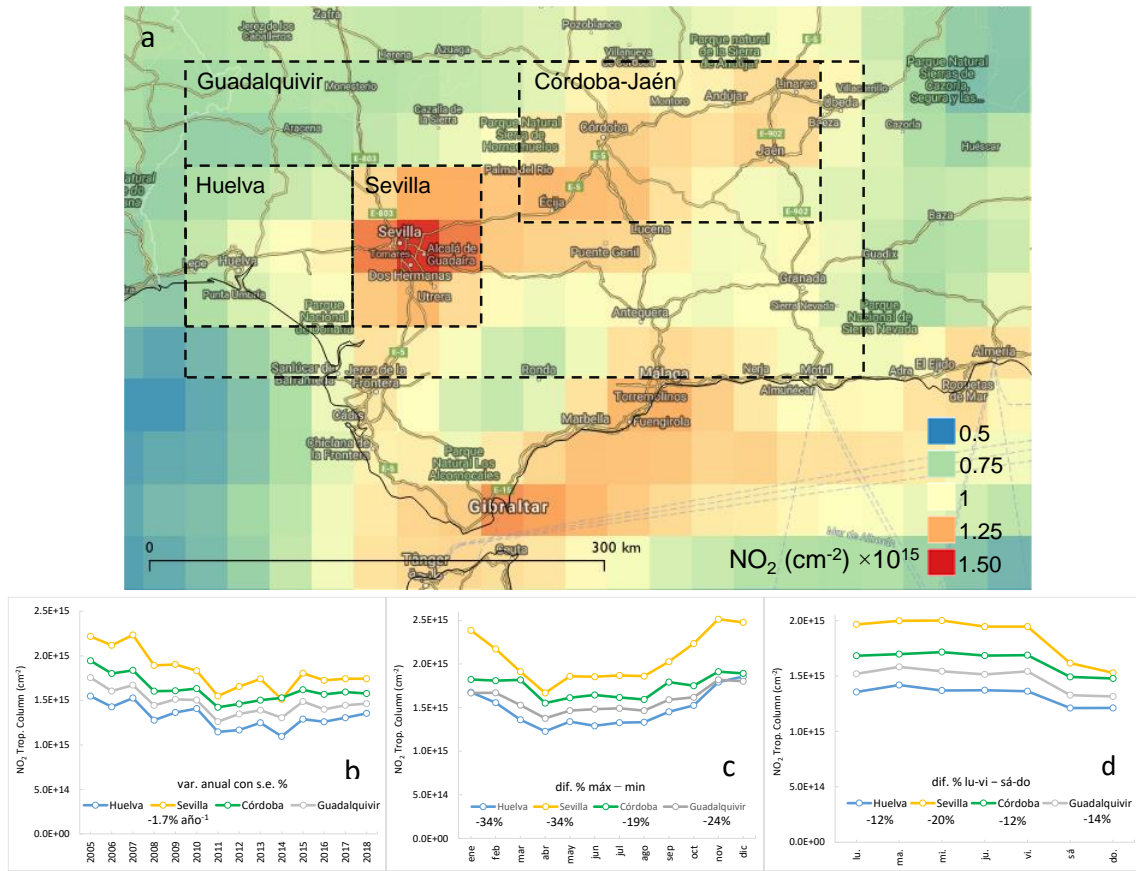


Figura II - 12. Patrones y tendencias de los niveles de NO_2 de fondo (en moléculas de NO_2 por cm^2) observadas mediante el satélite OMI-NASA en las regiones definidas en la Figura II - 2 (Huelva, Sevilla, Córdoba-Jaén y Guadalquivir) durante el periodo 2005–2018: (a) distribución espacial promedio de los niveles de fondo de NO_2 observados (abril–septiembre) y regiones seleccionadas para los patrones de las subfiguras b, c y d. Se observa a modo cualitativo el trayecto de la pluma de Sevilla y Huelva siguiendo el eje NE del VdG con incrementos de intensidad relativos en Écija, Córdoba y Jaén. (b) Tendencias temporales de las concentraciones (medias abril–septiembre) a lo largo del periodo. (c) Ciclos anuales y (d) ciclos semanales (abril–septiembre).

Los niveles de NO_2 de fondo observados con OMI muestran a modo cualitativo que los mayores niveles de NO_2 se registran en y alrededor de Sevilla. El penacho de contaminación de Sevilla se transporta diariamente a lo largo del eje del VdG preferente en dirección NE con incrementos de intensidad relativos en Écija, Córdoba y Jaén. Los niveles en la zona urbana e industrial de Huelva son muy inferiores a los de Sevilla. En el periodo nocturno el transporte del penacho de Sevilla será predominantemente en sentido SO, ello no queda reflejado en el mapa de los niveles

NO₂ OMI porque éstos se miden por absorción del *backscattering* de la radiación solar y por tanto en el periodo diurno. Tal como apuntaba ya Diéguez et al., (2009), los altos niveles de O₃ que se registran alrededor de Sevilla se deben a la interacción entre los altos niveles de NO₂ de la zona sevillana con los altos niveles de COVs antropogénicos derivados de las emisiones de la refinería de Nuevo Puerto y otros posibles focos antrópicos, y de fuentes biogénicas de los mismos. Así pues, a pesar de que la mayoría de los ambientes urbanos tienen condiciones de generación de O₃ dominados por los COVs (dado que generalmente los niveles de NO_x son muy elevados), los altos niveles de COVs de la zona, hacen que ésta sea dominada por los NO_x.

Se observa un claro descenso de los niveles de NO₂-OMI de fondo (promedios de primavera y verano, Figura II - 12b) en todas las áreas en el periodo 2005–2011 en donde se aprecia un descenso acusado en 2008, año del inicio de la crisis económica, y una recuperación lenta hasta la actualidad. En todo el periodo, el área (con mayores niveles de NO₂) de Sevilla registra una tendencia con significación estadística de descenso de los niveles de OMI-NO₂ de primavera y verano de NO₂ (-1,7% año⁻¹). También es importante resaltar que el descenso en la zona sevillana es más acentuado que en la cordobesa, de tal manera que la diferencia entre ellas se ha reducido un 50% entre 2005 y 2018. Igualmente, y aunque se aprecia un comportamiento prácticamente paralelo del NO₂-OMI de fondo entre las áreas de Sevilla y Huelva a lo largo del periodo, la diferencia entre ambas se reduce un 8% del 2005 al 2018.

En las áreas de Huelva, Sevilla, Córdoba y Guadalquivir, los patrones mensuales (Figura II - 12c), muestran los niveles máximos de NO₂-OMI en los meses de invierno y los mínimos niveles en abril (y de mayo a agosto) con niveles un 34%, 34%, 19% y 24% menores, respectivamente. Las mayores diferencias intra-anales de los niveles de NO₂ en la parte O del VdG (Sevilla y Huelva, que muestran también comportamientos paralelos) es el resultado de la mayor convección (altura de capa de mezcla) e intensidad de la brisa marina en los meses cálidos, lo que conlleva una mayor dilución. Los niveles de fondo muestran un claro patrón semanal donde las concentraciones son un 12%, 20%, 12% y 14% menores respectivamente los fines de semana con respecto la semana laboral (d) respectivamente en Huelva, Sevilla, Córdoba y Guadalquivir.

II.2.2.2.5. Comparación de tendencias de niveles de NO₂ en superficie y de NO₂-OMI troposférico

La Figura II - 13 muestra la comparación de las tendencias de los niveles de NO₂-OMI troposférico en columna, con los NO₂ en superficie registrados en las estaciones de CA para diferentes zonas. En Sevilla, y alrededores, y el VdG el descenso es claramente más acusado desde 2008 en las estaciones de fondo urbano y suburbano que para la columna NO₂-OMI de fondo troposférico, el cual incluso incrementa ligera pero claramente desde 2011. Estas tendencias diferentes han causado que el gap entre NO₂-OMI y NO₂ de superficie haya incrementado marcadamente en los últimos años, tal como muestra la citada figura. Tanto el menor descenso de NO₂-OMI de fondo troposférico, respecto al NO₂ de las estaciones de CA, así como el ligero aumento generalizado desde 2011 en el NO₂-OMI troposférico puede deberse al incremento de emisiones ajenas a las urbanas e industriales, tales como el incremento de tráfico rodado extraurbano o la quema de biomasa doméstica y agrícola o bien a que la crisis económica con inicio en 2008 tuvo un efecto más acusado en el sector del transporte particular que en la industria.

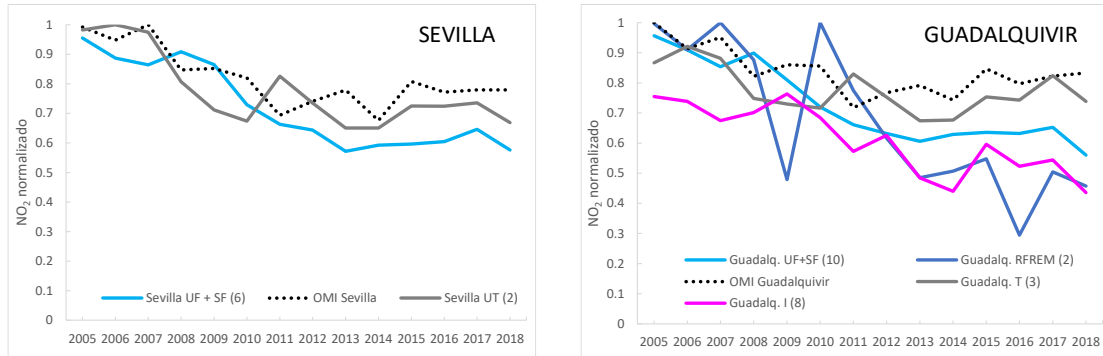


Figura II - 13. Comparación de las tendencias de niveles NO_2 -OMI troposférico en columna, con los NO_2 en superficie registrados en las estaciones de CA para el área de Sevilla y para el VdG. Las concentraciones medias de abril a septiembre de cada estación se han normalizado dividiendo por el valor máximo registrado en cada estación durante el periodo para obtener valores comprendidos en un rango de 0 a 1. Posteriormente se han promediado los valores normalizados, razón por la cual no todas las tendencias comienzan en 1.0.

II.2.2.3. Episodios de O_3

En los siguientes apartados se analizan los episodios de altos niveles de O_3 . Para ello se analizan las situaciones en las que (i) se supera el umbral de información (promedio horario de $180 \mu\text{g m}^{-3}$ de O_3), (ii) aquellos días en los que se alcanzan los $150 \mu\text{g m}^{-3}$ de O_3 como promedio horario ('umbral 150'), representativo de situaciones episódicas, y (iii) situaciones en las que se superan los VO de protección a la salud (media móvil 8h máxima diaria $\text{O}_3 > 120 \mu\text{g m}^{-3}$). Para el análisis de la variabilidad espacial se utilizan los datos de todas las estaciones que cumplen los criterios de selección y en los patrones temporales los de aquellas 24 estaciones que se consideran representativas del territorio. Aunque en la normativa se especifica superación de umbrales, en este estudio también se consideran eventos donde las concentraciones son iguales a los umbrales para disponer de más número de ocurrencias y por ello, más estadística.

II.2.2.3.1. Superaciones del umbral de información (promedio horario $\text{O}_3 \geq 180 \mu\text{g m}^{-3}$)

La Figura II - 14 muestra, para cada estación, el número de superaciones del umbral de información (media horaria $\text{O}_3 \geq 180 \mu\text{g m}^{-3}$). La línea punteada (eje 'y' secundario) muestra la suma de superaciones de todas las estaciones consideradas dividida por el número anual de estaciones con datos válidos para poder comparar las superaciones en años distintos, sin la influencia del número de estaciones en operación.

Las superaciones del umbral de información son relativamente escasas en Andalucía, si se comparan con Cataluña o Madrid, y muestran una tendencia inter-anual irregular y altamente influenciada por las olas de calor, sin embargo, siguen una tendencia significativamente estadística a la disminución a lo largo del periodo ($-6,9\% \text{ año}^{-1}$). En la serie temporal destacan los años 2005, 2006, 2007, 2008, 2010, 2013, 2015 y 2017 con mayor número de superaciones (16, 25, 22, 29, 19, 17, 14 y 20 respectivamente), éstas gobernadas por las superaciones registradas en estaciones en y alrededor de Sevilla (Santa Clara, Aljarafe, Alcalá de Guadaíra y Centro).

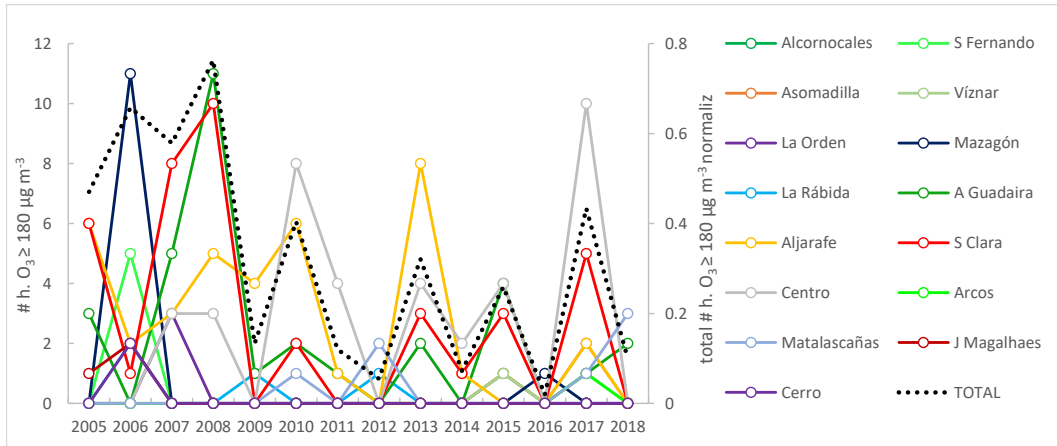


Figura II - 14. Tendencias temporales de superaciones horarias del umbral de información $O_3 \geq 180 \mu\text{g m}^{-3}$ registradas por estación de CA y año en el periodo 2005–2018. La línea punteada (eje secundario) muestra las superaciones totales normalizadas (totales divididas por el número de estaciones con datos válidos, para cada año). Estaciones de CA: Arcos, Alcornocales, San Fernando, Asomadilla, Víznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Cerro, J. Magalhães.

El año 2006 se caracteriza por registrar un número significativo (17) de superaciones en estaciones de influencia atlántica como Mazagón, San Fernando, Magalhães, Cerro y La Rábida (11, 5, 2, 2 y 2 respectivamente) y pocas superaciones (3) en las estaciones Sevillanas, las mismas que en el resto del periodo de estudio son las que registran un mayor número de superaciones. Los años 2009, 2011, 2012, 2014, 2016 y 2018 son los años con menor registro de superaciones (6, 6, 3, 3, 1 y 5 respectivamente).

II.2.2.3.2. Superaciones del umbral horario de $O_3 \geq 150 \mu\text{g m}^{-3}$

En este estudio se establece el ‘umbral 150’ (promedio horario de $O_3 \geq 150 \mu\text{g m}^{-3}$), arbitrario pero considerado representativo de las situaciones episódicas, debido a la relativa baja frecuencia de ocurrencia de superaciones del umbral de información para mejorar la cobertura estadística del análisis temporal. La Figura II - 15 muestra la distribución del número de superaciones de este umbral por estación y año. Se observa otra vez que las estaciones Sevillanas son las que registran el máximo número de superaciones del umbral 150 (>25 veces por estación y año, llegando hasta casi las 40 superaciones anuales de las estaciones de Aljarafe y Santa Clara). La distribución de las superaciones sigue un patrón espacial muy distinto al de los valores máximos de O_3 (Figura II - 5, distribución de las medias móviles 8h máximas diarias) que se distribuyen en estaciones de la costa Atlántica, a lo largo del VdG y algunas localizaciones del interior de la comunidad.

La Figura II - 16 muestra, para cada estación, el número anual de superaciones del umbral 150. Como en el caso del umbral de información, para poder comparar los distintos años, la línea punteada muestra las superaciones totales normalizadas al número de estaciones con datos válidos para cada año. Se observa una gran variabilidad del número de superaciones del umbral horario de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ en función del año, sin embargo, existe una tendencia con significación estadística a la disminución a lo largo del periodo (-6.0 \% año^{-1}). Destacan los años 2006 y 2015 con el máximo número de superaciones.

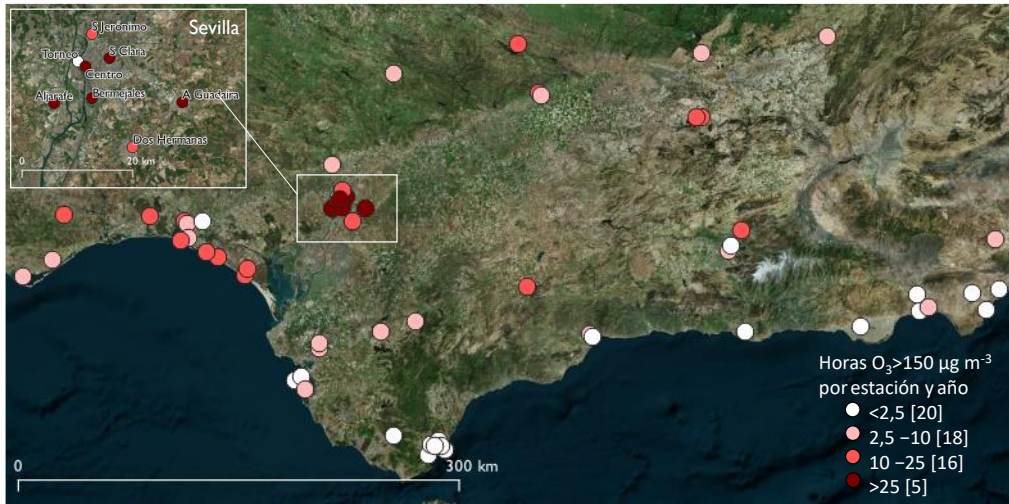


Figura II - 15. Distribución del número de superaciones del umbral $150 \mu\text{g m}^{-3}$ por estación y año con un mínimo de disponibilidad de datos de O_3 del 75% en el periodo abril-septiembre.

En el periodo 2005–2010, se mantiene un alto número total de superaciones ($>300 \text{ año}^{-1}$) influenciado por las superaciones registradas en ciertas estaciones como por ejemplo Mazagón (102 el 2006, y una media de 10 los siguientes años). A partir de 2010, el patrón de superaciones es más irregular, con máximos y mínimos relativos muy marcados siendo los primeros gobernados por superaciones registradas en años de ola de calor y afectando a estaciones repartidas por todo el territorio.

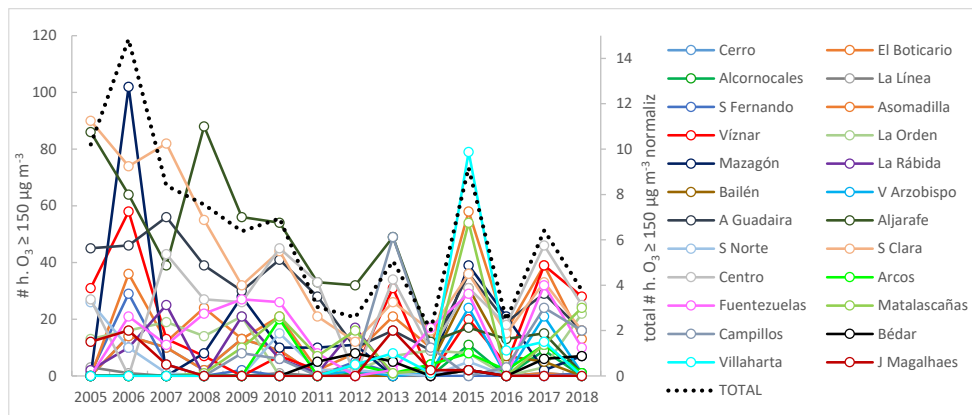


Figura II - 16. Tendencias temporales de superaciones horarias del umbral $150 \mu\text{g m}^{-3}$ de O_3 por estación y año en el periodo 2005–2018. La línea punteada (eje secundario) muestra las superaciones totales normalizadas (totales divididas por el número de estaciones con datos válidos, para cada año). Estaciones de CA: Bédar, El Boticario, Arcos, Alcornocales, La Línea, San Fernando, Asomadilla, Villaharta, Víznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Bailén, Las Fuentezuelas, Villanueva del Arzobispo, Campillos, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Sierra Norte, Cerro, J. Magalhães.

La Figura II - 17 muestra los patrones medios anuales de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ O_3 por mes y estación separados en 2 grupos según el perfil. Las estaciones consideradas en la Figura II - 17a muestran perfiles marcados en los cuales las superaciones se concentran en los meses de junio, julio y agosto, siendo julio el mes con mayor frecuencia de superaciones. En esta clasificación se encuentran las estaciones de la ciudad de Sevilla y estaciones del interior del VdG. En la Figura II - 17b los perfiles son más planos, con superaciones repartidas entre abril y septiembre y corresponden a localizaciones en el litoral Atlántico, Mediterráneo e interior, fuera

del área de influencia del VdG. Esta diferenciación con mayor frecuencia de episodios intensos de O₃ en julio en el VdG se debe probablemente a las mismas causas aducidas en secciones anteriores para interpretar el máximo de julio en los niveles de O₃ en el Valle: (i) efecto de mayor frecuencia e intensidad del transporte por brisas marinas en el VdG, y (ii) mayor fumigación en julio por mayor espesor de capa de mezcla.

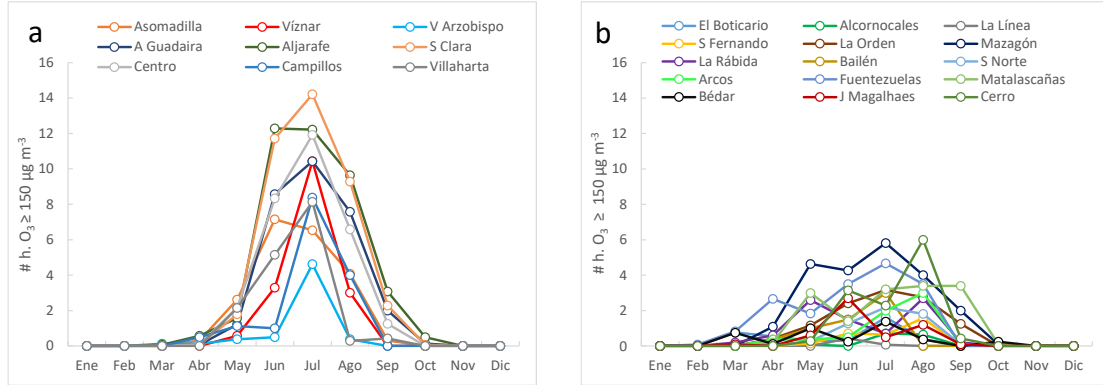


Figura II - 17. Patrones medios mensuales de superaciones horarias del umbral 150 µg m⁻³ de O₃ en el periodo 2005–2018. El número de superaciones de cada estación está dividido por el número de años de datos válidos de cada estación para facilitar la comparación entre distintas estaciones. Estaciones de CA: Bédar, El Boticario, Arcos, Alcornocales, La Línea, San Fernando, Asomadilla, Villaharta, Viznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Bailén, Las Fuentezuelas, Villanueva del Arzobispo, Campillos, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Sierra Norte, Cerro, J. Magalhães.

La Figura II - 18 muestra los patrones semanales de superación del umbral de 150 µg m⁻³ O₃ por día de la semana y estación. Las estaciones se han distribuido según el perfil de las superaciones a lo largo de la semana en 4 grupos. Las estaciones sevillanas, además de Las Fuentezuelas y Villaharta, en el interior del VdG y Sierra Morena, respectivamente (Figura II - 18a) se caracterizan por mostrar un perfil de ‘u’ invertida a lo largo de la semana donde las superaciones son mínimas los lunes y domingos y máximas los miércoles–jueves. Las superaciones en estas estaciones parecen estar gobernadas por O₃ transportado a nivel regional, donde la reducción de O₃ producido debida a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase. Las estaciones de la Figura II - 18b muestran en general pocas superaciones, con una distribución relativamente plana durante la semana y mínimos también registrados los lunes y domingos. En el caso de Figura II - 18c los perfiles muestran descensos acusados de las superaciones los fines de semana. Las estaciones de Viznar, Asomadilla y Campillos muestran aumentos constantes durante la semana laboral (mostrando cierta tendencia a la acumulación) y descensos los fines de semana, por lo que las superaciones están probablemente gobernadas por las emisiones de precursores a nivel local/regional; y Matalascañas y Mazagón (litoral Atlántico) muestran perfiles más planos, con el máximo número de superaciones los primeros días de la semana. Las estaciones de la Figura II - 18d situadas pocos km en el interior del litoral Atlántico o Mediterráneo muestran perfiles más irregulares y en algunos casos, las máximas superaciones se registran los sábados (Cerro, Magalhães, La Orden y la Rábida).

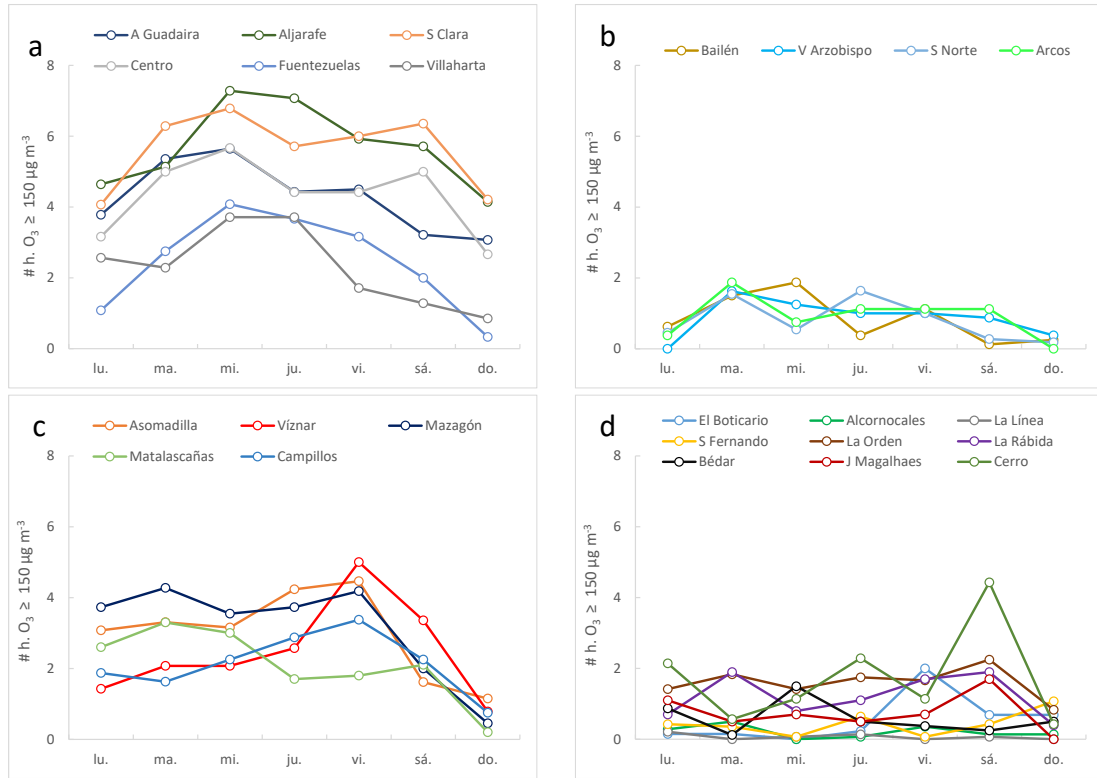


Figura II - 18. Patrones semanales de superaciones horarias del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ en el periodo 2005–2018. El número de superaciones de cada estación está dividido por el número de años de datos válidos de cada estación para facilitar la comparación entre distintas estaciones. Estaciones de CA: Bédar, El Boticario, Arcos, Alcornocales, La Línea, San Fernando, Asomadilla, Villaharta, Víznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Bailén, Las Fuentezuelas, Villanueva del Arzobispo, Campillos, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Sierra Norte, Cerro, J. Magalhães.

La Figura II - 19 muestra los patrones diarios de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ para cada hora del día y estación separados en dos grupos. Con el objetivo de facilitar la presentación de resultados, se han obviado aquellas estaciones cuyo promedio máximo de superaciones en cualquier hora del día es inferior a 1. En la Figura II - 19a, se muestran los perfiles horarios de las estaciones de Sevilla y el interior del VdG (y sierra Morena). Las estaciones Sevillanas (situadas de O a E a lo largo de unos 20 km: Aljarafe, Centro, Santa Clara y Alcalá de Guadaira), registran los picos de superaciones a las 13h, 14h, 14h y 14-15h (UTC) respectivamente. Esta progresión horaria hacia el NE en las superaciones podría ser debida al efecto del transporte de la pluma de Huelva. Sin embargo, la fumigación por crecimiento de la capa de mezcla y formación local acentúan también los máximos de O_3 registrados hacia las 13 h UTC al E de Sevilla. Las estaciones en el interior del valle (Asomadilla, Bailén, Fuentezuelas y Villanueva del Arzobispo) muestran perfiles con máximos prolongados entre 12h y 17 h, debidos a fumigación al principio y transporte del VdG posteriormente. Las estaciones de Villaharta y Sierra Norte, ambas situadas en la vertiente sur de sierra Morena, muestran los máximos horarios a las 17h (UTC), probablemente coincidiendo con la llegada de las brisas.

En la Figura II - 19b se muestra el resto de estaciones dónde Víznar (en Sierra Nevada), muestra el pico de superaciones a las 13h (UTC), las estaciones del litoral Atlántico entre las 13h y las 15h (UTC) y las estaciones situadas en las cordilleras Penibéticas (Arcos y Campillos), a las 15h (UTC).

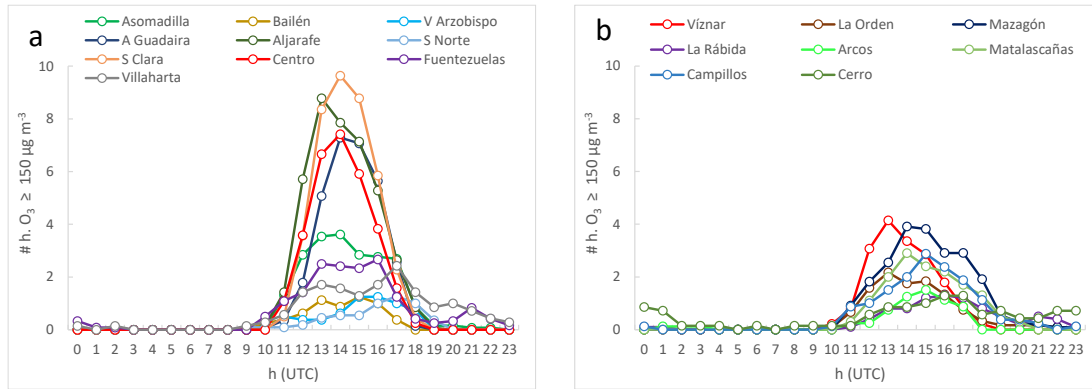


Figura II - 19. Patrones horarios de superaciones horarias del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ O_3 en el periodo 2005–2018. El número de superaciones de cada estación está dividido por el número de años de datos válidos de cada estación para facilitar la comparación entre distintas estaciones. Estaciones de CA: Arcos, Asomadilla, Villaharta, Víznar, La Orden, La Rábida, Matalascañas, Mazagón, Bailén, Las Fuentezuelas, Villanueva del Arzobispo, Campillos, Alcalá de Guadaira, Aljarafe, Centro, Santa Clara, Sierra Norte, Cerro.

II.2.2.3.3. Episodios de O_3 y posibles márgenes de reducción

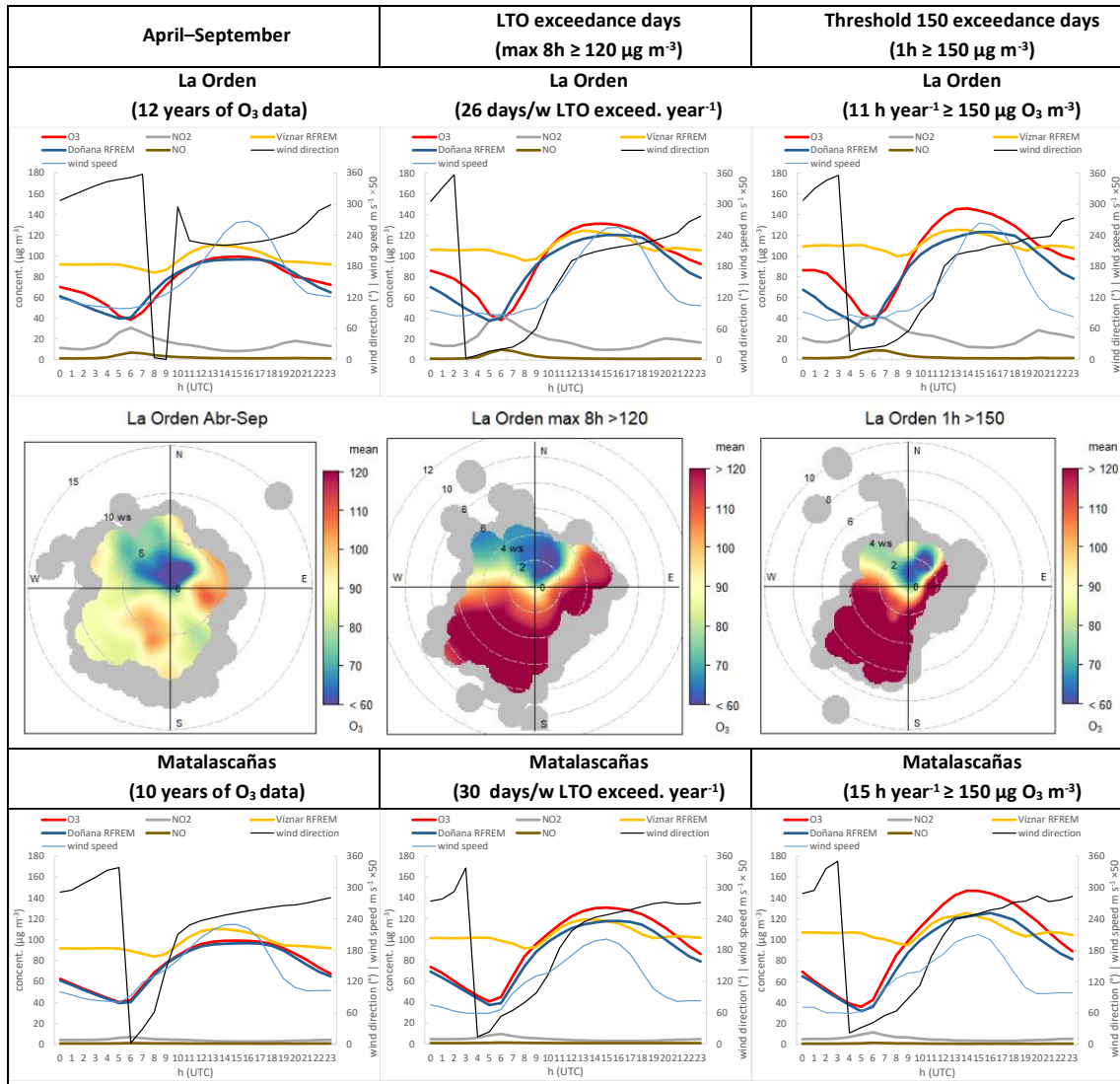
Como se comenta en otros apartados, los niveles de O_3 en una determinada zona afectada por un episodio son la suma de diferentes contribuciones de O_3 , a saber (Millán et al., 1997, Gangoiti et al., 2001 y Querol et al., 2018): (i) O_3 generado localmente/regionalmente y transportado en el día, (ii) fumigación en superficie de O_3 recirculado verticalmente (estratos de reserva) en la cuenca y acumulado a lo largo del episodio creando un fondo común alto al final del mismo, (iii) O_3 transportado de largas distancias; (iv) O_3 procedente de intrusiones estratosféricas. La contribución de cada componente es variable espacial y temporalmente en función de múltiples factores (tipo y posición de fuentes de emisión predominantes, patrones de emisión, latitud, altitud, entorno, meteorología, entre las más importantes), como se describe en Diéguez et al. (2014).

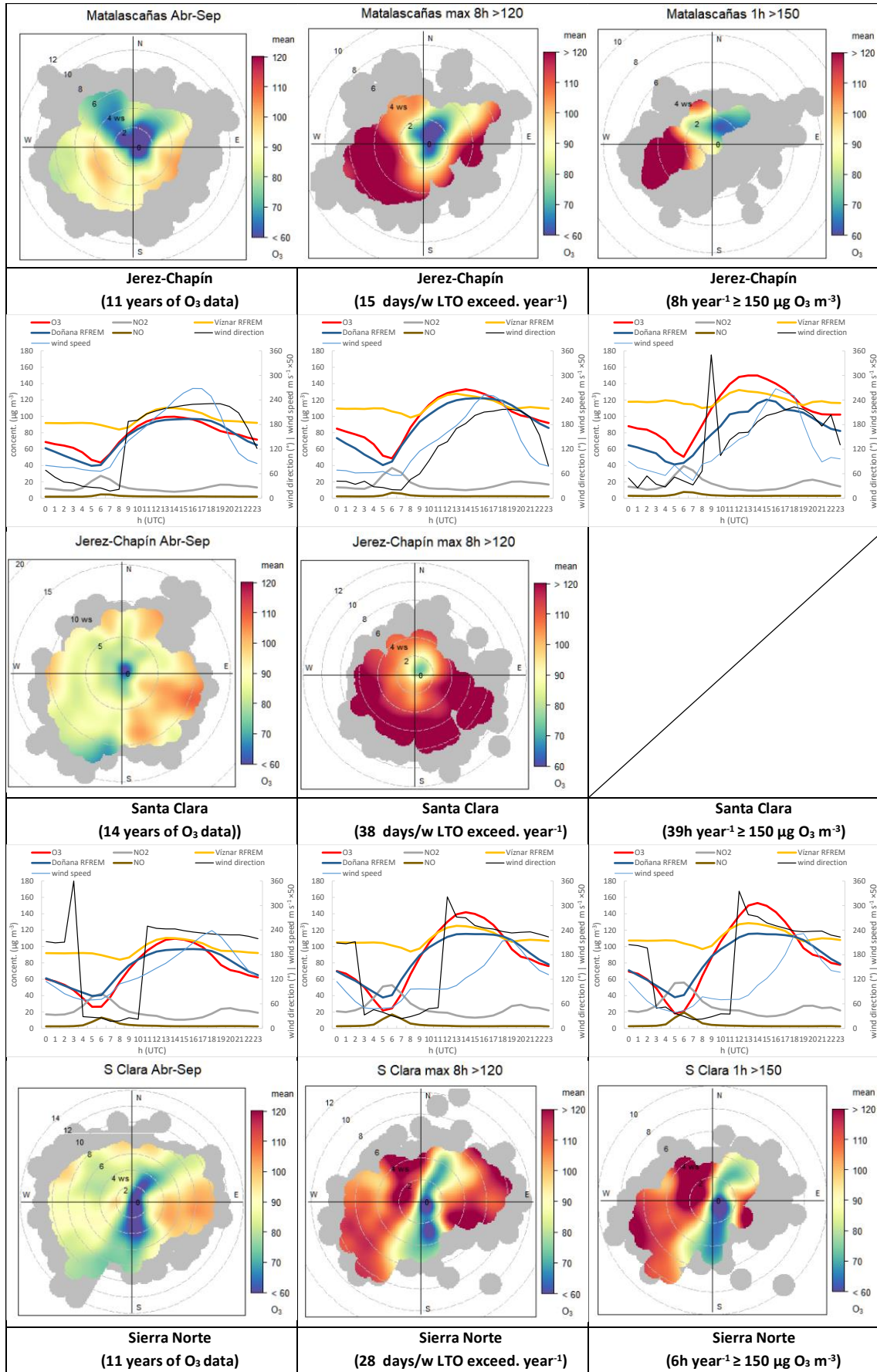
La primera y segunda contribuciones pueden ser gestionadas en base a medidas de reducción a escala local/regional y nacional, una vez identificadas las fuentes de emisión de precursores que afectan a un área concreta. En cambio, las otras, que contribuyen básicamente a los niveles de fondo, no permiten margen de actuación regional para los gestores de calidad del aire y pueden llegar a ser muy significativas (Diéguez et al., 2014, Querol et al., 2017 y 2018 y Massagué et al., 2019). Por lo tanto, la proporción de contribución de cada componente en los niveles de O_3 en un punto determinará el posible margen de reducción de los mismos. Los niveles de O_3 observados en estaciones de fondo regional EMEP proporcionan la mejor estimación de los niveles de fondo, aunque en ocasiones las mediciones realizadas en dichas estaciones pueden estar influenciadas por emisiones más o menos cercanas e identificables (Diéguez et al., 2014).

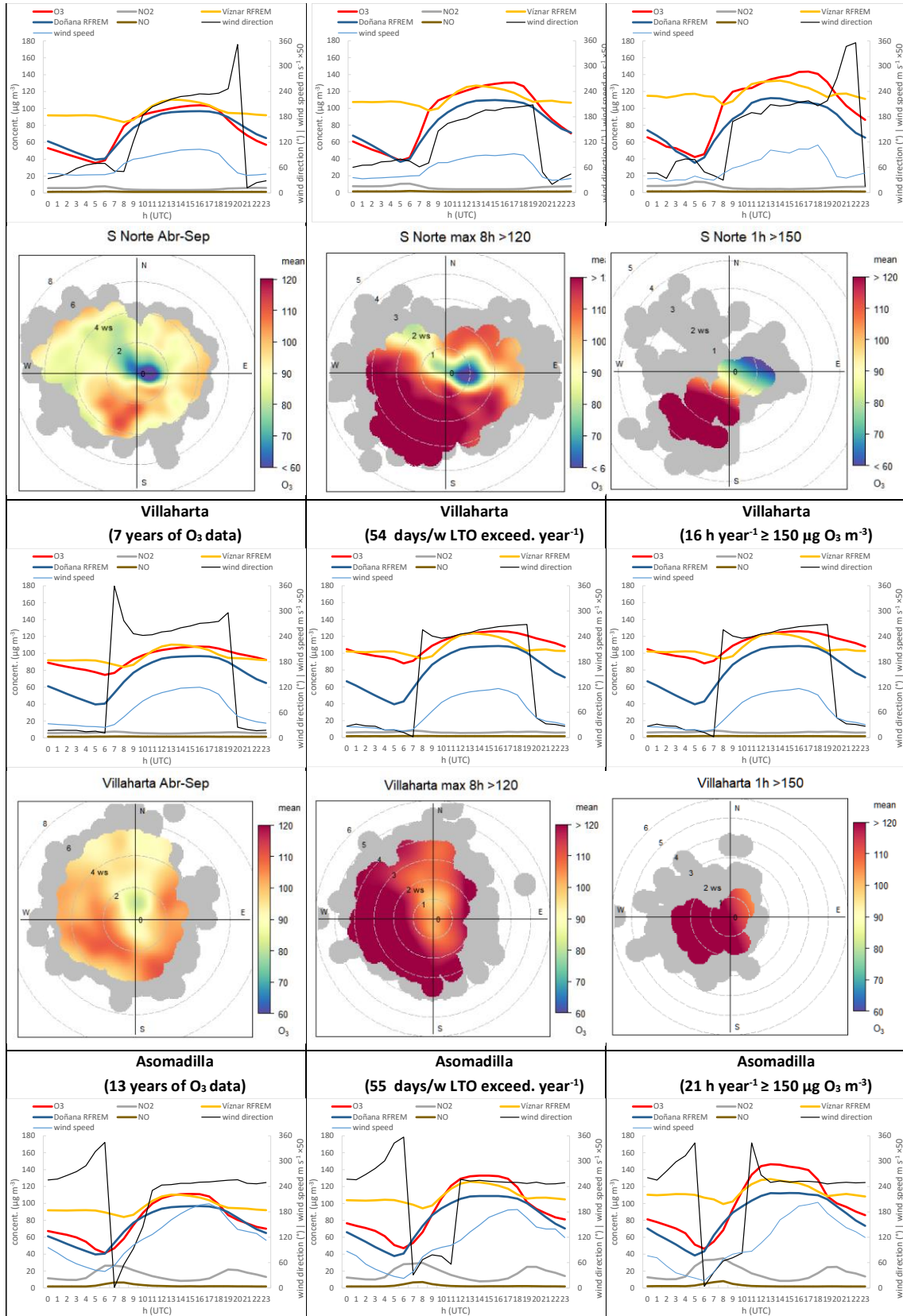
En este apartado se pretenden cuantificar las proporciones de algunas contribuciones a los niveles de O_3 de diferentes localizaciones con el fin de realizar una primera aproximación del margen de maniobra de reducción de niveles de O_3 en episodios de contaminación a lo largo del VdG.

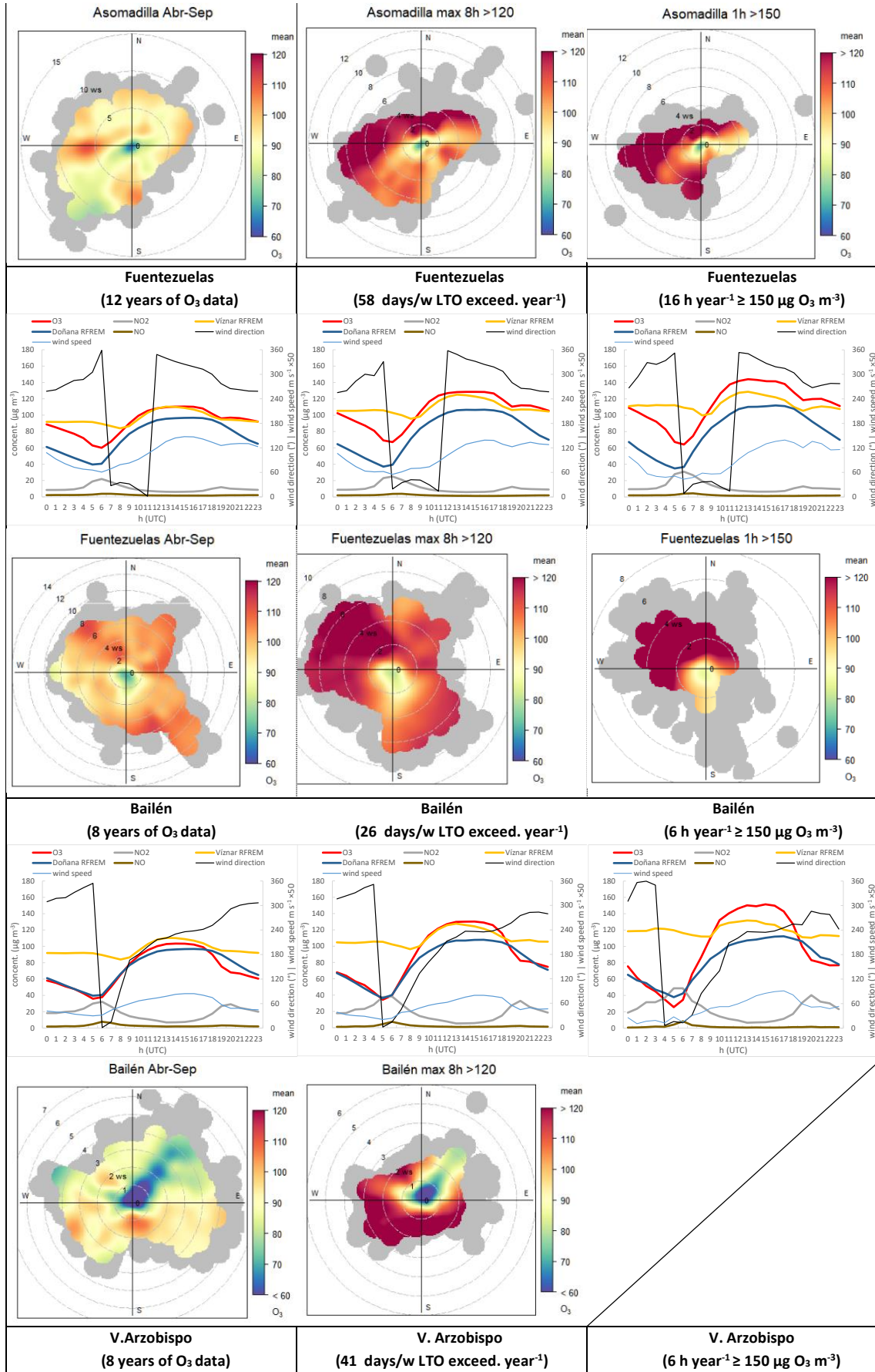
Para ello, se estudian los ciclos promedio diarios de concentración de O₃, NO y NO₂ y condiciones de viento en determinadas estaciones de CA del VdG y se comparan con los niveles de O₃ de dos estaciones EMEP andaluzas (Viznar en Sierra Nevada y Doñana, en el litoral Atlántico), ver la Figura II - 20.

Para cada estación de CA y de izquierda a derecha, se muestran ciclos diarios (i) en días de primavera-verano (promedios abril a septiembre), (ii) en aquellos días en los que se supera el VO de protección de la salud (concentración media móvil 8h diaria máxima mayor de 120 µg m⁻³) y (iii) en aquellos días en los que se supera el umbral de 150 µg O₃ m⁻³ de promedio horario. Para reflejar la estadística disponible para cada caso, se muestra para cada estación y situación y de izquierda a derecha (i) los años de disponibilidad de datos, (ii) los días del año en los cuales se supera el VO y (iii) las horas al año en las cuales se supera el umbral de 150 µg m⁻³ O₃. Con el objetivo de estudiar las condiciones de viento dominante cuando se registran los máximos niveles de O₃ en las distintas localizaciones, se muestran también diagramas polares de concentración de O₃ con respecto a la velocidad/dirección de viento en cada una de las 3 situaciones consideradas.









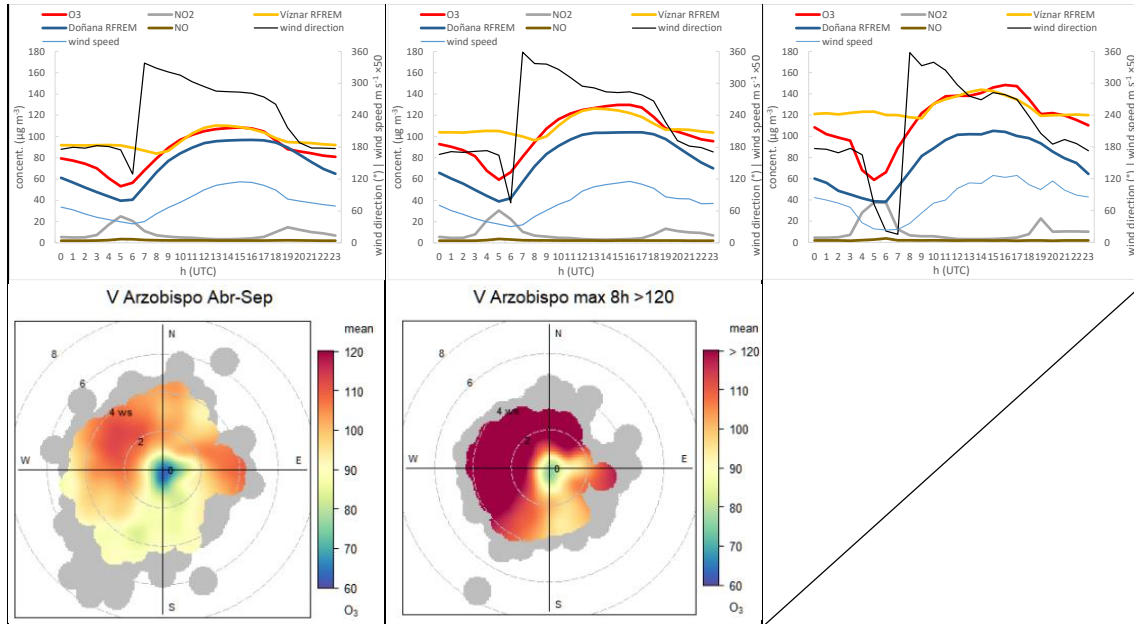


Figura II - 20. Para cada estación: (superior) Ciclos diarios de O_3 , NO_2 , NO , velocidad del viento, dirección de viento, O_3 en estaciones RFREM de Doñana y Viznar) y (inferior) diagramas polares de concentración de O_3 con respecto a condiciones de dirección y velocidad de viento. De izquierda a derecha: promedios de abril-septiembre durante los años con datos válidos, días donde se supera el VO (media móvil 8h diaria máxima $\geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$) y días donde se alcanza una media horaria $\geq 150 \mu g O_3 m^{-3}$ durante el periodo 2005–2018. Las estaciones de CA consideradas son La Orden, Matalascañas, Jerez-Chapín, Santa Clara, Sierra Norte, Villaharta, Asomadilla, Fuentezuelas, Bailén y Villanueva del Arzobispo.

Las 3 localizaciones del litoral Atlántico (La Orden, Matalascañas y Jerez-Chapín), registran un promedio de 14%, 17% y 8% respectivamente de días de episodios 120 y de 3%, 3% y 1% de días con superación del umbral de $150 \mu g m^{-3} O_3$. En la Orden, durante los días de episodio, las máximas concentraciones se dan a primeras horas de la tarde, con viento de componente SSO. En los días en los que se supera el VO, las concentraciones promedio máximas llegan hasta los $131 \mu g m^{-3}$ (14–15 h UTC) y los días de superación del umbral de $150 \mu g m^{-3} O_3$, los niveles promedio máximos son de $146 \mu g m^{-3}$ (13–14 h UTC). En Matalascañas, los niveles máximos en días de episodio se dan a la misma hora y son de la misma magnitud que en La Orden, con viento de componente OSO. En Jerez, las máximas concentraciones se dan aproximadamente 1h antes, con vientos de componente S. En Jerez, cuando no existe episodio, las concentraciones máximas se dan con viento de componente OSO.

Las máximas concentraciones en las estaciones del litoral registradas en días de episodio, parecen responder al transporte de O_3 proveniente del Atlántico (y/o venteo del Mediterráneo) y se dan a primeras horas de la tarde (13–15 h UTC). En el caso de La Orden, se observa otra dirección predominante (ESE, que se aprecia con mayor claridad en días de no-episodio) que podría deberse al transporte de sustancias precursoras de la zona industrial de Huelva o del Mediterráneo.

En Sevilla, la estación de Santa Clara registra un 21% de días de superación del VO en los cuales la concentración promedio entre las 13 y las 15h (UTC) es de $140 \mu g m^{-3}$, con viento de componente O–OSO. En el diagrama polar se observan las mayores concentraciones de O_3 ($>120 \mu g m^{-3}$) en dos situaciones diferenciadas con viento O (3ero y 4rto cuadrantes) y de componente

E ($\sim 90^\circ$). Las situaciones de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ se dan el 9% de los días en los que se registran concentraciones máximas promedio de hasta $153 \mu\text{g m}^{-3}$, con viento de componente O.

En la estación Sierra Norte (16% días de superación del VO y 2% del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$), situada en la vertiente sur de Sierra Morena, se observa un ciclo diario de brisa en el cual por la noche el viento casi calmo es de componente N-NE y durante las horas centrales del día la brisa se desarrolla con componente predominantemente S-SO. Las mayores concentraciones de O_3 ($110\text{--}140 \mu\text{g m}^{-3}$) se registran desde las 9h hasta las 19h (UTC), coincidiendo con el periodo de desarrollo de brisa. En días no episódicos, el viento tiene componente S ($\sim 180^\circ$) cuando la brisa está totalmente desarrollada. Las concentraciones máximas promedio en días de episodio se dan a media tarde (17h UTC) con niveles de hasta $131 \mu\text{g m}^{-3}$ en días de superación del VO y $144 \mu\text{g m}^{-3}$ los días de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$. En Villaharta (30% días de superación del VO y 3% del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$), situada también en Sierra Morena, se observa también un claro ciclo de brisa donde el viento predominante es de componente OSO durante el día y NNE durante la noche.

En las estaciones de Sierra Morena, el retraso en las concentraciones máximas de O_3 con respecto a las otras estaciones y la componente de vientos dominante cuando éstas se dan, sugieren que se puede tratar de O_3 transportado desde el área de Sevilla.

En Asomadilla (Córdoba), (30% días de superación del VO y 5% del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$), en los días de episodio las concentraciones máximas se dan con viento de componente OSO entre las 13–15 h (UTC). En Bailén (14% días de superación del VO y 1% del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$), las concentraciones máximas en días de superación del VO y del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ (hasta $130 \mu\text{g m}^{-3}$ y $150 \mu\text{g m}^{-3}$) se dan con vientos de componente SO. La estación de Las Fuentezuelas (Jaén) registra un 31% días de superación del VO y un 3% del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$, con concentraciones de hasta $129 \mu\text{g m}^{-3}$ (14–15 h UTC) y $144 \mu\text{g m}^{-3}$ (13 h UTC) respectivamente, con viento predominante de componente NO.

La estación de Villanueva del Arzobispo registra un 22% de días de superación del VO y un 1% de días de superación del umbral 150. Las máximas concentraciones en días de episodio se dan entre las 15–16 h (UTC) con vientos de componente O-ONO y se alcanzan niveles de hasta $130 \mu\text{g m}^{-3}$ los días de superación del VO y $148 \mu\text{g m}^{-3}$ los de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$.

En todas las estaciones, los niveles de NO_2 y NO aumentan los días de episodios con respecto los promedios de primavera-verano. En prácticamente todas las estaciones la velocidad del viento se reduce los días de ocurrencia de episodio excepto en los episodios de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ en las estaciones de Asomadilla, Bailén y Villanueva del Arzobispo.

Se observa como en todos los casos mostrados, los niveles de O_3 medidos en la estación EMEP de Víznar son significativamente mayores que los de la estación EMEP de Doñana y en algunas ocasiones son también mayores que los de las propias estaciones de CA del VdG. Las mediciones de la estación de Víznar no se consideran representativas de los niveles de fondo en el VdG por el comportamiento de ciclo diario en primavera-verano, con concentraciones mayores que las estaciones del VdG probablemente debido a (i) su situación en Sierra Nevada, alejada del área

de influencia del VdG, (ii) en altura (>1200m s.n.m.), fuera de la capa de mezcla, además de (iii) a sotavento de la ciudad de Granada e influida por contribuciones de otro tipo: como emisiones de precursores de O₃ cercanas provenientes de la ciudad de Granada o de la A-92, como observaron Diéguez et al., (2014). Por lo expuesto se considera la estación de Doñana como representativa del fondo de la entrada al VdG.

Cuantificación de contribuciones de O₃ durante episodios

Considerando lo explicado en apartados anteriores, se determina que la diferencia entre los niveles de O₃ de fondo registrados en la entrada del VdG y los niveles máximos de O₃ medidos en cada una de las estaciones a lo largo del VdG durante los días de episodio, puede dar una idea de los márgenes máximos de reducción de O₃ en base a la reducción de emisión de precursores a escala local/regional, aplicando medidas en las áreas de Huelva y Sevilla.

Para cuantificar dichos márgenes, se calcula la diferencia promedio entre los máximos 8h registrados en días de episodio en cada una de las estaciones del interior del valle y los niveles de O₃ en el mismo tramo horario en Doñana (estación EMEP de fondo regional). Así pues, en base a los ciclos diarios promedio mostrados en la Figura II - 20, la Figura II - 21 muestra una estimación de las contribuciones de O₃ a los niveles totales observados en las distintas estaciones en días de episodio (tanto los días con superación del VO (a), como los días de superación del umbral de 150 µg m⁻³ O₃ (b), lo que ocurre respectivamente entre 15–58 días al año y 6–39 h al año en función de la estación) a lo largo del periodo 2005–2018.

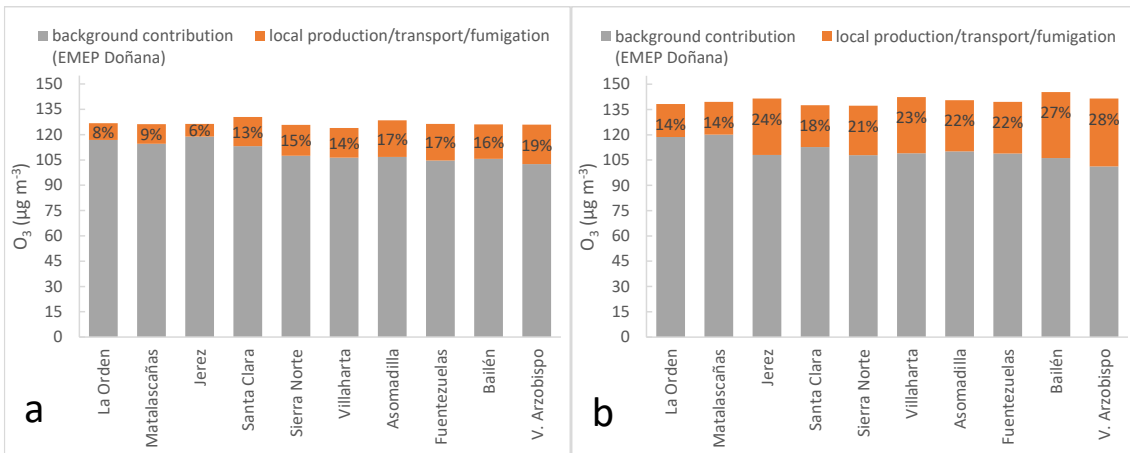


Figura II - 21. Cuantificación de contribuciones promedio a los niveles de O₃ totales observados en las distintas estaciones de CA los días que se generan episodios de superación del VO (a) y los días en los cuales se supera el umbral de 150 µg m⁻³ O₃ (b) durante el periodo 2005–2018. Color naranja: combinación de O₃ de producción local, transporte y/o fumigación de estratos de reserva en altura. Color gris: aportes de fondo (combinación de O₃ de transporte de largas distancias, intrusiones estratosféricas y/o parte de recirculación/acumulación). Las estaciones están ordenadas de izquierda a derecha aproximadamente según su longitud geográfica de O a E.

Las distintas contribuciones a los niveles de O₃ totales en cada estación, están calculadas a partir de las medias 8h máximas diarias y representadas con diagramas de barras apiladas. Por un lado, en color naranja se representa el O₃ aportado local/regionalmente el mismo día (formado por una combinación de producción, transporte y/o fumigación de estratos de reserva en altura) así como, en color gris, O₃ procedente de las contribuciones de fondo (combinación de O₃ transportado de largas distancias, procedente de intrusiones estratosféricas y/o procedente de

procesos de recirculación/acumulación en el caso de haberse dado las condiciones meteorológicas adecuadas). Las estaciones en la figura están ordenadas de izquierda a derecha aproximadamente según su longitud geográfica, de O a E.

Tanto en días de superación del VO (Figura II - 21 a) como en días de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$ (Figura II - 21 b), se observa como las contribuciones de fondo contribuyen progresivamente en menor grado a los niveles totales a medida que la estación está situada más al E, siguiendo la dirección del eje del VdG. Es decir, a medida que se avanza a lo largo del VdG, las contribuciones de O_3 generado/transportado y fumigado de estratos de reserva durante el mismo día en el Valle aumentan respecto a los niveles totales. Estas contribuciones oscilan entre el 6–9% ($8–12 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el 14–24% ($20–34 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) en las estaciones situadas en el litoral y el 13–19% ($17–23 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el 18–28% ($25–40 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) en las estaciones situadas en el interior del VdG, en los días de superación del VO y del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3} \text{O}_3$, respectivamente.

Si consideramos los episodios más agudos de contaminación por O_3 , Sevilla es la zona en Andalucía donde se registra un mayor número de superaciones del UI, como se justifica en apartados anteriores. Estudiando más en detalle estos episodios, se observa que en gran parte de los mismos (58% de casos en el periodo 2010–2018) parece producirse ciclos de recirculación/acumulación durante los días previos a la superación, por lo que los niveles de fondo registrados en la entrada del VdG (estación de Doñana) tienen cierta contribución de O_3 recirculado/acumulado de días anteriores. Cabe tener en cuenta que en un 16% de los casos, no existen mediciones completas en Doñana, por lo que el porcentaje de casos observado (58%) podría en realidad ser mayor.

El modelo conceptual de la Figura II - 22 (derecha) muestra una simplificación del proceso en la que se observa la evolución de los ciclos diarios en Doñana y Sevilla en episodios en los que existe recirculación vertical y acumulación de O_3 a lo largo de días consecutivos con contribuciones de fondo generadas a escala local/regional y recirculadas/acumuladas en la misma zona.

Millán et al. (1997 y 2002) y Gangoiti et al. (2001) mostraron que, en este contexto, con circulaciones sinópticas en superficie debilitadas por el anticiclón de las Azores y las bajas térmicas ibérica y saharianas, se desarrollan circulaciones de brisa y de valle que arrastran los contaminantes hacia el interior (por el VdG en nuestro caso) en el día 1 del episodio. Los mismos autores evidenciaron que la intersección de esta circulación de brisas con la orografía escarpada de las cabeceras de los valles genera chimeneas en la longitudinal de las crestas o carenas de las sierras más importantes, a través de las cuales se inyectan masas de aire en altura. Cuando la capa de mezcla queda a una altura inferior que la topografía en la cabecera del valle, las masas de aire superficiales que circulan hacia la cabecera quedan atrapadas por la inversión térmica de la capa de mezcla y se recirculan en altura en dirección contraria a la de superficie (Gangoiti et al., 2001 y Querol et al., 2018, lo mostraron para valles perpendiculares al mediterráneo y la cuenca de Madrid, respectivamente).

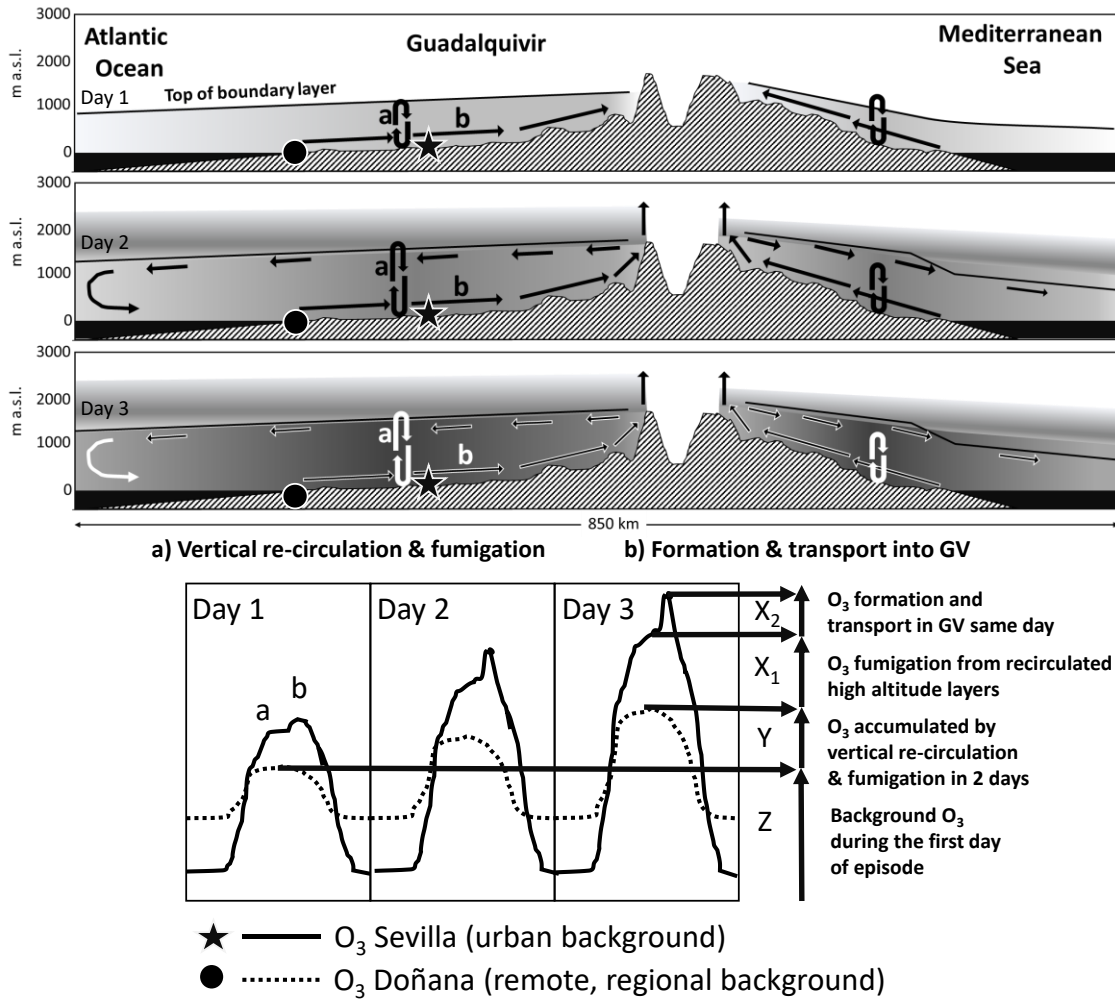


Figura II - 22. Modelo conceptual de los episodios de O₃ en el interior del VdG, indicando el cálculo de las contribuciones regionales de O₃ de la acumulación por recirculación vertical de masas de aire y la contribución diaria por las brisas del VdG. Superior: perfil orográfico simplificado y esquema de las circulaciones de O₃. Inferior: Ciclos diarios de concentración de O₃ en Doñana y en Sevilla con las distintas contribuciones a los niveles de O₃ totales.

Así pues, las masas de aire inyectadas a cierta altura (1000–2500 m s.n.m.) pueden ser recirculadas hacia el mar/océano y allí hundirse por subsidencia compensatoria, y enriquecer en O₃ las masas de aire marinas que el día 2 acceden al VdG con el desarrollo de brisas. El O₃ recirculado en altura durante el día 1, puede fumigar intensamente la superficie en el día 2, preferencialmente en zonas interiores donde la capa de mezcla alcanza un gran desarrollo vertical (menos en la costa donde la brisa reduce la convección). Además, sobrepuestos a esta fumigación o después de la misma, cuando la masa de aire costera transportada en superficie por las brisas y cargada con los contaminantes de Huelva urbana e industrial y Sevilla, alcanzan puntos interiores, se producen impactos adicionales de O₃. Cuando estos ciclos se mantienen a lo largo de diversos días, el O₃ acumulado por las recirculaciones, fumigación y transporte de brisa del mismo día generan episodios agudos de contaminación. Estos episodios finalizan con la intensificación de flujos sinópticos que ventean las cuencas y transportan la masa de aire contaminada hacia otras zonas (muy frecuentemente, el norte de África, Gangoiti et al., 2006).

Volviendo al modelo conceptual de la Figura II - 22, la componente 'Z' representa la contribución de los niveles de fondo en la entrada del VdG en el inicio del episodio, la componente 'Y'

representa la parte de O₃ acumulada como fondo regional en el interior del VdG a lo largo del episodio causado por recirculación de masas de aire de los días anteriores y la componente 'X' ('X₁' + 'X₂') representa la contribución de O₃ aportado local/regionalmente el mismo día. 'X₂' representa el aporte del mismo día por formación en superficie y por transporte de la brisa hacia el interior, mientras que 'X₁' representa la formación y el aporte por fumigación desde capas altas recirculadas (estratos de reserva). En la parte superior, esquematiza un corte transversal dirección SO-NE (eje del VdG) del sur de la península ibérica, dónde se observa una simplificación del perfil orográfico, el Océano Atlántico a la izquierda y el Mar Mediterráneo a la derecha y las distintas contribuciones a los niveles de O₃ totales.

Unas líneas más arriba se ha descrito el proceso para cuantificar la contribución local/regional generada/transportada el mismo día a los niveles totales de O₃ en distintas estaciones de CA del VdG, lo que permite plantear hipótesis sobre los márgenes de reducción de O₃ máximos posibles en días de episodio generales (superación del VO y superación horaria del umbral de 150 µg m⁻³ O₃). Al considerar días promedio de episodio, el método no permite cuantificar la posible aportación de O₃ de fondo recirculado/acumulado al no conocerse en cada episodio la existencia o no de los procesos de recirculación/acumulación, por lo que los márgenes posibles de mejora podrían ser mayores que los cuantificados.

Sin embargo, estudiando episodios concretos en los que sí se conoce la existencia de dichos procesos, resulta posible aproximar esta componente (componente 'Y' en la Figura II - 22). Aquí hemos considerado episodios de muy alta contaminación por O₃ (episodios agudos, superación del UI: promedio horario O₃>180 µg m⁻³), cuando existen procesos de recirculación/acumulación. En este caso, los márgenes máximos posibles de mejora en los niveles de O₃, pueden cuantificarse a partir de la suma de las componentes 'Y' e 'X' (X₁ y X₂) de la Figura II - 22, calculadas a partir de episodios agudos pasados.

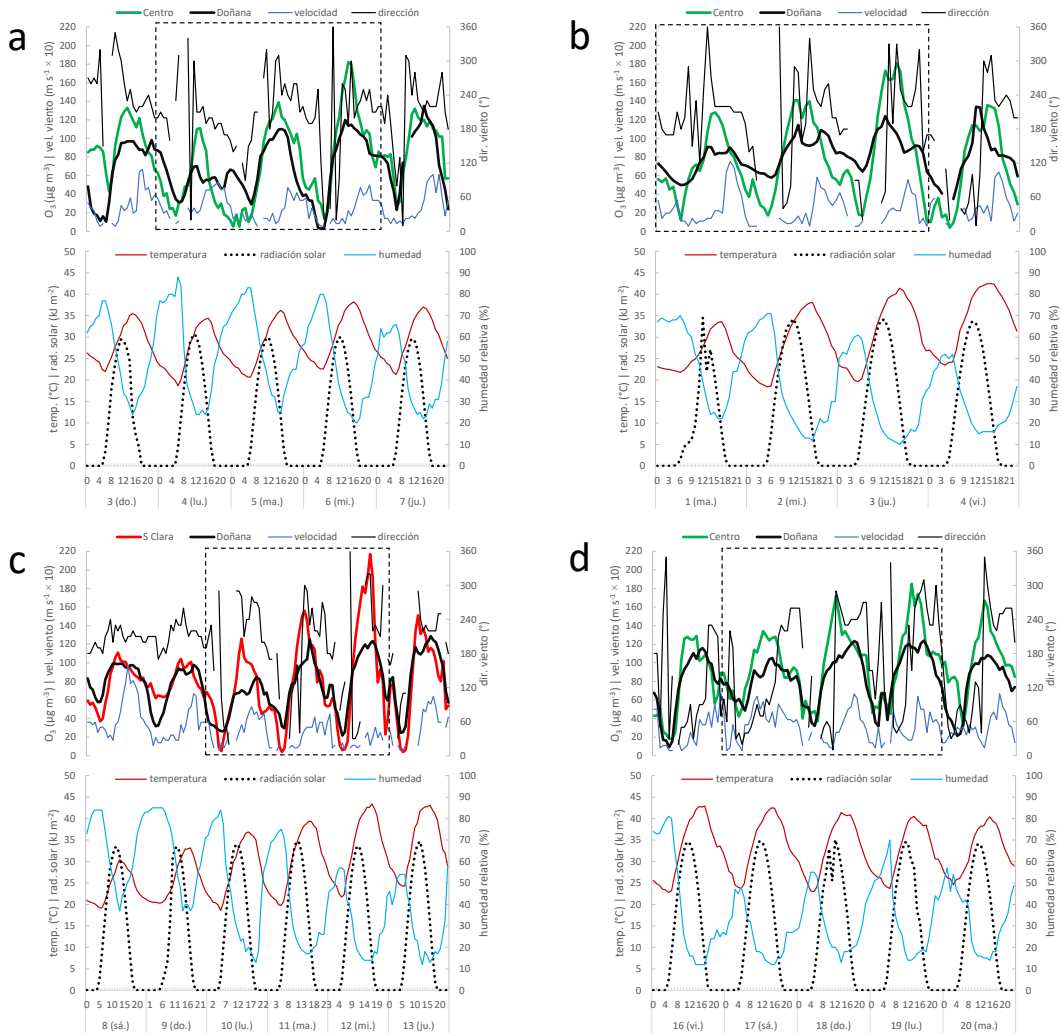
Para el cálculo se estudian episodios agudos en los que (i) ha habido superación del UI en Sevilla, área donde se producen más superaciones de Andalucía (ver Figura II - 14) en el periodo 2010–2018; y (ii) se ha producido un aumento progresivo de concentraciones de O₃ a lo largo de varios días en la estación de fondo regional de Doñana en paralelo con la estación de Sevilla considerada, indicando la existencia de un proceso progresivo de acumulación. Se han considerado las estaciones de CA de Aljarafe, Santa Clara, Centro y Alcalá de Guadaíra, que son las únicas estaciones andaluzas que han registrado un promedio de más de 2 superaciones del UI anuales en 2005–2018.

La Figura II - 23 (a-j) muestra las concentraciones de O₃ medidas en Doñana y en alguna de las estaciones de CA de Sevilla comentadas más arriba durante algunos de los episodios más agudos de contaminación por O₃ en Sevilla en los cuales se observan posibles procesos de acumulación/recirculación. En cada gráfica, se muestran las concentraciones de O₃ registradas en una sola de las estaciones sevillanas, aunque en muchos casos y como es esperable, las superaciones del UI se registran simultáneamente en varias estaciones. Las líneas punteadas delimitan la duración del episodio a lo largo del cual parece ha habido recirculación vertical y acumulación. Las variables meteorológicas mostradas (velocidad y dirección de viento, humedad relativa, temperatura y radiación solar) son las medidas en la estación meteorológica de la AEMET localizada en el aeropuerto de Sevilla. Al igual que en el apartado anterior se utilizan

las concentraciones medias 8h máximas diarias. A continuación, se describen los diferentes episodios.

Durante el episodio del 6 de septiembre de 2017 (Figura II - 23 a) se observa un aumento progresivo de las concentraciones de lunes a miércoles en Doñana (+25%) y Sevilla (Centro, +80%). Durante los dos días previos a la superación del UI se observa una velocidad de viento menor a la de otros días, un aumento progresivo de la temperatura y disminución de la humedad. El episodio del 3 de agosto de 2017 (Figura II - 23 b) tiene también una duración de tres días en los que en Sevilla (Centro) se registra una superación del UI a mitad de semana y la evolución de los niveles de O₃ es, de martes a jueves: Doñana: +27 %, Sevilla: +47%).

En el episodio del 12 julio de 2017 (Figura II - 23 c) se observa un aumento progresivo de las concentraciones registradas en Sevilla (S.Clara) a lo largo de los primeros días de la semana, con valores superando el UI el miércoles. Durante el fin de semana, los niveles de O₃ en Doñana y Sevilla se mantienen muy parecidos y a partir del lunes, se observa un cambio de dinámica en el cual se producen mayores niveles de O₃ en Sevilla.



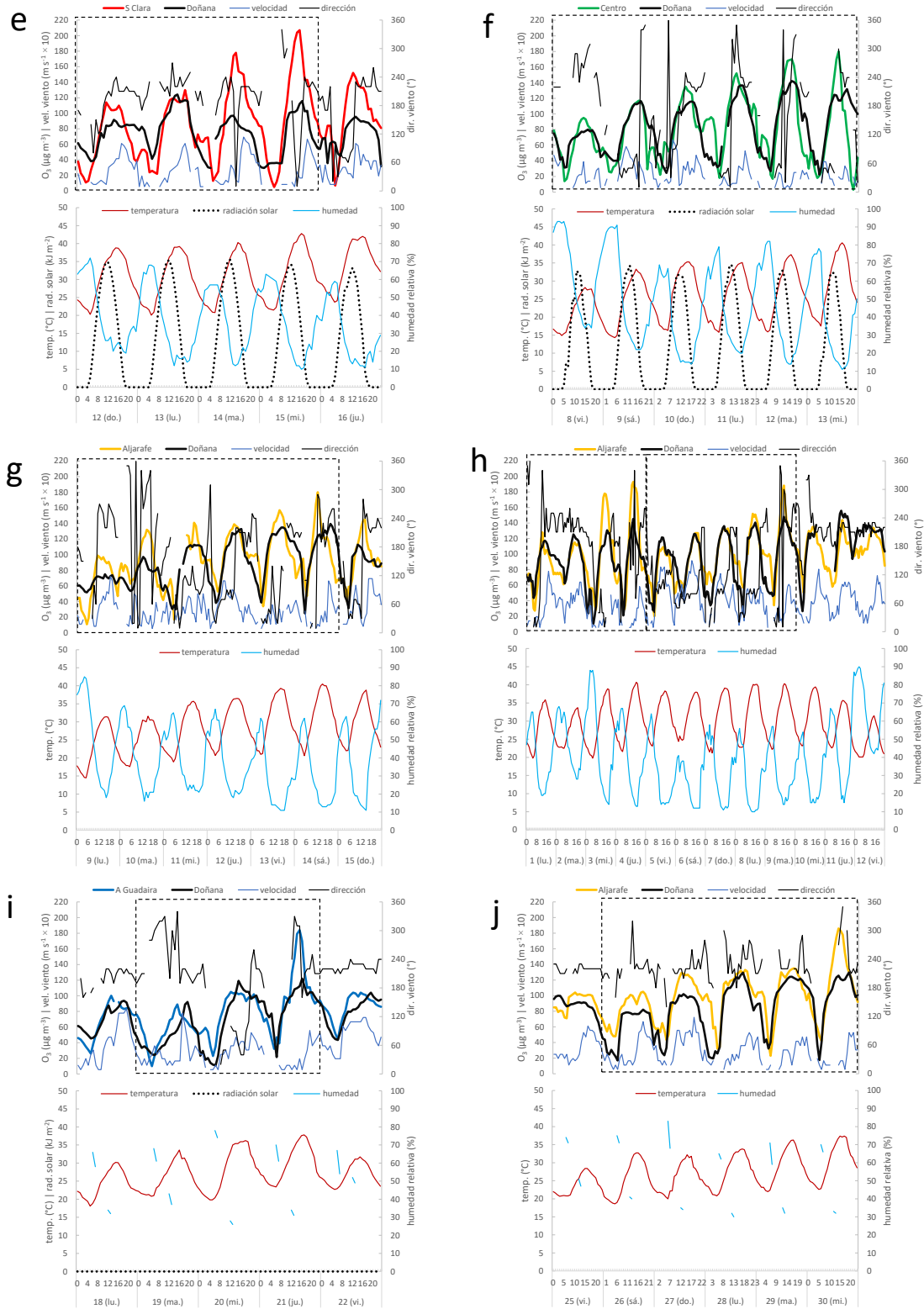


Figura II - 23. Concentración de O_3 observada en estaciones de Sevilla (Aljarafe, Santa Clara, Centro o Alcalá de Guadaíra) y Doñana (EMEP) en episodios agudos donde existen procesos de recirculación / acumulación y al menos un día de superación del UI (promedio horario $\geq 180 \mu g O_3 m^{-3}$) en Sevilla. Datos meteorológicos observados en la estación AEMET del aeropuerto de Sevilla: temperatura, humedad relativa, radiación solar y dirección/velocidad del viento. Episodios mostrados: 6 de septiembre de 2017 (a), 3 de agosto de 2017 (b), 12 de julio de 2017 (c), 19 de junio de 2017 (d), 15 de julio de 2015 (e), 13 de mayo de 2015 (f), 14 de junio de 2014 (g), 4 y 9 de julio de 2013 (h), 21 de julio de 2011 (i) y 30 de junio de 2010 (j).

Las concentraciones máximas diarias incrementan progresivamente de lunes a miércoles tanto en Doñana como en Sevilla (Doñana: +53 %, Sevilla: +70%). Durante la semana, se observa un cambio significativo en las variables meteorológicas respecto al fin de semana según el cual la velocidad del viento y la humedad relativa disminuyen y la temperatura aumenta. El 19 de junio de 2017 (Figura II - 23 d) ocurre un episodio con un patrón distinto a los demás episodios analizados, en el que el UI se supera el lunes (en la mayoría de episodios analizados ocurre a mediados de la semana) y el aumento de los niveles de O₃ a lo largo del mismo es menor en Sevilla (sábado a lunes: Doñana: +22%, Sevilla: +25%).

En el episodio del 15 de julio de 2015 (Figura II - 23 e), las concentraciones de O₃ en Sevilla (S.Clara) aumentan progresivamente de domingo a miércoles (+63%) que es cuando se dan los niveles máximos. En Doñana, los niveles de O₃ aumentan de domingo a lunes, disminuyen martes y vuelven a aumentar miércoles. Entre domingo y miércoles, éstos aumentan un 23%. Los patrones de viento no muestran variación significativa a lo largo de la semana, pero sí se aprecia una disminución de la humedad relativa y un aumento progresivo de la temperatura.

En la semana del 13 de mayo de 2015, se da un aumento sostenido de los niveles de O₃ de viernes a martes en Doñana (+60%) y de viernes a miércoles en Sevilla (Centro) (+58%), que es cuando se supera el UI.

El episodio del 14 de junio de 2014 (Figura II - 23 g) se da en sábado, que, junto con el episodio del 19 de junio, son los únicos que no suceden a mediados de semana. Los niveles de O₃ en Sevilla (Aljarafe) y Doñana aumentan sostenidamente desde lunes hasta sábado (+52% y +83% respectivamente). La velocidad de viento tiende a ser menor en los últimos días de episodio, la temperatura aumenta y la humedad disminuye de forma progresiva durante la semana.

En julio de 2013, se dieron dos episodios en semanas consecutivas (días 4 y 9, Figura II - 23 h). Los incrementos de los niveles de O₃ respecto el inicio del ciclo son en el primero: lunes a jueves, Doñana: +13%, Sevilla: +58% y en el segundo: viernes a martes, Doñana: +23%, Sevilla: +52%.

En el caso del episodio del 21 de julio de 2011 (Figura II - 23 i), se registra un aumento de los niveles de O₃ de martes a jueves de +94% y +52% en Sevilla (A. Guadaira) y Doñana respectivamente.

En el episodio del 30 de junio de 2010 (Figura II - 23 j), las concentraciones aumentan a lo largo del ciclo, de sábado a miércoles, un +31% y un +62% en Doñana y Sevilla (Aljarafe), respectivamente. Se observa también un aumento progresivo de la temperatura junto una disminución de la velocidad del viento.

En la mayoría de casos, las máximas concentraciones de O₃ observadas en Sevilla se dan cuando el viento proviene de componente (OSO–ONO). La mayoría (81%) de superaciones del UI en condiciones de acumulación se dan a mediados de la semana (entre martes y jueves) A lo largo de los ciclos, junto con el aumento de los niveles de O₃ tanto en Sevilla como en Doñana, se suele observar un aumento progresivo de la temperatura, una disminución de la humedad relativa, así como de la velocidad del viento.

Teniendo en cuenta que creemos que las medidas más eficaces para reducir O₃ son las estructurales (permanentes, al menos durante la estación de O₃) sobre sus precursores, la [Figura II - 24 muestra el cálculo de los márgenes máximos de mejora a escala local/regional que se](#)

pueden esperar en base a los cálculos realizados con datos de 11 episodios donde la suma de los márgenes 'X' e 'Y' hace referencia a medidas aplicadas durante todos los días del episodio, desde su inicio, para los episodios con superación del UI en Sevilla (2010–2018) en donde creemos ha habido acumulación local/regional en el VdG por recirculación y fumigación.

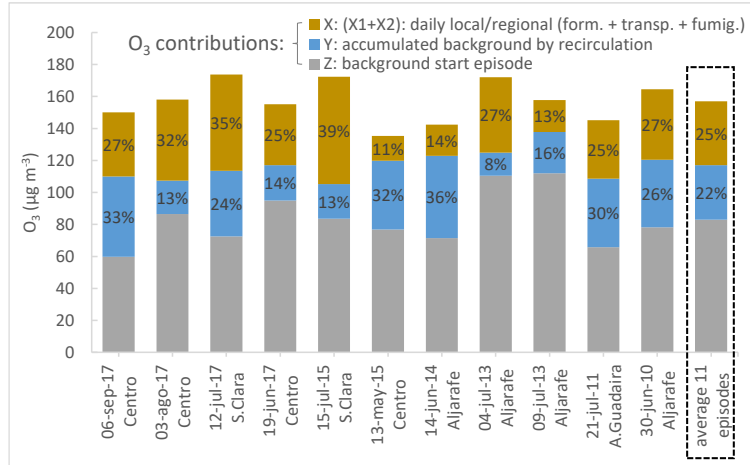


Figura II - 24. Contribuciones a los niveles totales de O₃ medidos en episodios agudos (superación del UI en episodios con acumulación por recirculación y fumigación) entre 2010 y 2018 en estaciones de CA de Sevilla, calculadas a partir de los ciclos mostrados en la Figura II - 23. La suma de las contribuciones 'X' e 'Y' puede dar una idea del margen máximo de mejora en el caso de aplicarse a medidas aplicadas durante los días de episodio desde el inicio. 'Z': contribución de fondo medida en la estación EMEP de Doñana al inicio de los episodios. Datos de Sevilla (Aljarafe, Santa Clara, Centro y Alcalá de Guadaíra) y Doñana (EMEP). La barra de la derecha muestra el promedio de los 11 episodios estudiados.

Ello representa al menos un 58% (11) del total de días de episodio con superación del UI en Sevilla (19) durante el periodo, en donde en el resto de episodios, en 5 no se aprecia recirculación/acumulación y en 3 no existe suficiente disponibilidad de datos en la estación de Doñana para determinar la existencia de acumulación/recirculación. Los resultados muestran que, en los 11 episodios descritos, la aportación de fondo antes del inicio de los episodios alcanza una concentración media del 53% (40–71%) de la máxima diaria 8h (media de 157 µg m⁻³ para los 11 episodios, y por tanto 83 µg m⁻³ (60–112 µg m⁻³), respectivamente, para los citados porcentajes. Por otro lado, la contribución de O₃ local regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire alcanza una concentración media del 22% (8–36%) de la máxima diaria 8h, lo que representan 34 µg m⁻³ (15–51 µg m⁻³), respectivamente, para los citados porcentajes del valor medio de las máximas 8h (157 µg m⁻³). La contribución diaria local/regional alcanza de media un 25% (11–39%), 40 µg m⁻³ (20–67 µg m⁻³), respectivamente. Así pues, la contribución local /regional total durante los 11 episodios alcanza como media 47% (74 µg m⁻³) del valor medio de las máximas 8h (157 µg m⁻³), que representa el margen máximo de mejora en el caso de tener la capacidad de predecir las condiciones meteorológicas que provocan procesos de recirculación de masas de aire en el VdG, y al aplicar medidas de reducción de emisión de precursores de O₃ el día de antes del inicio de del episodio y hasta el final del mismo.

II.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES

En esta sección del informe se han analizado las series temporales 2005–2018 de O₃ y otros contaminantes, así como de meteorología del Valle del Guadalquivir (VdG). A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes.

1. En el VdG, durante el día en abril a septiembre, los vientos dominantes tienen componente SO a lo largo del eje del Valle, mostrando una progresiva reducción de las velocidades desde el litoral hacia el interior del Valle. Los patrones de viento en algunas zonas están fuertemente influenciados por la orografía como en Cazalla de la Sierra (Sierra Morena), Jaén y Bailén, a medida que el Valle se estrecha y Villanueva del Arzobispo, ubicada en el origen del Valle al O de una cadena montañosa situada transversalmente.
2. La variación espacial de precursores de O₃ muestra que, como cabía esperar, los niveles de NO y NO₂ más altos se registran en las estaciones de tráfico y de fondo urbano; mientras que los niveles de benceno más elevados se registran mayormente en la provincia de Huelva, debido a la influencia de las emisiones del área industrial de su capital.
3. Las estaciones del VdG registran altos percentiles 93,2 de la concentración 8h móvil de O₃ (120 – 128 µg O₃ m⁻³) con un ligero incremento hacia Jaén (Mazagón, El Arenosillo y Matalascañas alrededor de los 125 µg O₃ m⁻³; Aljarafe, Centro, Bermejales, Santa Clara y Alcalá de Guadaira; 120–125 µg O₃ m⁻³; Asomadilla 128 µg O₃ m⁻³, Las Fuentezuelas y Ronda del Valle 128 y 125 µg O₃ m⁻³; y Villanueva del Arzobispo 124 µg O₃ m⁻³ son las estaciones que registran los valores más altos de O₃ en el VdG).
4. Casi la totalidad de las estaciones registran sistemáticamente medias 8h diarias por encima del valor objetivo (VO) de O₃ de protección a la población, destacando con un promedio de más de 50 días al año de superación las estaciones de Las Fuentezuelas (Jaén) y Asomadilla (Córdoba) situadas en el VdG y Bédar, Campillos, Villaharta y Víznar.
5. En cuanto a los valores extremos registrados (considerados aquí como el percentil 99, lo que representa el 1% de los máximos promedios 8h diarios registrados), destacan las estaciones Sevillanas (Aljarafe, Centro, Santa Clara, Bermejales, Dos Hermanas y Alcalá de Guadaira), que, aunque no están entre las estaciones con mayores promedios de O₃ (debido a la titración nocturna), registran con relativa frecuencia niveles diurnos más elevados que el resto de emplazamientos. De hecho, son las únicas, junto con Mazagón que registran superaciones (1–3 al año) del Umbral de Información (UI, 180 µg O₃ m⁻³ para el promedio horario).
6. En la mayoría de estaciones se observa un aumento de los niveles nocturnos de O₃ durante los fines de semana, probablemente debido a una menor intensidad de titración de O₃ asociada a un menor tráfico. Respecto a los niveles diurnos, durante el fin de semana se observa un ligero descenso de los niveles de O₃ en casi todas las estaciones (excepto en La Línea), lo que sugiere que una aportación significativa de O₃ en las mismas, proviene de transporte local/regional, de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábado y domingo. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de O₃, en donde los niveles de este contaminante transportado desde áreas externas son más elevados por una menor titración del mismo en el fin de semana debido a los menores niveles de NO.
7. En el litoral Atlántico, las estaciones de CA muestran ciclos diarios de O_x (O₃ + NO₂) en los que los niveles máximos (48–55 ppb) se registran a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y se mantienen prácticamente constantes hasta las 18h UTC (probablemente debido al aporte de O₃ de masas de aire oceánicas). En las

estaciones de la zona de Sevilla, los máximos (60–65 ppb) se registran también a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y descienden progresivamente hasta las 18h UTC para posteriormente descender de forma brusca, probablemente por titración. Al E de Sevilla, en Córdoba (Asomadilla), y en menor medida en Jaén (Fuentezuelas), Bailén y Villanueva del Arzobispo, se observan máximos relativos de O_x a las 12h UTC con posteriores aumentos hasta llegar a los valores máximos (60–66 ppb) a las 17h UTC (por transporte de masas de aire desde el SO). En las otras localizaciones se observan perfiles distintos que en el VdG, donde las estaciones situadas en la vertiente sur de Sierra Morena (de O a E: Cerro, Sierra Norte y Villaharta) muestran ciclos similares, con aumentos progresivos desde las 12h UTC hasta las 17–18h UTC, probablemente influenciados por las dinámicas de brisas marina del VdG y de montaña, además de mostrar niveles máximos más elevados cuanto más al E (52, 59 y 61 ppb, respectivamente). La estación de Vízcar (de la red EMEP), representativa de los niveles de fondo regional en altura del sector SE peninsular, muestra los niveles máximos de O_x (63 ppb) a las 12h UTC. Así pues, los máximos relativos o absolutos registrados en todas las estaciones a las 12h UTC, son causados probablemente por la fumigación vertical y formación local de O_3 . En las estaciones en el interior del VdG, se observa un aumento de los niveles de O_x posterior a las 12h UTC, debido a transporte de masas de aire con altos niveles O_3 , especialmente por la circulación de brisas marinas.

8. En las zonas costeras andaluzas fuera del VdG los máximos 8h diarios de O_3 se registran en mayo, mientras que éstos se registran en julio en el interior del VdG. Esta diferenciación se debe al mayor desarrollo estival (julio) de la capa de mezcla en zonas interiores (mayor fumigación de capas altas con altos niveles de O_3) y a la mayor intensidad de circulación de brisas marinas (que favorece el transporte de precursores hacia el interior). En la costa, la propia brisa favorece el adelgazamiento de la capa de mezcla y disminuye a su vez la fumigación, así como la entrada de masas de aire marino con menos precursores y O_3 . En Huelva la situación es intermedia, con máximos en mayo y en julio.
9. El patrón de niveles máximos 8h diarios medios por día de la semana, durante los meses fríos, muestra el típico efecto fin de semana de O_3 en estaciones influenciadas por el tráfico urbano (la menor emisión de NO durante sábado y domingo, provoca un aumento de los niveles de O_3). Sin embargo, en estas mismas estaciones, se observa un comportamiento inverso en los meses más cálidos, donde durante los fines de semana las concentraciones de O_3 descienden, indicación clara de la importancia de la formación y transporte local/regional. En algunos casos, los lunes también registran concentraciones mínimas debido al aporte de O_3 generado a nivel regional, donde la reducción de O_3 producida debido a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase respecto al domingo. Se observan también niveles más altos en algunas estaciones durante los martes, que podrían responder al desfase de un día desde el arranque de focos emisores como industrias los lunes, en aquellas estaciones donde los niveles de O_3 tienen aportación significativa de generación y transporte local/regional.
10. En lo que concierne a las tendencias interanuales 2005–2018, en primavera y verano se observa un descenso generalizado de los niveles promedio de NO y NO_2 ($-4,2\%$ año⁻¹ y -

- 3,1% año⁻¹, respectivamente, y -4,3% NO₂ año⁻¹ para los captadores de difusión pasiva de junio-agosto). Los descensos en niveles de fondo de NO₂ se observan en captadores situados mayormente en localizaciones del O de Huelva, del interior de Cádiz, Málaga y Almería, y de Sevilla.
11. Los niveles de NO₂ de fondo troposférico observados por el satélite OMI muestran a modo cualitativo que los mayores niveles de NO₂ en el VdG, y en toda Andalucía, se registran en y alrededor de Sevilla. El penacho de contaminación de Sevilla se transporta diurnamente a lo largo del eje del VdG en dirección NE con incrementos de intensidad relativos en Écija, Córdoba y Jaén. Los niveles en la zona urbana e industrial de Huelva son muy inferiores a los de Sevilla. Ello demuestra, tal como apuntaba Diéguez et al., (2009) que los altos niveles de O₃ que se registran alrededor de Sevilla se deben a la interacción entre los altos niveles de NO₂ de la zona con los altos niveles de COVs antropogénicos derivados de las emisiones de la refinería de Nuevo Puerto y otros posibles focos antrópicos, y de fuentes biogénicas de los mismos.
 12. En 2005–2018 el área (con mayores niveles de NO₂) de Sevilla registra un descenso con significancia estadística de los niveles de OMI-NO₂ de primavera y verano (-1,7% año⁻¹). También es importante resaltar que el descenso en la zona sevillana es más acentuado que en la cordobesa, de tal manera que la diferencia de los niveles entre ellas se ha reducido un 50% entre 2005 y 2018.
 13. En el área de Sevilla y el VdG, el descenso de NO₂ es claramente más acusado desde 2008 en las estaciones de fondo urbano y suburbano que para la columna NO₂-OMI de fondo troposférico, el cual incluso incrementa ligera pero claramente desde 2011. Estas tendencias diferentes han causado que el gap entre NO₂-OMI y NO₂ de superficie haya incrementado marcadamente en los últimos años, tal como muestra la citada figura. Tanto el menor descenso de NO₂-OMI de fondo troposférico, respecto al NO₂ de las estaciones de CA, así como el ligero aumento generalizado desde 2011 en el NO₂-OMI troposférico puede deberse al incremento de emisiones ajenas a las urbanas e industriales, tales como el incremento de tráfico rodado extraurbano o la quema de biomasa doméstica y agrícola o bien a que la crisis económica con inicio en 2008 tuvo un efecto más acusado en el sector del transporte particular que en la industria.
 14. Con respecto a los niveles promedio de O₃ en primavera y verano, trece estaciones mayoritariamente urbanas/suburbanas registran disminuciones estadísticamente significativas (-0,9% O₃ año⁻¹) y ocho, principalmente urbanas, registran aumentos (+0,9% O₃ año⁻¹). Estas últimas registran también descensos en los niveles de NO, y por ello el incremento de O₃ es probablemente consecuencia de una menor destrucción de O₃ por titración con NO, como ocurre en otras ciudades de España y Europa. A nivel de fondo, de las 3 estaciones RFREM, sólo Sierra Norte (situada en Sierra Morena) registra una tendencia a la reducción de las concentraciones de O₃. De los noventa y tres captadores de difusión destacan descensos en tres captadores de Huelva para mayo. Sin embargo, los niveles promedio de verano muestran aumentos estadísticamente significativos (+2,9% O₃ año⁻¹) en 6 captadores difusivos a lo largo del VdG y Sierra Morena.
 15. La intensidad de los episodios tiende a disminuir en áreas urbanas y permanece estable en el fondo regional. Así, los niveles extremos de O₃, cuantificados mediante el percentil 93,2 de las máximas diarias 8h, muestran un descenso generalizado en 15 estaciones

- mayoritariamente urbanas/suburbanas con significación estadística (media $-0,8\%$ año⁻¹). Los niveles de fondo del percentil 93,2 (medidos en las 3 estaciones RFREM) no muestran ninguna tendencia.
16. Las superaciones del UI ($180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ horario) son relativamente escasas en Andalucía, si se comparan con Cataluña o Madrid, y muestran una tendencia inter-anual irregular y altamente influenciada por las olas de calor, pero con clara tendencia a la disminución durante 2005–2018 ($-6,9\%$ año⁻¹, $-6,0\%$ año⁻¹ si consideramos un umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ horario para obtener mejor estadística en el análisis de tendencia). Estas superaciones son más frecuentes en julio en el VdG y repartidas entre abril y septiembre en el resto de Andalucía. Esta diferenciación del VdG con máximos episódicos en julio se debe a las mismas causas aducidas anteriormente para interpretar el máximo de julio en los niveles de O_3 en el Valle: mayor frecuencia e intensidad de brisas marinas, y mayor fumigación desde capas altas debido a un mayor espesor de la capa de mezcla.
 17. Las superaciones de los umbrales de 150 y $180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en gran parte de las estaciones del VdG, y en especial en las de Sevilla, se caracterizan por mostrar un perfil semanal en forma de 'u' invertida, con mínimos los lunes y domingos y máximos los miércoles–jueves. Así pues, las superaciones en estas estaciones parecen estar gobernadas por O_3 transportado a nivel regional, donde la reducción de O_3 producido debida a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase. Ello indica que, las causas del episodio tienen principalmente origen local/regional. Víznar, Asomadilla, Matalascañas, Mazagón y Campillos presentan claros mínimos en domingo, apuntando también a un origen local/regional como causa de las mismas.
 18. Esta alta contribución local/regional de O_3 se deduce también del registro horario de las superaciones de dichos umbrales. Así, las estaciones de Sevilla y las situadas en un radio de 20 km de la ciudad registran los picos de superaciones de 13h (al SO de Sevilla), 14h (en Sevilla) y 15h UTC (al E y NE). Esta progresión horaria hacia el NE es debida al efecto del transporte de la pluma de Huelva. Sin embargo, la fumigación por crecimiento de la capa de mezcla y formación local acentúan también los máximos de O_3 registrados ya hacia las 13 h UTC al O de Sevilla. Las estaciones en el interior del valle (Asomadilla, Bailén, Fuentezuelas y Villanueva del Arzobispo) muestran perfiles con máximos prolongados entre 12h y 17 h UTC , debidos a fumigación al principio y transporte del VdG posteriormente. Las estaciones de Villaharta y Sierra Norte, ambas situadas en la vertiente sur de sierra Morena, muestran los máximos horarios a las 17h (UTC), probablemente coincidiendo con la llegada de las brisas del VdG.
 19. Las contribuciones locales/regionales de O_3 generado/transportado y fumigado de estratos de reserva durante el mismo día de episodio (considerado como día de superación del VO o día de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$), aumentan respecto a los niveles totales de O_3 a lo largo del VdG. Estas contribuciones oscilan entre el $6\text{--}9\%$ ($8\text{--}12 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el $14\text{--}24\%$ ($20\text{--}34 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) en las estaciones situadas en el litoral y el $13\text{--}19\%$ ($17\text{--}23 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el $18\text{--}28\%$ ($25\text{--}40 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) respectivamente, de la máxima diaria 8h en las estaciones situadas en el interior del VdG, en el periodo 2005–2018.
 20. Utilizando una metodología específicamente desarrollada para este estudio, se han calculado los márgenes máximos de mejora a escala local/regional que se pueden esperar en base a los datos de 11 episodios agudos con superación del UI en alguna

estación de CA de la ciudad de Sevilla (últimos 9 años) en donde creemos ha habido acumulación local/regional en el VdG por recirculación y fumigación. Ello representa al menos un 58% (11) de los episodios con superación del UI (19) durante el periodo, en el resto de episodios, en 5 no se aprecia recirculación/acumulación y en 3 no existe suficiente disponibilidad de datos en la estación de Doñana para determinar la existencia de acumulación/recirculación. Los resultados muestran que, en los 11 episodios descritos, la aportación de fondo antes del inicio de los episodios alcanza una concentración media del 53% (40–71%) de la máxima diaria 8h (media de $157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para los 11 episodios, y por tanto $83 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ (60–112 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente, para los citados porcentajes. Por otro lado, la contribución de O_3 local regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire alcanza una concentración media del 22% (8–36%) de la máxima diaria 8h, lo que representan $34 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ (15–51 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente, para los citados porcentajes del valor medio de las máximas 8h ($157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). La contribución diaria local/regional alcanza de media un 25% (11–39%), $40 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ (20–67 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente. Así pues, la contribución local /regional total durante los 11 episodios alcanza como media 47% ($74 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) del valor medio de las máximas 8h ($157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), que representa el margen máximo de mejora en el caso de tener la capacidad de predecir las condiciones meteorológicas que provocan procesos de recirculación de masas de aire en el VdG, y al aplicar medidas de reducción de emisión de precursores de O_3 el día de antes del inicio del episodio y hasta el final del mismo.

III. CAMPAÑA INTENSIVA DE MEDIDAS GUADALQUIVIR 2019

III.1. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de profundizar en el conocimiento de la fenomenología de los episodios de contaminación por O₃ troposférico en el Valle del Guadalquivir (VdG), se plantea la realización de una campaña intensiva de medidas durante el verano de 2019.

En secciones anteriores, se ha evidenciado que el máximo número de superaciones del umbral de información horario (>180 µg m⁻³), así como del umbral horario arbitrario de 150 µg m⁻³ en Andalucía se registran principalmente en julio en la estación de calidad del aire (CA) de Aljarafe (1,8 y 40 año⁻¹ durante el periodo 2005–2018, respectivamente). Además, el percentil 93,2 de la media móvil 8h máxima diaria es superior a 125 µg m⁻³ como promedio en el mismo periodo, por encima del valor objetivo (VO) de protección a la salud.

Para complementar la escasa información extraída de las series de datos de captadores difusivos de la RVCCAA, se distribuyen dosímetros pasivos en 21 localizaciones a lo largo del VdG durante 2 de las semanas en las que estadísticamente hay más episodios de contaminación por O₃ en la región durante el periodo de estudio, para medir O₃ y algunos de sus precursores, especialmente COVs (OCOVs oxigenados e HCOVs hidrogenados).

Además, se planifican lanzamientos de ozono-sondeos con instrumental para caracterizar el perfil de los primeros 30 km de altura realizando medidas continuas de parámetros meteorológicos y concentraciones de O₃ desde Mairena de Aljarafe, cerca de la estación de CA de Aljarafe.

Con el objetivo de analizar los niveles de O₃, carbono negro (BC) y material particulado ultrafino y fino (UFP y PM_{2.5}) de la parte baja de la atmosfera, y poder estudiar penachos de contaminación emitidos desde la superficie y como éstos afectan a los niveles de O₃, se planea realizar vuelos con avión ultraligero a baja altura (≤ 550 m.s.n.m.) entre Huelva y región NE de Sevilla (Lora del Río, a 70km de Sevilla) desde el aeródromo de Guillena (Sevilla).

III.2. METODOLOGÍA

III.2.1. Selección de las fechas de campaña

Con el objetivo de establecer las fechas de realización de campaña, se ha realizado una revisión estadística de los patrones de ocurrencia de superaciones del umbral de 150 µg m⁻³ O₃ con datos históricos de las estaciones de CA durante 2005–2018.

La Figura III - 1 muestra una distribución porcentual de las superaciones del umbral de 150 µg m⁻³ O₃ por semana del año y zona de Andalucía (a) y el total por día del año (b), calculada a partir de las series históricas. Para homogeneizar en qué semana del año está contenida una determinada fecha y así poder comparar entre los diferentes años, se ha establecido un

convenio según el cual en todos los años la semana 1 está comprendida entre el primero y séptimo día de enero (contrariamente al convenio ISO 8601⁵, usado en los calendarios).

Se observa que las superaciones se dan básicamente en las semanas 26 y 28 del año (10% y 14% respectivamente). Considerando la distribución de superaciones por días del año, éstas se dan entre los días 195 y 196. En el año 2019, teniendo en cuenta el convenio descrito, la semana 26 (no natural) comprende los días 25 de junio de 2019 hasta 01 de julio de 2019 y la semana 28 (no natural) del 09 de julio 2019 hasta 15 de julio 2019. Los días 195 y 196 son, respectivamente, 14 y 15 de julio 2019.

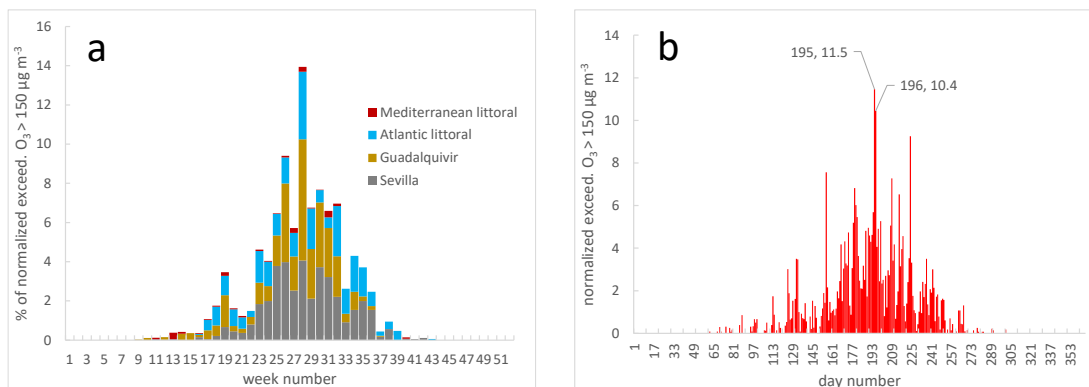


Figura III - 1. (a) Distribución porcentual de las superaciones horarias del umbral $O_3 > 150 \mu\text{g m}^{-3}$ por área durante 2005–2018 agrupadas por zonas. (b) Distribución del número total de superaciones horarias del umbral $O_3 > 150 \mu\text{g m}^{-3}$ por día del año.

Como se ha determinado en la sección II de este informe, las estaciones de CA sevillanas son las que registran un mayor número de superaciones del umbral de $150 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ mostrando un patrón semanal en el cual el máximo número de superaciones se da entre martes y jueves, con un claro descenso los fines de semana y lunes.

En el año 2019, los días 195 y 196 del año coinciden con domingo y lunes, por lo que, para que la campaña pueda ser realizada en plena semana laboral y no coincida con los menores niveles de O_3 del fin de semana, se establece que ésta se realice durante la semana anterior, entre martes 9 y jueves 11 de julio de 2019.

III.2.2. Medidas en superficie

III.2.2.1. Estaciones de calidad del aire y meteorológicas

Con el objetivo de determinar los niveles en superficie de los distintos contaminantes en Andalucía durante la realización de la campaña, se han utilizado las medidas horarias de las distintas estaciones de CA de Andalucía con disponibilidad de datos de O_3 . Para ello, se dispone de los datos de junio y julio de 2019 provistos por la Junta de Andalucía durante e inmediatamente después de la campaña. La Figura III - 2 muestra la ubicación de las 59

⁵ Según el cual en cada año la primera semana es aquella que contiene el primer jueves del año. Por ejemplo, en 2019 el día 1 de enero es viernes, con lo cual la semana 1 del año es la comprendida entre los días 4 y 10 de enero.

estaciones de CA, así como las estaciones meteorológicas de la AEMET, cuyos datos se han utilizado para complementar las medidas realizadas durante la campaña. En apartados posteriores, para estudiar los ciclos diarios de viento, temperatura, humedad, radiación solar y concentración de contaminantes, se han relacionado los datos de estaciones de CA con los datos de estaciones meteorológicas más próximas⁶.

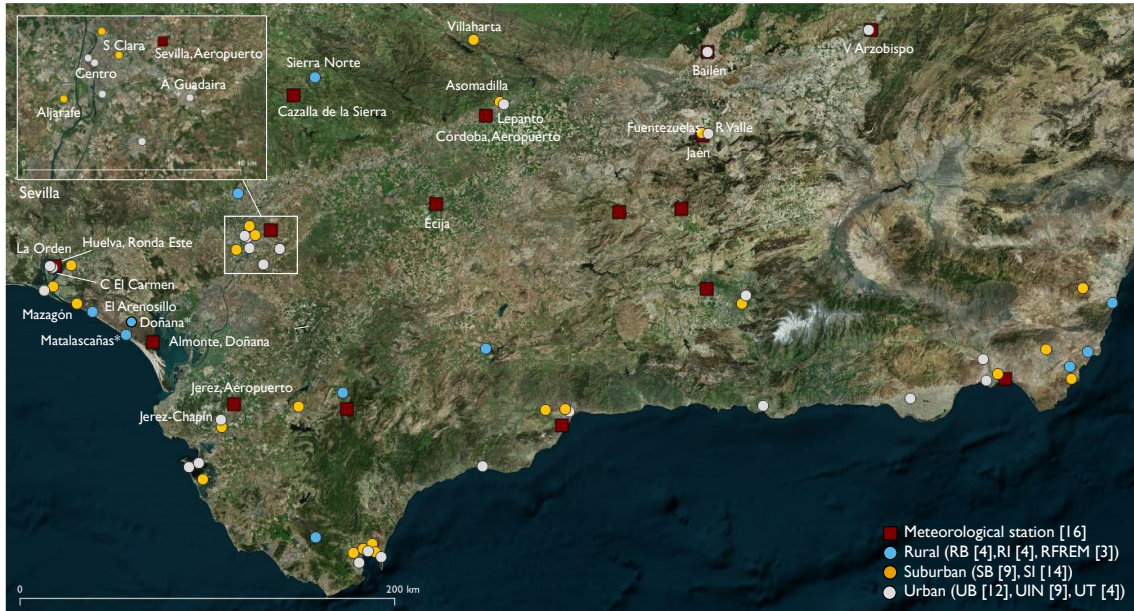


Figura III - 2. Localización de las estaciones de CA con mediciones de O₃ durante la Campaña 2019 y estaciones meteorológicas de la AEMET. Los círculos representan las estaciones de CA con medidas disponibles de O₃ durante verano de 2019 en el área de estudio por tipología.

III.2.2.2. Dosímetros pasivos

Con el objetivo de determinar la distribución espacial de los niveles promedio de O₃ y algunos de sus precursores en el VdG, se instalaron un total de 155 dosímetros pasivos en 21 localizaciones durante 16 días en verano de 2019 (27 de junio a 12 de julio). La Figura III - 3 muestra la distribución de los dosímetros instalados y contaminantes medidos.

Las concentraciones promedio de O₃ y NO₂ se midieron utilizando tubos difusivos (Gradko International Limited). Los niveles de NO_x se calcularon utilizando sets de muestreadores pasivos (Passam ag.). Las concentraciones de COVs hidrogenados (HCOVs) y oxigenados (OCOVs) fueron medidas utilizando cartuchos adsorbentes instalados en cuerpos difusivos (Radiello RAD165 + RAD1201 y RAD145 + RAD1202, respectivamente).

⁶ menos en el caso de Mazagón y El Arenosillo, con los que se han utilizado datos de meteorología de Doñana. Por otro lado, los datos de Matalascañas durante la semana de campaña no se pueden utilizar por errores de medición. Se han utilizado los datos de O₃ de Doñana (EMEP)

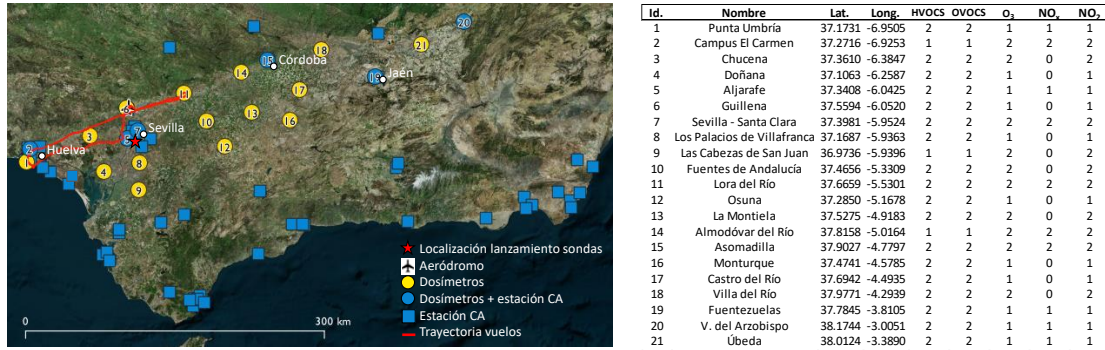


Figura III - 3. Esquema general de campaña. Localización y cantidad de dosímetros por contaminante medido, estaciones de calidad del aire y trayectoria de los vuelos. Los círculos azules marcan localizaciones donde coinciden estación de CA y dosímetro, los círculos amarillos indican localización de dosímetros.

III.2.2.3. Aplicación de análisis de clústeres a los datos de COVs

Se ha realizado un análisis clúster para agrupar 73 compuestos COVs medidos mediante dosímetros pasivos (53 HCOVs y 20 OCOVs) con el objetivo de determinar patrones de variación espacial de precursores de O₃ y productos de reacciones de compuestos con O₃ (entre otros), en función de la localización (coordenada de longitud O a E).

Para poder agrupar los COVs según su variación espacial, los niveles promedio de cada uno de ellos se han normalizado dividiendo la concentración de cada COV en cada localización por la máxima concentración medida, en cualquiera de las localizaciones. De esta manera, las concentraciones son adimensionales y están dentro de un rango comprendido entre 0 y 1.

El algoritmo de k-medias divide un conjunto de n muestras en k clústeres $C = \{C_1, C_2, \dots, C_k\}$ de igual varianza minimizando la suma de las distancias al cuadrado de las muestras al centro de clúster más cercano, descrito por la media de las muestras μ_j :

$$\sum_{i=0}^n \min_{\mu_j \in C} |x_i - \mu_j|^2$$

Se ha utilizado el módulo Scikit-learn implementado en lenguaje Python (Pedregosa et al., 2011) para utilizar el algoritmo de k-medias.

III.2.3. Niveles de NO₂ troposférico del satélite TROPOMI–Sentinel-5 Precursor

Con el objetivo de complementar la información de las mediciones realizadas durante la campaña y obtener información sobre los niveles de NO₂ de fondo, se utilizan las observaciones del Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA). Desde finales de 2017 este instrumento provee mediciones de gases traza atmosféricos con una resolución significativamente mayor (7,2 × 3,6 km) que OMI, (~ 30 × 30 km), utilizado en otros apartados por disponer de una mayor cobertura temporal (desde 2004) para poder estudiar tendencias a largo plazo

III.2.4. Perfiles verticales

Para caracterizar la variación vertical de O₃, y parámetros meteorológicos desde la superficie hasta los 25 km s.n.m., se realizaron, durante los días 9 a 11 de julio de 2019, tres ozono-sondeos diarios mediante el lanzamiento de globos libres instrumentados. Los lanzamientos se realizaron cada día a las 8:00 h, 14:00 h y 20:00 h (hora local) desde el colegio 'El Olivo', situado en Mairena del Aljarafe (37.3430° N, 6.0446° W, 58 m s.n.m.), 25 km al sur del aeródromo de Guillena.

La instrumentación consistió en una radiosonda RS41-SGP (Vaisala) combinada con sensor de O₃ ECC-6A (Science Pump Corporation) atado a un globo de helio. La presión parcial de O₃, la temperatura, humedad, presión y posición (longitud y latitud mediante GPS) para obtener datos de viento se midieron con una frecuencia de 1 segundo hasta una altitud de aproximadamente 30 km, alcanzada aproximadamente 2 horas después de cada lanzamiento.

III.2.5. Vuelos instrumentados

Con la finalidad de caracterizar la distribución vertical y horizontal de contaminantes en la parte baja de la atmosfera, se realizaron medidas aerotransportadas en un avión ultraligero (monomotor Tecnam P96 Golf) equipado con instrumentación durante 3 días de julio de 2019 (9–11 julio). Los vuelos se realizaron a diario a las 8:00 h, 13:30 h y 19:30 h (hora local) con una duración aproximada de 2 horas. Se repitió el mismo trayecto en cada vuelo, a una altura de entre 200 y 550 m s.n.m. partiendo desde el aeródromo de Guillena (37.5615° N, -6.0313° W). Los vuelos consistieron en un trayecto a altura variable dirección sur a Sevilla, luego hacia el SO, dirección Huelva, con descenso y posterior ascenso en la llegada a la costa Atlántica, retorno dirección NE hasta Lora del Río, y de nuevo media vuelta hacia el punto de partida. La Tabla III - 1 resume la instrumentación utilizada durante los vuelos. Los aparatos de medida se colocaron dentro de la cabina conectados con un *inlet* diseñado para medida de partículas a alta velocidad e instalado en el orificio delantero derecho de ventilación (Figura III - 4).

Las concentraciones de BC se midieron usando un microetalmetro (Magee Scientific Corporation) con una resolución temporal de 1 min. Las concentraciones de PM_{2.5} se midieron cada 10 s con un monitor de aerosol Dusttrak DRX (TSI). Para la medida de UFP se usó un clasificador de tamaño de partícula por difusión (DiSCMini; Testo) con una resolución temporal de 10 s para medir el número (N) y el tamaño promedio de partículas (Dp) en el rango de tamaño 10–700 nm. Las concentraciones de O₃ se midieron con un monitor personal de O₃ (PO3M; 2B Technologies) con resolución de 10 s e inlet de teflón apuntando hacia a la parte trasera de la aeronave para reducir el flujo de aire y adaptarse así a las limitaciones de la bomba del propio instrumento.

Tabla III - 1. Resumen de la instrumentación utilizada durante los vuelos en la campaña intensiva de medidas (9–11 julio de 2019)

VARIABLES	Instrumentación	Resolución temporal (s)	Método de muestreo
Black carbon (BC)	microetalmetro	60	Instrumento dentro de la cabina con toma de muestra en un inlet para medidas de partículas a alta velocidad en el exterior del avión apuntando hacia la parte frontal de la aeronave con conexión mediante tubo flexible a través del orificio de ventilación de la cabina
PM _{2.5}	Dustrak DRX	10	Instrumento dentro de la cabina con ciclón en el exterior del avión apuntando hacia la parte frontal de la aeronave con conexión mediante tubo flexible a través del orificio de ventilación de la cabina
Tamaño medio de partícula (10-300 nm) y número de partículas (10-700 nm)	DiSCmini	10	Instrumento dentro de la cabina con ciclón en el exterior del avión apuntando hacia la parte frontal de la aeronave con conexión mediante tubo flexible a través del orificio de ventilación de la cabina
O ₃	PO3M	10	Instrumento dentro de la cabina con toma de aire exterior apuntando hacia la parte posterior del avión mediante tubo flexible a través del orificio de ventilación de la cabina
Temperatura y humedad relativa	Kestrel 4500	10	Instrumento montado en el tren de aterrizaje, en el exterior del avión
Latitud y longitud	GPS	10	Instrumento dentro de la cabina

Además, se instaló un monitor meteorológico portátil (Kestrel 4500) en el exterior de la aeronave acoplado en el tren de aterrizaje apuntando hacia la parte delantera, y se colocó un rastreador GPS dentro del avión, ambos con resolución temporal de 10 s.

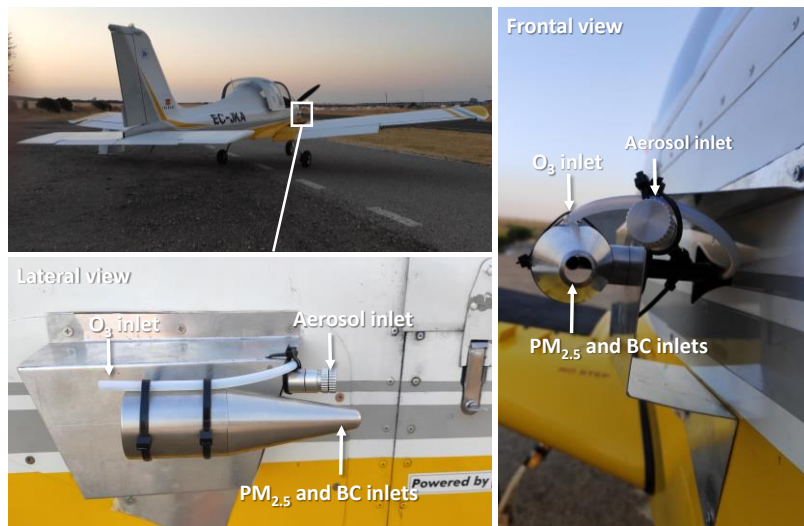


Figura III - 4. Avión utilizado para las medidas y entradas (inlet) de aire a medir utilizadas conectadas a los instrumentos instalados dentro de la cabina del avión.

III.2.6. Modelización de la dinámica de penachos de Huelva y Sevilla

Para apoyar las interpretaciones de las medidas aerotransportadas a lo largo del VdG se ha procedido a modelizar la dinámica de los penachos urbano de Sevilla e industrial de la petroquímica de Huelva mediante el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory; Draxler y Hess, 1997) de la National Oceanic and Atmospheric

Administration (NOAA). Concretamente, se ha modelizado el comportamiento de las emisiones derivadas de dos penachos: (i) el foco principal de Refinería CEPSA La Rábida, situada en el área industrial de Huelva (coordenadas geográficas WGS84: N 37.186119 W 6.90428, altura 140 m) y (ii), las emisiones de tráfico en una extensión de 1 km² en Sevilla capital. Para ambas modelizaciones, se ha empleado el modelo HYSPLIT a través de la plataforma de METEOSIM (<https://www.meteosim.com/es/>). En las simulaciones se ha utilizado el dominio meteorológico a una resolución de 3 km (sistema Global Data Assimilation, GDAS), empleándose una tasa de emisión común de 100 g s⁻¹ de PM_{2.5}. La duración de la simulación fue de 12 horas, obteniéndose la distribución del penacho cada hora durante los días 9 al 11 de julio de 2019. Los resultados se presentan a título orientativo al desconocerse las tasas de emisión reales en cada caso.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1. Contexto meteorológico

La situación meteorológica a gran escala durante los tres días (Figura III - 5) está presidida en superficie por las altas presiones atlánticas que embeben la parte más occidental de la Península, quedando el área mediterránea y zona mesetaria en el dominio de la baja norteafricana y baja ibérica. En altura un embolsamiento de aire frío persiste sobre el mar al suroeste de las costas portuguesas. En general no existe un gradiente sinóptico muy intenso, apreciándose que en superficie en general rola de una componente NO, determinada por la posición del anticiclón atlántico, hacia un flujo de levante, a medida que el calentamiento peninsular va ondulando la circulación. En niveles altos la baja fría se desplaza ligeramente hacia el S, por lo que a la altura del emplazamiento el viento también gira desde el O en los primeros estadios hacia una componente S, ligada al margen oriental de la gota fría.

Esta situación anticiclónica es ideal para el desarrollo de movimientos de masas de aire como brisas marinas a lo largo del VdG incluyendo recirculación de masas de aire y recarga de contaminantes.

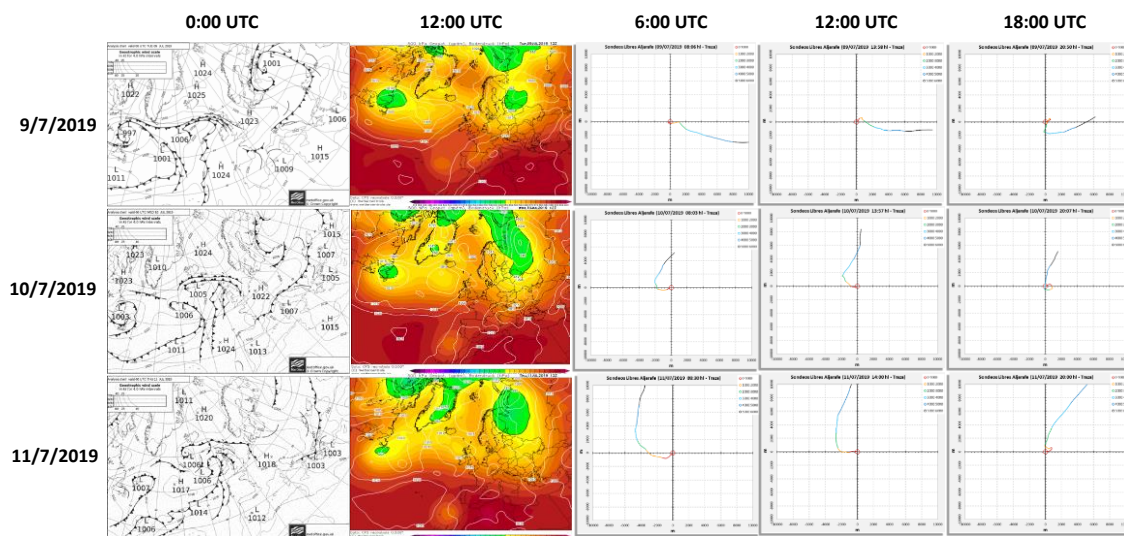


Figura III - 5. Mapas sinópticos correspondientes al análisis para las 0:00 h (mapas sin color) y 12:00 h UTC (mapas coloreados) de los días 9, 10 y 11 de julio de 2019 y proyecciones horizontales de la trayectoria de los nueve sondeos realizados.

Centrándonos en la Península Ibérica, la Figura III - 6 muestra los mapas del campo de viento medio a 10 m del modelo meteorológico ARPEGE (Courtier et al., 1991), con resolución a 10 km para los días 8 a 12 de julio de 2019 a las 12 h UTC (14 h local). Se observa una circulación de componente N en el Atlántico a lo largo de toda la costa peninsular desde el 8 hasta el 11 de julio. Esta circulación se acopla a los fenómenos locales de brisa y entra por el VdG. Sin embargo, el 12 de julio esta circulación solo se observa en la mitad N de la Península. En la mitad sur, la circulación es de componente SSO, por lo que la masa de aire que entra en el VdG es muy distinta a la de los días anteriores.

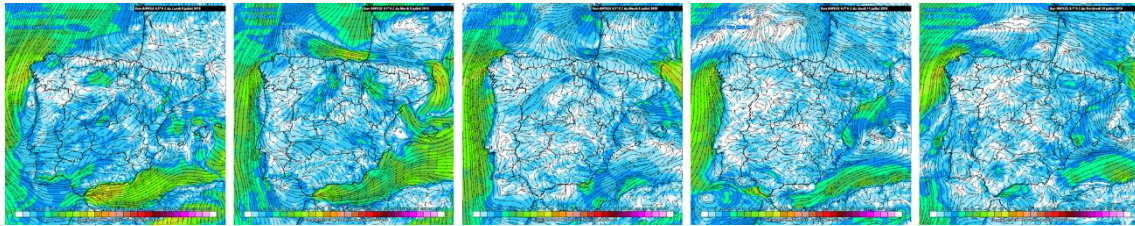


Figura III - 6. Mapas de la velocidad y dirección del viento medio a 10 m del modelo ARPEGE con resolución a 10 km para los días 8 a 12 julio de 2019 a las 12 h (UTC).

La Figura III - 7 muestra los mapas de O₃ del modelo CALIOPE (Sicardi et al., 2012) a las 2:00 h, 8:00 h, 12:00 h, 16:00 h y 20:00 h UTC para los días 8 a 13 de julio. Puede observarse que, en la mitad sur peninsular, y sobre todo para las 12:00 h y 18:00 h existe una progresiva acumulación de O₃ desde el 8 al 11 de julio de 2019, que pierde en intensidad progresivamente a partir del 12 de julio.

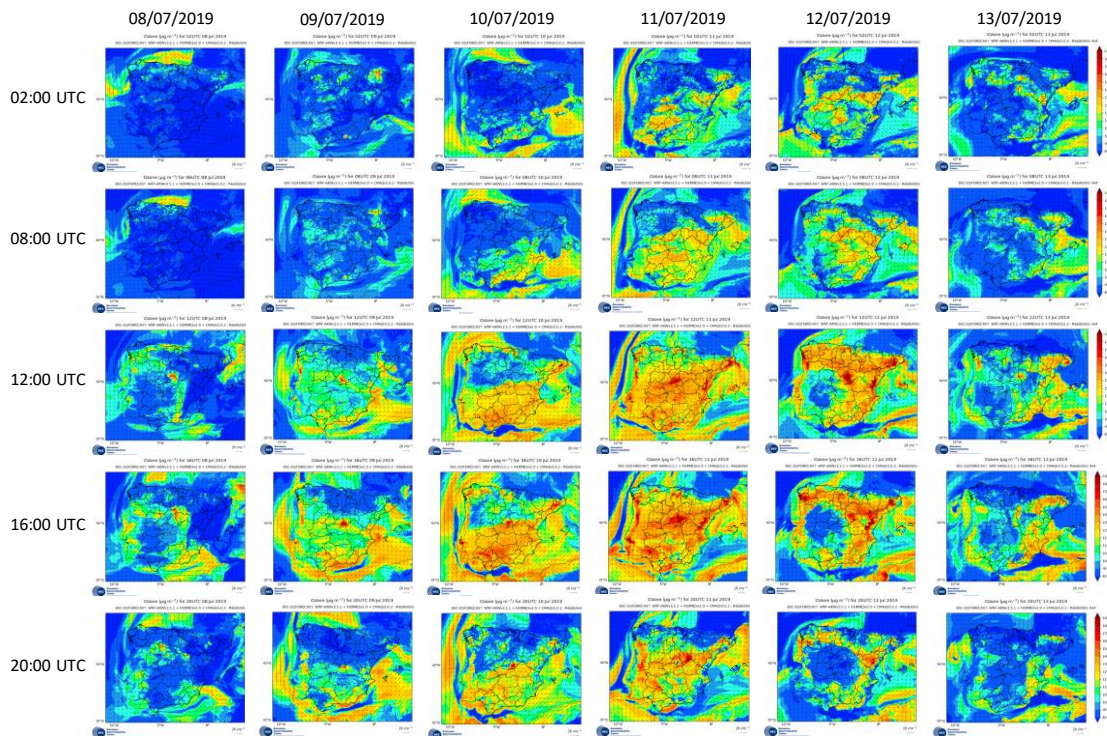


Figura III - 7. Mapas de O₃ del modelo CALIOPE a las 2:00 h, 8:00 h, 12:00 h, 16:00 h y 20:00 h UTC para los días 8 a 13 de julio de 2019.

El modelo reproduce bien la evolución de los niveles de O₃ en el VdG, en donde se acumularon hasta el 11 de julio de 2019 a mediodía, a partir de cuando comenzaron a disminuir en la mayoría

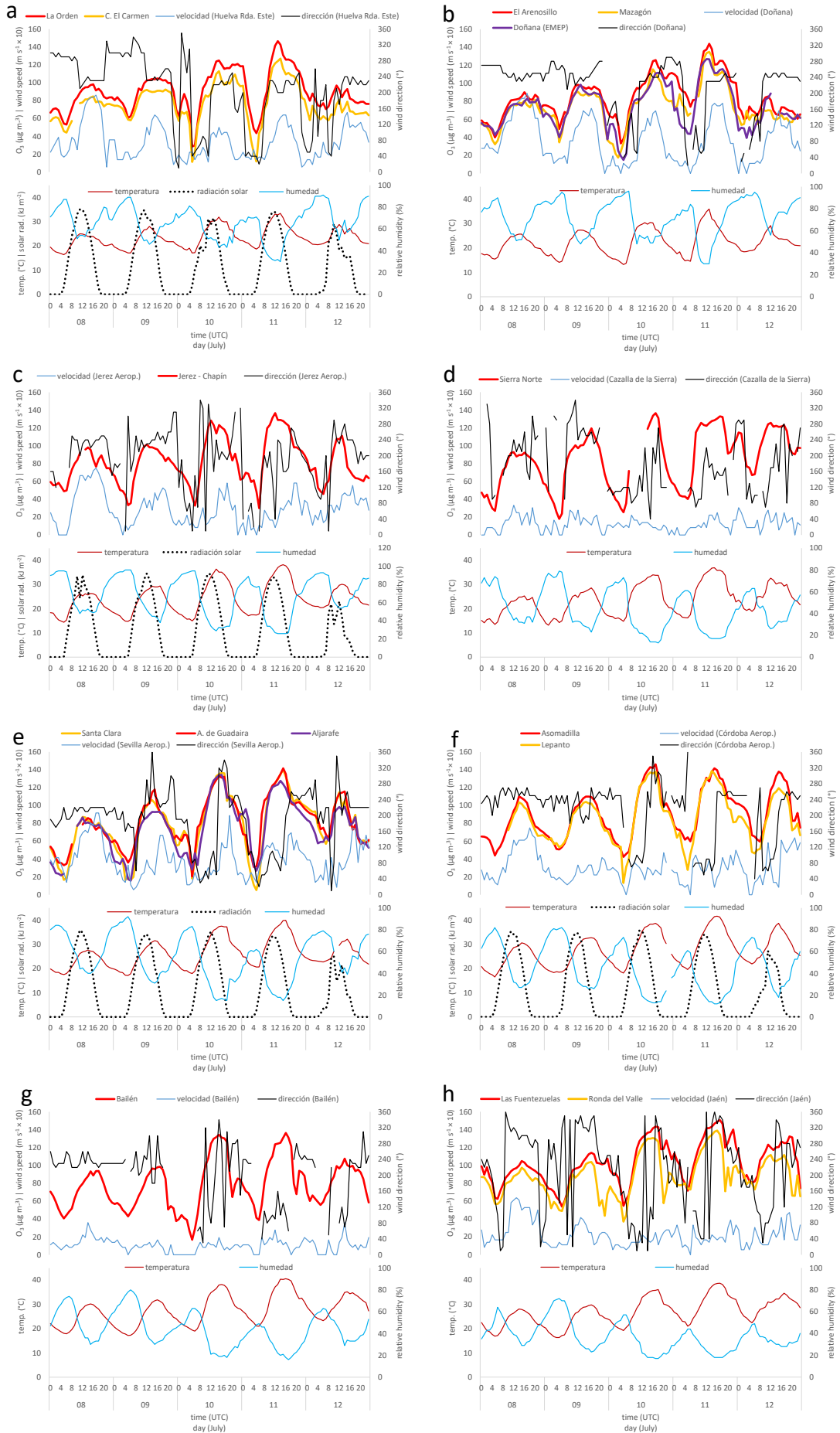
de estaciones. El mismo modelo muestra aportes de O₃ desde la cornisa cantábrica y la costa atlántica portuguesa y que luego vira en dirección E y se canaliza en el VdG. Sin embargo, también se evidencia la formación regional de O₃ los días 8 a 11 de julio de 2019 en el VdG, y centro y este peninsulares.

III.3.2. O₃ y precursores en superficie

III.3.2.1. Estaciones de calidad del aire

La Figura III - 8 (a-j) muestra los ciclos diarios de O₃ registrados en algunas de las estaciones de CA a lo largo del VdG junto con datos de velocidad y dirección de viento, temperatura, humedad relativa y radiación solar (sólo en algunas estaciones) observados en las estaciones meteorológicas de la AEMET cercanas. Se observa un incremento de los niveles de O₃ a lo largo de la semana del lunes 8 a jueves 11 de julio. Este comportamiento responde a un típico ciclo de acumulación en el que las concentraciones diarias de O₃ aumentan progresivamente debido a la recirculación de la misma masa aérea durante varios días sobre la región, en paralelo con el mantenimiento de la emisión de precursores a lo largo de la semana laboral. El día 11 de julio por la tarde, las condiciones meteorológicas cambian la dinámica observada en los días anteriores (ver secciones anteriores), rompiendo el ciclo de acumulación, lo que puede observarse en los niveles significativamente inferiores de O₃ observados en casi todas las estaciones a lo largo del VdG. Ello se hace patente en las observaciones tomadas en las propias estaciones meteorológicas. Del día 8 al 11 de julio, la temperatura tiende a aumentar, la humedad relativa disminuye y la radiación solar se mantiene (no parece haber nubosidad) en todas las localizaciones. En cambio, durante el día 12, la temperatura media es sensiblemente menor respecto al día anterior (-5 – -14%), la humedad relativa media es significativamente mayor (+5 – +59%) y la radiación solar diaria acumulada menor (-30 – -50%). En el caso de que se hubieran mantenido las mismas condiciones meteorológicas y el ciclo de acumulación durante toda la semana, probablemente se habrían alcanzado concentraciones del orden de 160–170 µg m⁻³ en algunos puntos durante el día 12 de julio.

Los niveles de O₃ más altos alcanzados durante la semana de la campaña en la franja litoral Atlántica fueron, de N a S: casi 147 µg m⁻³ en La Orden (a), 144 µg m⁻³ en el Arenosillo (b) y 137 µg m⁻³ en Jerez (c), mostrando los picos entre las 12 h y 13 h (UTC) del día 11 de julio. En Sevilla (e), las concentraciones máximas fueron ligeramente más bajas (134 µg m⁻³ en Aljarafe el día 10 de julio a las 16 h (UTC) y el día 11 de julio, 142 µg m⁻³ en Santa Clara (15 h UTC) y Alcalá de Guadaíra (15 h UTC). En Córdoba (f), se alcanzaron 138 µg m⁻³ el día 10 de julio (entre las 15 h–17 h UTC) en Lepanto y 146 µg m⁻³ en Asomadilla el día 10 de julio (17 h UTC). Más al este, en la línea Bailén (g)–Jaén (h) se alcanzaron los 136 µg m⁻³ (16 h UTC) en Bailén, 139 µg m⁻³ (16 h UTC) en Ronda del Valle y casi 151 µg m⁻³ en Las Fuentezuelas el día 11 (17 h UTC). Finalmente, en Villanueva del Arzobispo (i), la concentración máxima fue de 137 µg m⁻³ (16 h UTC) el día 10 de julio. Cabe destacar, fuera de la parte baja del VdG, en la falda S de Sierra Morena, la estación de Villaharta (j), que muestra una dinámica distinta a la de las otras estaciones, donde se observa el ciclo de acumulación durante toda la semana con un leve cambio de tendencia el día 11 de julio y un nuevo aumento el día 12, donde se registran hasta 161 µg m⁻³ de O₃ (16 h–17 h UTC).



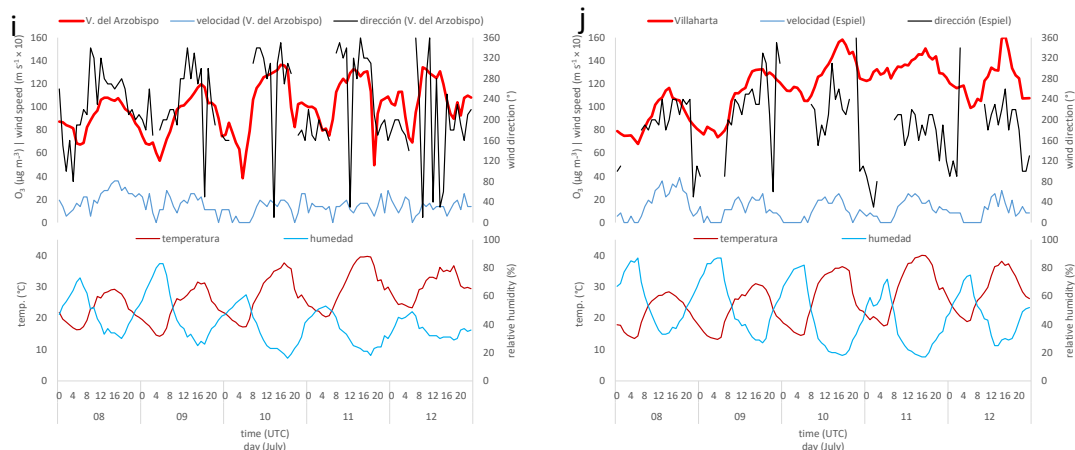


Figura III - 8. Ciclos diarios de concentración de O_3 , dirección y velocidad de viento, humedad relativa, temperatura, y radiación solar (en algunos casos) durante la semana de realización de campaña. Estaciones de CA de Campus el Carmen y la Orden con estaciones meteorológicas de Huelva Ronda Este (a), estaciones de CA de Mazagón, El Arenosillo y Doñana (EMEP) con meteorologías de Doñana (b), estaciones de CA de Jerez-Chapín con meteorología de Jerez-Aeropuerto (c), estación de CA de Sierra Norte con meteorología de Cazalla de la Sierra (d), estaciones de CA de Aljarafe, Alcalá de Guadaíra y Santa Clara con meteorología de Sevilla-Aeropuerto (e), estaciones de CA de Asomadilla y Lepanto con est. meteo. de Córdoba-Aeropuerto (f), est. CA de Bailén con est. meteo. de Bailén (g), estaciones de CA de Ronda del Valle y Las Fuenteszuelas con est. meteo. de Jaén (h), estación de CA de Villanueva del Arzobispo (i) con meteorología de la misma localización, y finalmente estación de CA de Villaharta (j).

Las concentraciones máximas tienden a aumentar del día 8 al 11 de julio de 2019 (o al 10 en algunos casos) así como las mínimas (en periodo nocturno) en casi todas las localizaciones además de en la estación EMEP de Doñana, representativa de los niveles de fondo en el VdG, lo que sugiere la existencia de procesos de recirculación y acumulación. Se observa cierta tendencia a una mayor acumulación de O_3 a lo largo de la semana en las estaciones situadas más al oeste y a medida que se avanza hacia el este este efecto es menos marcado. Además, las concentraciones pico tienden a ocurrir en algunos casos más tarde durante el día a medida que se avanza hacia el este, sugiriendo el efecto de transporte de la pluma de contaminación con precursores y O_3 de oeste a este.

III.3.2.2. Dosímetros pasivos

III.3.2.2.1. Análisis de COVs

Como se describe en la metodología se realizó un muestreo (de 16 días) y posterior análisis de HCOVs y OCOVs del 27 junio al 12 julio de 2019. Se midieron las concentraciones de 57 HCOVs, de los que 46 se encontraron en concentraciones superiores a los respectivos límites de detección al menos en una muestra. Igualmente se midieron los niveles de 58 OCOVs de los que 40 se encontraron en concentraciones detectables en al menos una muestra. En total se pudieron evaluar las concentraciones de 73 COVs (53 HCOVs y 20 OCOVs) en concentraciones superiores al límite de detección en la mayoría de las muestras. En el análisis que sigue se han omitido las localizaciones de Osuna y Almodóvar del Río por errores en los sistemas de medición, por lo que se dispone de datos de 19 emplazamientos (Figura III - 9). La Tabla III - 2 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 31 COVs con mayor concentración) y la Tabla III - 3 y la Tabla III - 4 los resultados completos para cada emplazamiento y COV analizado.

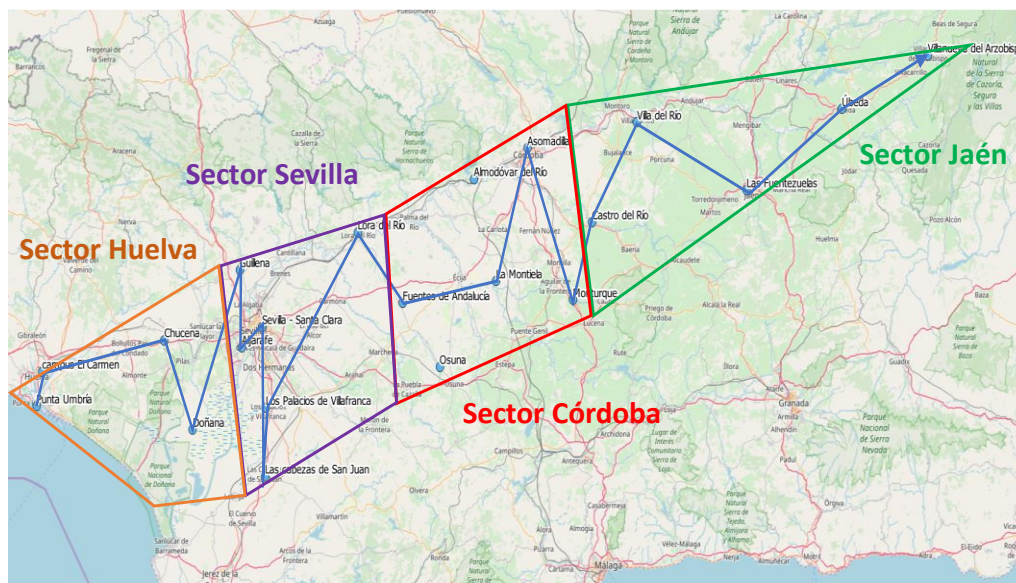


Figura III - 9. Localización de los dosímetros utilizados en el análisis clúster. Se han obviado los resultados medidos en Almodóvar del Río y Osuna por errores de medida. La línea azul indica el orden de oeste a este considerado y los sectores, la agrupación usada para calcular medias de concentraciones en interpretaciones posteriores.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de $157 \mu\text{g m}^{-3}$, siendo Sevilla-Santa Clara la localización con mayor concentración ($282 \mu\text{g m}^{-3}$), y Las Fuentezuelas la de menor concentración ($32 \mu\text{g m}^{-3}$). En promedio, el 82% de los COVs tienen origen antropogénico, mientras que solo el 6% son de origen biogénico (Figura III - 10a). El resto (12%) pueden tener ambos orígenes, especialmente los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provenientes de la oxidación de COVs muy diferentes. La baja contribución de los compuestos de origen biogénico (especialmente entre Córdoba y Jaén) a pesar de que el área de estudio esté escasamente poblada se debe a que la vegetación dominante son plantaciones de olivos, los cuales tienen emisiones muy bajas de COVs en comparación con otras especies (Baratella et al., 2015).

La Tabla III - 2 lista los COVs presentes en concentraciones superiores a $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ordenados por la concentración promedio en todas las localizaciones, indicando el potencial origen. Los grupos dominantes son alquenos, alcanos, hidrocarburos aromáticos, y en menor proporción ésteres, ácidos carboxílicos y aldehídos, muchos de ellos (sobre todo aromáticos, alquenos y aldehídos) con alto potencial de formación de O_3 (ver más adelante).

Tabla III - 2. COVs con una concentración promedio superior a $1 \mu\text{g m}^{-3}$, ordenados por la concentración media. También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

	Compuesto	Clúster	Fórmula molecular	Grupos funcionales	Concentración media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Origen
1	1-Hepteno	3	C7H14	Alqueno	23,42	A
2	Dodecano	3	C12H26	Alcano	18,33	A
3	1-Octeno	3	C8H16	Alqueno	13,15	A
4	Tolueno	1	C7H8	Aromático	10,42	A
5	Tetradecano	0	C14H30	Alcano	9,32	A
6	Decano	3	C10H22	Alcano	8,49	A
7	Propilbenceno	3	C9H12	Aromático	4,78	A
8	Butilacetato	1	C6H12O2	Éster	4,17	A/B
9	Hexano	1	C6H14	Alcano	4,14	A

10	Camfeno	3	C10H16	Terpenoide	3,47	B
11	Benceno	3	C6H6	Aromático	3,16	A
12	Etilbenceno	1	C8H10	Aromático	3,03	A
13	Nonano	3	C9H20	Alcano	2,94	A
14	Heptano	1	C7H16	Aromático	2,89	A
15	Ácido propanoico	1	C3H6O2	Ácido Carboxílico	2,85	A
16	Undecano	3	C11H24	Aromático	2,76	A
17	a-pineno	0	C10H16	Terpenoide	2,54	B
18	o-Xileno	1	C8H10	Aromático	2,31	A
19	Hexametildiclotrisiloxano	3	C6H18O3Si3	Siloxano	2,22	A
20	Tetracloroetileno	1	C2Cl4	Halogenado	2,20	A
21	Heptanal	2	C7H14O	Aldehído	2,17	A/B
22	1,3,5-Trimetilbenceno	1	C9H12	Aromático	1,82	A
23	Pivalaldehído	4	C5H10O	Aldehído	1,81	A/B
24	m,p-Xileno	1	C8H10	Aromático	1,76	A
25	Butanal	2	C4H8O	Aldehído	1,71	A/B
26	Octano	3	C8H18	Alcano	1,49	A
27	4-Etiltolueno	3	C9H12	Aromático	1,47	A
28	Nonanal	2	C9H18O	Aldehído	1,36	A/B
29	1,2,3-Triclorobenceno	1	C6H3Cl3	Halogenado	1,29	A
30	Acetona	3	C3H6O	Cetona	1,20	A/B
31	Metilciclohexano	0	C7H14	Hidrocarburo	1,05	A

La Figura III - 10b muestra la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio. Los hidrocarburos contribuyen a la mayor parte de la concentración de COVs (76%), de los cuales un 32% son alcanos, un 23% son alquenos y un 20% son aromáticos. Los aldehídos contribuyen con un 7%, los terpenoides 5%, ésteres, cetonas, aldehídos-cetonas, siloxanos, ácidos carboxílicos y halogenados, entre 1-3%, cada grupo, y finalmente los nitrogenados con tan solo 0,1%.

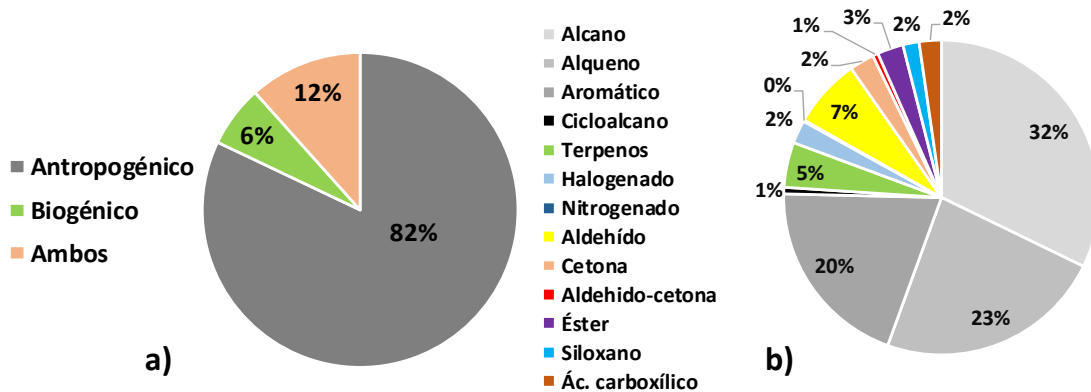


Figura III - 10. Clasificación del origen (a) y estructura (b) de los COVs detectados, expresado como porcentaje de la concentración media considerando los 19 emplazamientos donde se muestreó de HCOVs y OCOVs del 27 junio al 12 julio de 2019.

La Tabla III - 3 y la Tabla III - 4 muestran los HCOVs y OCOVs promedio para los sectores indicados en la Figura III - 9 y la medias totales. En ellos se puede observar que los diez COVs con mayor concentración son 1-hepteno, dodecano, tetradecano, 1-octeno, tolueno, decano, propilbenceno, hexano, undecano, canfeno, es decir dos alquenos, cinco alcanos, 2 aromáticos y un terpenoide. En cuanto a los OCOVs están claramente dominados por los aldehídos (heptanal, pivalaldehído, butiraldehído, nonanal, hexanal, formaldehído, acetaldehído, glycolaldehído), acetona y ácido pirúvico, entre los diez dominantes. Es importante resaltar que entre los OCOVs con concentraciones más elevadas figuran compuestos derivados de la oxidación de los HCOVs dominantes (por ejemplo, 1-hepteno, 1-octeno, decano) como HCOVs mayoritarios y hexanal, heptanal y nonanal, como derivados, respectivamente.

Como muestra la Figura III - 11, Para un número elevado de COVs las concentraciones son muy superiores en el sector Huelva a Monturque (sectores Huelva, Sevilla y Córdoba en Figura III - 9 y Tabla III - 3) que las del Castro del Río a Villanueva del Arzobispo (sector Jaén). La misma figura muestra que los aromáticos, alcanos y alquenos suponen 77-78% de los COVs totales medidos entre Huelva y Córdoba y el 49% en Jaén, seguidos de los terpenos (5-6% y 2%). Por tanto, el potencial de oxidación de los COVs es muy alto en el sector Huelva-Córdoba. Tal como se comentó previamente, los COVs detectados son mayoritariamente de origen antropogénico. Esto puede verse también en el hecho de que la concentración total es mayor en las zonas urbanizadas e industriales, especialmente alrededor de Sevilla y Asomadilla (Córdoba). En cambio, en localizaciones alejadas de los núcleos urbanos e industriales (desde Castro del Río hasta Úbeda y Villanueva del Arzobispo) la concentración de prácticamente todos los grupos es mucho menor que en el resto de localizaciones, con excepción de los aldehídos, cuya concentración es aproximadamente constante a lo largo de todo el valle.

Tabla III - 3. Concentración media de HCOVs para los sectores mostrados en la Figura III - 9. ILD, inferior al límite de detección (<0,01 $\mu\text{g m}^{-3}$). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, ambos.

	Grupo	Huelva	Sevilla	Córdoba	Jaén	Total	Origen
Número de puntos medida		4	5	5	5	19	
1-Hepteno	Alqueno	27,32	28,68	34,10	4,35	23,42	A
Dodecano	Alcano	26,12	27,07	20,16	1,54	18,33	A
Tetradecano	Alcano	20,15	9,60	8,09	1,62	9,32	A
1-Octeno	Alqueno	17,05	16,62	16,95	2,78	13,15	A
Tolueno	Aromático	10,16	18,75	11,78	0,96	10,42	A
Decano	Alcano	8,34	11,13	13,07	1,38	8,49	A
Propilbenceno	Aromático	6,23	7,01	5,63	0,55	4,78	A
Hexano	Alcano	5,18	7,19	3,84	0,54	4,14	A
Undecano	Alcano	4,46	3,93	2,69	0,30	2,76	A
Camfeno	Terpenoide	4,38	5,40	3,97	0,33	3,47	B
Nonano	Alcano	4,31	3,80	3,52	0,40	2,94	A
Benceno	Aromático	4,01	5,03	3,54	0,23	3,16	A
Heptano	Alcano	3,87	4,96	2,59	0,33	2,89	A
a-pineno	Terpenoide	3,86	3,40	2,89	0,26	2,54	B
Etilbenceno	Aromático	3,04	4,82	4,02	0,24	3,03	A
Hexametilciclotrisiloxano	Siloxano	2,83	3,25	2,59	0,32	2,22	A
o-Xileno	Aromático	2,45	3,65	2,95	0,20	2,31	A
1,3,5-trimetilbenceno	Aromático	2,28	2,95	1,98	0,16	1,82	A
Octano	Alcano	2,26	1,97	1,72	0,19	1,49	A
Tetracloroetileno	Halogenado	2,25	3,90	2,38	0,27	2,20	A
Metilciclohexano	Alcano	2,06	1,53	0,74	0,06	1,05	A
4-Etiltolueno	Aromático	1,94	2,22	1,63	0,17	1,47	A
m,p-Xileno	Aromático	1,71	2,77	2,40	0,16	1,76	A
1,2,3-triclorobenceno	Halogenado	1,49	1,23	2,26	0,21	1,29	A
trimetilbenceno isomero_1	Aromático	1,14	1,38	0,92	0,09	0,87	A
Limoneno	Terpenoide	1,07	ILD	ILD	ILD	0,22	B
m-Cimeno	Terpenoide	0,93	0,87	0,85	0,07	0,67	B
trimetilbenceno isomero_2	Aromático	0,56	0,64	0,45	0,06	0,42	A
Octametilciclotetrasiloxano	Siloxano	0,49	0,52	0,47	0,07	0,38	A
β-Pineno	Terpenoide	0,43	0,33	0,32	0,03	0,27	B
tribromometano	Halogenado	0,36	0,37	0,28	0,02	0,25	B
Indano	Aromático	0,30	0,39	0,26	0,02	0,24	A
o-Propiltolueno	Aromático	0,24	0,25	0,18	0,02	0,17	A
m-Propiltolueno	Aromático	0,24	0,26	0,18	0,02	0,17	A
1,2,4-trimetilbenceno	Aromático	0,19	0,20	0,16	0,02	0,14	A
Benzonitrilo	Nitrogenado	0,18	0,31	0,30	0,03	0,21	A
o-Cimeno	Terpenoide	0,13	0,13	0,08	0,01	0,08	B
Dimetilestireno	Aromático	0,08	0,09	0,06	0,01	0,06	A
Estireno	Aromático	ILD	0,45	0,45	0,05	0,25	A
2,2-Dimetilbutano	Alcano	ILD	0,22	0,16	0,02	0,10	A
2-Metilpentano	Alcano	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A
Feniletino	Aromático	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A
Isopreno	Terpenoide	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	B
Metilfurano	Aromático	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	B

Tabla III - 4. Concentración media de OCOVs para los sectores distinguidos en la Figura III - 9. ILD, inferior al límite de detección (<0,01 µg m⁻³). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, Ambos. ILC, inferior al límite de cuantificación (<0,03 µg m⁻³). A, Antropogénico, B, Biogénico A/B, ambos.

	Grupo	Huelva	Sevilla	Córdoba	Jaén	Total	Origen
Número de puntos medida		4	5	5	5	19	
Butilacetato	Éster	0,55	9,42	5,11	0,89	4,17	A/B
Ácido Propanoico	Ác. carboxílico	3,45	4,37	3,16	0,54	2,85	A
Heptanal	Aldehído	2,95	1,98	2,00	1,98	2,17	A/B
Pivalaldehído	Aldehído	1,76	1,74	1,85	1,86	1,81	A/B
Butiraldehído	Aldehído	1,85	1,69	1,95	1,28	1,71	A/B
Nonanal	Aldehído	1,62	1,46	1,30	1,13	1,36	A/B
Acetona	Cetona	1,22	1,47	1,10	1,03	1,20	A/B
Valerolactona	Cetona	1,77	ILD	1,57	0,46	0,91	B
Hexanal	Aldehído	0,88	0,90	0,80	0,83	0,85	A/B
Formaldehído	Aldehído	0,77	0,84	0,86	0,79	0,82	A/B
Acetaldehído	Aldehído	0,67	0,60	0,79	0,91	0,75	A/B
Glicolaldehído	Aldehído	1,08	0,75	0,60	0,21	0,64	A/B
Piruvic acid	Ác. Carboxílico	0,51	0,62	0,75	0,77	0,68	B
Sabinactona	Cetona	0,80	0,73	0,52	0,06	0,51	B
Pinonaldehído	Aldehído-cetona	0,91	0,46	0,36	0,29	0,47	B
Methacrolein	Aldehído	0,28	0,38	0,30	0,54	0,37	A/B
Valeraldeide	Aldehído	0,35	0,30	0,30	0,28	0,30	A/B
Hidroxiacetona	Cetona	0,26	0,27	0,32	0,33	0,30	A/B
Acetofenona	Cetona	0,15	0,52	0,37	0,04	0,28	A/B
Octanal	Aldehído	0,37	0,24	0,25	0,10	0,23	A/B
Benzoquinona	Cetona	0,33	0,41	0,12	ILC	0,21	A/B
Hexanona	Cetona	0,17	0,12	0,19	0,32	0,20	A/B
2-Butanona	Cetona	ILC	0,04	0,09	0,05	0,06	A/B
4-Methyl-2-pentanona	Cetona	ILC	0,05	0,04	ILC	0,04	A/B
Acetophenona	Cetona	0,05	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
2-Pentanona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Phenil acetaldehído	Aldehído	0,05	ILD	ILD	ILD	0,01	A/B
Pinonic acid	Ác. Carboxílico	ILC	ILC	0,05	ILD	ILC	B
Methylglioxal	Aldehído	ILC	ILC	0,04	ILD	ILC	A/B
o-Tolualdehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
4-penten-1-al	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
trans-2-pentenal	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
3-Buten-2-ona/MVK	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
4-Hidroxibenzaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Acrolein	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A
Crotonaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Isovaleraldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Propionaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
2-Hidroxibenzaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Octanona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
3-Hidroxibenzaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Ciclohexanona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Isobutanol	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Benzaldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Glutaraldehído	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A
2,3-Pentanediona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A/B
Caronaldehído	Aldehído-cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	B
Glioxal	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A/B
5-hidroxi-2-pentanal	Aldehído	ILC	ILC	ILC	ILC	ILC	A/B
Nopinona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	B
Biacetil/2,3-butanediona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A/B
Nonanona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A/B
2,5-hexadiona	Cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	A/B
Endolim	Aldehído-cetona	ILC	ILC	ILC	ILD	ILC	B
Toluquinona	Cetona	ILC	ILC	ILD	ILD	ILC	A/B
2,4-hexadiendial	Aldehído	ILC	ILC	ILD	ILD	ILC	A/B
Ácido Ftálico	Ác. Carboxílico	ILD	ILC	ILD	ILD	ILD	A
2,5-Dimethylbenzaldehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
3,5-Dimethylbenzaldehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
2,6-Dimethylbenzaldehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
Heptanona	Cetona	ILC	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
2-butenedial	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
3,4-Dimethylbenzaldehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
4-oxo-2-pentenal	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
m-Tolualdehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
P-Tolualdehído	Aldehído	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
1-Metoxi-2-Propil acetato	Éster	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A
Ácido Benzoico	Ác. Carboxílico	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
Benzilalcohol	Alcohol	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	B
Fenol	Alcohol	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A/B
Hexilalcohol	Alcohol	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	B
Metoxibenceno	Cetona	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A
n-Propilacetato	Éster	ILD	ILD	ILD	ILD	ILD	A

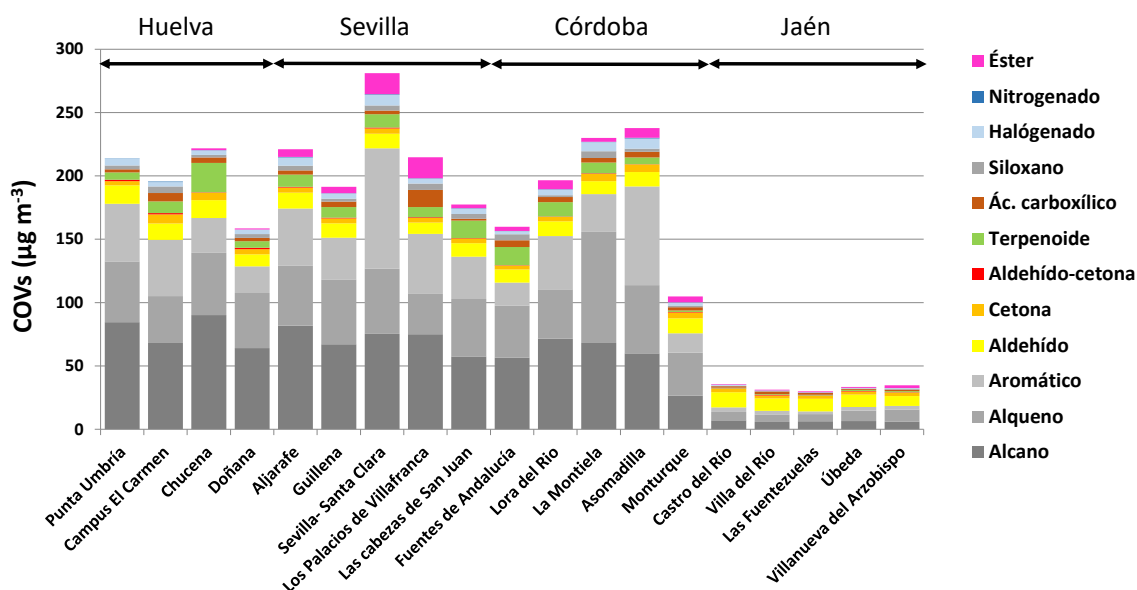


Figura III - 11. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio, ordenadas por su longitud (de O a E).

Para evaluar si los niveles de los COVs analizados son elevados se han comparado los mismos HCOVs y OCOVs medidos en un periodo similar (3 al 17 de julio de 2019) en un transecto Barcelona-Plana de Vic, utilizando la misma metodología que los de esta campaña. Como muestra la Figura III - 12, el sector Huelva presenta concentraciones abrumadoramente superiores en muchos de los HCOVs analizados. Así el total de HCOVs es 5 veces superior para la media de los sectores, Huelva y Sevilla-Córdoba que para Vic-Barcelona (Figura III - 12 y Tabla III - 3). Esta diferencia se debe a los siguientes grupos de HCOVs cuando se comparan los niveles del sector Huelva con los de Vic-Barcelona:

- Tetradecano y bromoformo (triborometano), por factores de 23-24 en el sector Huelva que en Vic-Barcelona.
- Nonano, hexano, dodecano, undecano, 1-hepteno, limoneno, 1-octeno, o-cimeno, por factores de 15 a 10 veces superiores.
- o- y m-propiltolueno, metilciclohexano, octano, 4-etiltolueno, decano, octo- y hexa-metilciclotetrasiloxano, trimetilbenceno, 1,3,5- y 1,2,4-trimetilbenceno, indano y propilbenceno, por factores de 9 a 5.
- Pineno, benceno, camfeno, benzonitrilo, heptano, etilbenceno, xileno, dimetil estireno y tolueno por factores de 4 a 2.

Los sectores de Sevilla y Córdoba presentan niveles igualmente elevados de los citados HCOVs, con las siguientes diferencias:

- Muy altos niveles de los HCOVs citados, pero algo inferiores a los de Huelva para alcanos C14, 11, 9, bromoformo, metilciclohexano, limoneno, pineno, cimeno.
- Mayores niveles respecto a Huelva en 1-Hepteno, decano, benzonitrilo, 1,2,3-triclorobenceno, en Sevilla-Córdoba, además de en otros no tan enriquecidos como etilbenceno, xileno, tolueno, tetracloroetileno, acetofenona, 2,2 dimetilbutano y estireno.

En el sector de Jaén los niveles de todos los HCOVs son un orden de magnitud inferiores a los de los sectores Huelva, Sevilla y Córdoba (Figura III - 12). Pero aun así entre 2,5 y 1,5 veces superiores a Vic-Barcelona para tetradecano, 1-hepteno, 1-octeno, hexano y decano.

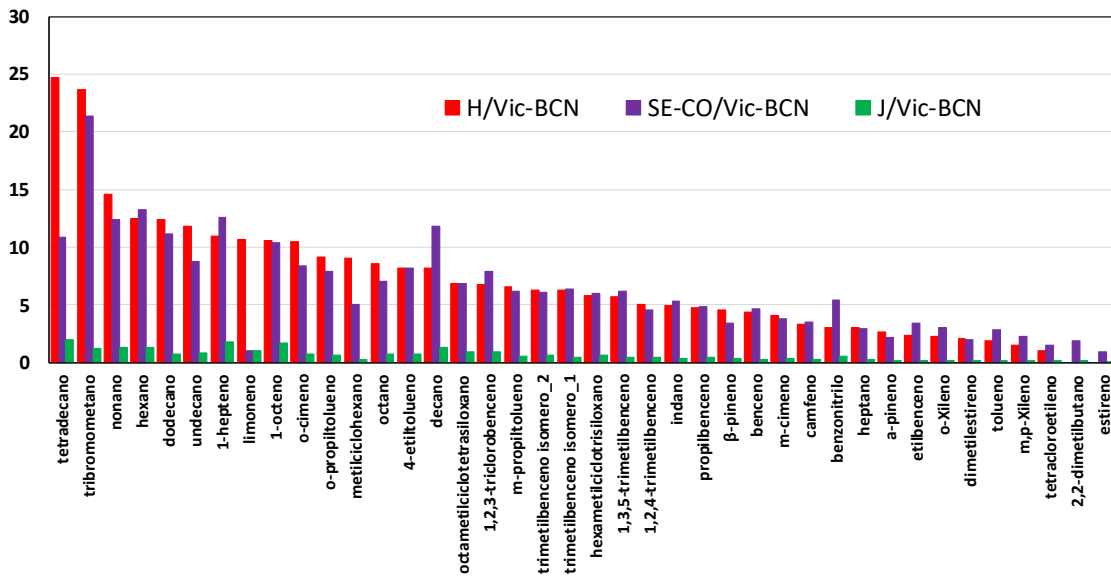


Figura III - 12. Ratio de las concentraciones medias de HCOVs individuales por encima del límite de cuantificación en los sectores de Huelva (H), Sevilla-Córdoba (SE-CO) y Jaén (J) respecto a los respectivos obtenidos en una campaña casi simultánea en 15 emplazamientos del transecto Vic a Barcelona (Vic-BCN), ordenados por grado de enriquecimiento en Huelva.

La Figura III - 13 muestra la misma comparación, pero para los OCOVs que están presentes en concentraciones superiores a $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$. La situación en este caso es completamente diferente a la de los HCOVs:

- La mayoría de los OCOVs presentan concentraciones similares o inferiores a las de Vic-Barcelona, excepto para los siguientes compuestos.
- Huelva más alto que Vic-Barcelona en ácido propanoico, sabinactna, valerolactona (por factores de 9,5-5,5), butanal, hexanona, 2-butanona, benzoquinona, 2,3, pentadiona, pivaldehído (neopentanal), octanal, hexanal, endolim, glioxal, nopinona, glicolaldehído y acetona (1,7 a 1,2).
- Huelva más alto que Vic-Barcelona en ácido propanoico, cetonas (biogénicas sabinactna y valerolactona), por factores de 9,5-5,5; butanal, hexanona, 2-butanona, benzoquinona, 2,3, pentadiona, pivaldehído (neopentanal), octanal, hexanal, endolim, glioxal, nopinona, glicolaldehído y acetona (1,7 a 1,2). Además, Huelva registra niveles más altos que Sevilla-Córdoba en las cetonas biogénicas y algunos aldehídos (octanal, pinonaldehído, heptanal y glicolaldehído) (entre 2-3-1,3 mayor).
- Jaén mucho más bajo en todo excepto hexanona, metacroleína, acetaldehído, pivaldehído (neopentanal) y ácido pirúvico (4,5 a 1,2 veces más alto que en Vic-BCN); y hexanona (3 veces), acetaldehído, pirúvico, metacroleína y 5 hidrox-2-pentanal más alto que en Huelva-Córdoba.
- Sevilla-Córdoba. Más alto que Huelva en ácido propanoico, acetofenona y butilacetato, pero en estos dos últimos casos los niveles similares a Vic-Barcelona.

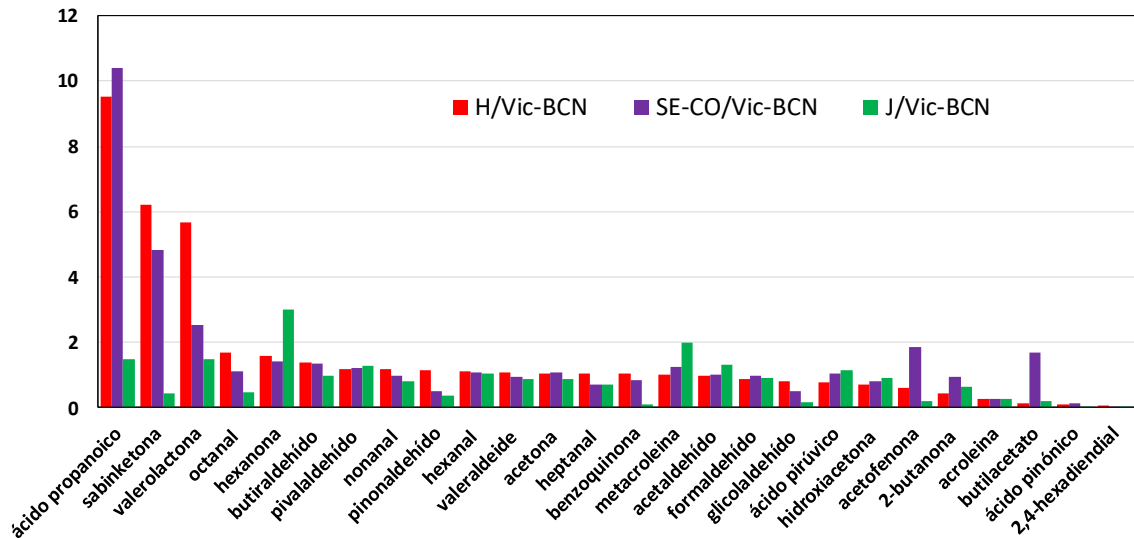


Figura III - 13. Ratio de las concentraciones medias de OCOVs individuales por encima del límite de cuantificación en los sectores de Huelva (H), Sevilla-Córdoba (SE-CO) y Jaén (J) respecto a los respectivos obtenidos en una campaña casi simultánea en 15 emplazamientos del transecto Vic a Barcelona (Vic-BCN), ordenados por grado de enriquecimiento en Huelva.

Se ha realizado un análisis clúster para agrupar 65 COVs (aquellos con niveles superiores al límite de detección) medidos con el propósito de determinar objetivamente los patrones de variación espacial de precursores de O_3 y productos de reacciones de oxidación, en función de la localización (coordinada de longitud oeste a este para los 19 emplazamientos válidos de medida) (Figura III - 9). También se han obviado aquellos COVs que no se han detectado en un mínimo de 3 localizaciones (para descartar anomalías locales, sin interés en el ámbito de estudio) y aquellos que no se han podido identificar. Las concentraciones de cada uno de los compuestos dentro de cada clúster se han promediado y graficado en la Figura III - 14. Los COVs pertenecientes a cada clúster se resumen en la Tabla III - 5. Las franjas de color muestran el intervalo de confianza al 95% de las medias mostradas. La agrupación óptima de COVs se ha obtenido para 4 clústeres y se justifica a continuación de la descripción de cada una de las agrupaciones:

Clúster 0: Contiene aldehídos (acetaldehído, butanal, formaldehído, hexanal, nonanal, pivaldehído y veleraldehído), cetonas (2-pentanona, hexanona, hidroxiacetona y metacroleína) y un ácido carboxílico (ácido pirúvico). Se trata de OCOVs de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas. Además de ser emitidos directamente, estos compuestos sobre todo se forman secundariamente por fotólisis de COVs primarios. El hexanal y otros aldehídos de cadenas más largas tienen tasas de emisión de origen biogénico, especialmente de gramíneas, comparables a las de los monoterpenos. Este tipo de vegetación, podría explicar por qué estos OCOVs emitidos directamente muestran un patrón de distribución distinto al de otros BCOVs como los integrados en los clústeres 1 y 3. Las cetonas son emitidas también primaria y secundariamente. Las cetonas y aldehídos en la atmósfera se diferencian por sus tiempos de residencia que, de acuerdo a la base de datos de Pubchem (Kim et al., 2019), en las primeras es del orden de unos pocos días, mientras que en los aldehídos es de unas horas. Los OCOVs de este clúster presentan concentraciones bastante homogéneas en todo el VdG, aunque con tendencia a incrementar sus niveles hacia la zona alta del valle. Esta distribución se debe al origen mayoritariamente

secundario (oxidación de otros COVs) de los compuestos de este clúster y al transporte de masas de aire por las brisas del VdG.

Clúster 1: Muestra una tendencia muy diferente al clúster 0, con muy altos niveles en los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, y muy bajos en el de Jaén (desde Monturque hacia el noreste). Este clúster está constituido por alcanos (C9 a C12) y alquenos (C7 y C8), aromáticos (benceno, 1,2,4-, isomero1- isomero2-trimetilbenceno, propilbenceno, 4-etiltolueno, o- y m-propiltolueno e indano), 2 aldehídos (heptanal y octanal, seguramente relacionados con la oxidación de los citados alcanos y alquenos), 2 cetonas (acetona y acetofenona), 2 siliconas (hexa- y octo-metilciclotrisiloxano) 1 terpeno (o-cimeno) y un halógeno (tribromometano). La mayoría de compuestos son HCOVs que provienen de fuentes de combustión y petroquímicas, acompañados de aldehídos y cetonas, productos de la oxidación de algunos de ellos y de la quema de biomasa. Además, el tribromometano, de origen mayoritariamente biogénico, y probablemente emitido por la marisma, y del terpeno biogénico (o-cimeno). Estos compuestos, a diferencia de otros biogénicos que permanecen poco tiempo en la atmósfera, tienen tiempos de residencia más largo.

Clúster 2: Se trata de un grupo que contiene HCOVs y OCOVs con una distribución espacial y composición (más ligeros en este cluster) similares a la del cluster 1, pero con máximos muy acentuados en Sevilla y Córdoba, niveles inferiores en Huelva, y muy bajos en Jaén. Incluyen los aromáticos (1,2,3-triclorobenceno y 1,3,5-trimetilbenceno, etilbenzeno, m-, p-, o-xileno, estireno, tolueno) y alcanos (C6, C7, 2,2 dimetilbutano), seguidos de halogenados (tetracloroetileno), nitrogenado (benzonitrilo), éster (butilacetato), cetona (2 butanona), aldehído (0-tolualdehído) y 1 ácido carboxílico (ácido propanoico). Son hidrocarburos antropogénicos con mayores concentraciones en ambientes urbanos, derivados de la combustión y uso de pinturas y disolventes.

Clúster 3: Se caracteriza por compuestos cuya concentración muestra una disminución progresiva del sector Huelva al de Jaén. Contiene muchos COVs biogénicos primarios y secundarios (los terpenos a- y b-pineno, limoneno y m-cimeno, y el pinonaldehído y las cetonas valerolactona y sabinaketona o isoforona), además de 1 alcano de alto peso molecular (C14), la cetona benzoquinona, 1 aromático (dimetilestireno), glicolaldehído (derivado de la oxidación del eteno e isopreno) y metilciclohexano; es decir, compuestos mayoritariamente biogénicos y otros de origen mixto o antrópico. Como se observa en la Figura VI - 6, la vegetación va disminuyendo de la costa hacia las partes altas del VdG, donde abundan cultivos de olivos, árboles que se caracterizan por ser bajos emisores de COVs (Baratella et al., 2015), contrariamente a la vegetación presente en Doñana, zona de gran biodiversidad.

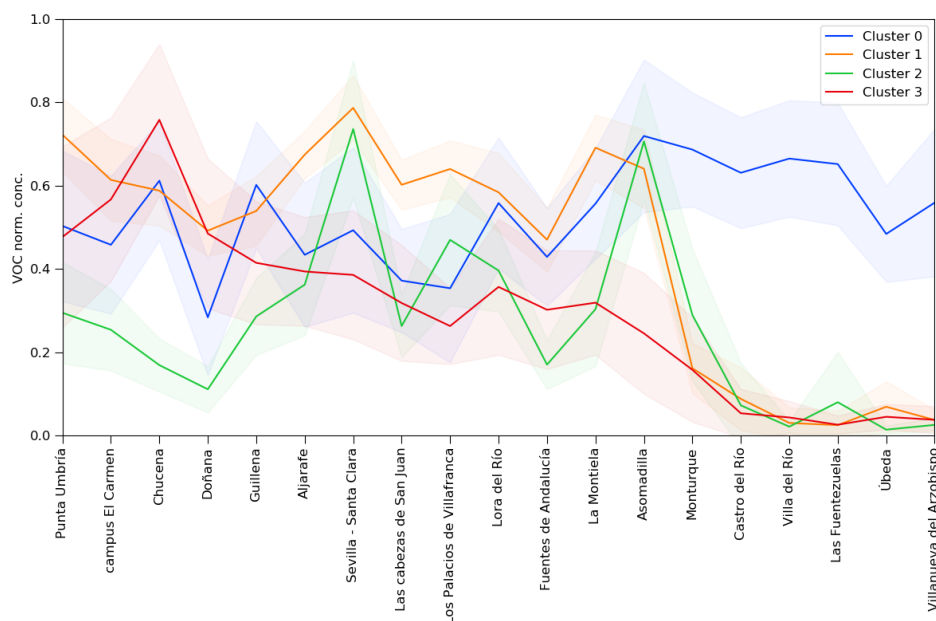


Figura III - 14. Agrupación de COVs en 5 clústeres por localización. Las concentraciones son adimensionales, a partir de las concentraciones normalizadas y promediadas dentro de cada clúster.

Tabla III - 5. Agrupación de COVs en los 4 clústeres reflejados en la Figura III - 14.

Cluster 0	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3
2-Pentanona	1,2,4-Trimetilbenceno	1,2,3-Triclorobenceno	a-pineno
Acetaldehído	1-Hepteno	1,3,5-Trimetilbenceno	Benzoquinona
Butiraldehído	1-Octeno	2,2-Dimetilbutano	b-pineno
Formaldehído	4-Etiltolueno	2-Butanona	Dimetilestireno
Hexanal	Acetona	Benzonitrilo	Glicolaldehído
Hexanona	Acetofenona	Butilacetato	Sabinketona
Hidroxiacetona	Benceno	Etilbenceno	Limoneno
Metacroleína	Camfeno	Heptano	m-Cimeno
Nonanal	Decano	Hexano	Metilciclohexano
Pivaldehído	Dodecano	m,p-Xileno	Pinonaldehído
Ácido pirúvico	Heptanal	o-Tolualdehído	Tetradecano
Valeraldehído	Hexametildiclotrisiloxano	o-Xileno	Valerolactona
	Indano	Ácido propanoico	
	m-Propiltolueno	Estireno	
	Nonano	Tetracloroetileno	
	Octametildiclotetrasiloxano	Tolueno	
	Octanal		
	Octano		
	o-Cimeno		
	o-Propiltolueno		
	Propilbenceno		
	Tribromometano		
	Trimetilbenceno isómero_1		
	Trimetilbenceno isómero_2		
	Undecano		

Carter (1999, 2009, 2010) y Venecek et al. (2018) suministran valores de reactividad máxima de COVs (MIR, maximum incremental reactivity) en gramos de O₃ formado por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs:

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

La Tabla III - 6 repite la agrupación por clústeres 0 a 3 diferenciados anteriormente pero esta vez con la concentración media para los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba para cada COV detectado, así como el potencial máximo de formación de O₃ (MIR). Así mismo la Figura III - 15 muestra los resultados del cálculo del potencial máximo de formación de O₃ sumando los productos de las concentraciones por sus MIR respectivos. Se han agrupado los COVs por grupos de compuestos orgánicos y se ha comparado con los resultados de estudios similares realizados en Majadahonda en julio 2016 y Vic-Barcelona en julio de 2019. Estos cálculos muestran que la principal generación de O₃ entre Huelva y Córdoba se debe a la oxidación de los hidrocarburos, sobre todo alquenos (39% de potencial máximo de formación), aromáticos (35%) y alcanos (9%), seguidos de los aldehídos y terpenoides (10 y 5%, respectivamente). Contribuciones radicalmente diferentes a las de Majadahonda (70% aldehídos y cetonas, 9% terpenoides y 8% hidrocarburos) y al Área metropolitana de Barcelona (aromáticos 46%, aldehídos 30%, alquenos 9%, terpenoides 6% y alcanos 4%). Así pues, los análisis de COVs y los potenciales máximos de formación de O₃ muestran que en Huelva-Córdoba los principales precursores de O₃ son los Hidrocarburos (82% de potencial máximo de formación, 73% alquenos e hidrocarburos aromáticos), seguidos de los aldehídos (10%), mientras que en el área Metropolitana de Barcelona los hidrocarburos dominan menos (59%, de ellos 46% aromáticos, y los alquenos solamente 9%), con una contribución muy relevante de aldehídos (30%). La comparación con Majadahonda es más difícil porque allí medimos COVs con un PTRMS y no con dosímetros.

En la Tabla III - 7 se resumen los diferentes orígenes que pueden tener los principales COVs analizados. Los principales precursores de O₃ en Huelva-Córdoba son los alquenos (1-hepteno y octeno), así como una relativa amplia variedad de aromáticos, y en menor proporción de alcanos. El hecho de que las concentraciones de éstos presentan un enriquecimiento por factores de 24 a 5 respecto a los niveles de Vic-Barcelona indica que su fuente principal es con mucha probabilidad la petroquímica. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque en la Tabla III - 7 se indican como fuentes principales algunos combustibles y procesos, la gran diferencia entre Vic-Barcelona y Huelva-Córdoba, apunta al origen petroquímico de los precursores COVs principales de O₃. La hexanona con muy elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico y no podemos precisar sobre su posible origen. Hay un gran número de compuestos biogénicos, como son los terpenoides, las cetonas biogénicas, así como otros compuestos carboxílicos que tiene su origen en la oxidación de terpenoides, como metacroleína, pinonaldehído, nonpinona, acetona, endolim, entre otros. Muchos de los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provienen tanto de la oxidación de compuestos biogénicos como antrópicos.

Tabla III - 6. Clústeres 0 a 3 diferenciados, con los COVs integrantes de cada uno, la concentración media en los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba, y los potenciales máximos de formación de O₃ (MIR, maximum incremental reactivity) en gramos de O₃ potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, según Carter (2009).

Cluster 0	Conc. ug m ⁻³	CAS	MIR Carter (2009)
2-Pentanona	0,03	107-87-9	2,7
Acetaldehído	0,69	75-07-0	6,34
Butiraldehído (butanal)	1,83	123-72-8	5,75
Formaldehído	0,82	50-00-0	9,24
Hexanal	0,86	66-25-1	4,18
Hexanona	0,16	591-78-6	0,62

Hidroxiacetona	0,28	116-09-6	3,15
Metacroleína	0,32	78-85-3	5,84
Nonanal	1,46	124-19-6	N.A.
Pivalaldehído	1,78	630-19-3	4,71
Ácido pirúvico	0,63	127-17-3	N.A.
Valeraldehído (pentanal)	0,32	110-62-3	4,89
Clúster 1	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	CAS	MIR Carter (2009)
1,2,4-Trimetilbenceno	0,2	95-63-6	8,64
1-Hepteno	30,0	592-76-7	4,25
1-Octeno	16,9	111-66-0	3,12
4-Etiltolueno	1,9	622-96-8	4,32
Acetona	1,27	67-64-1	0,35
Acetofenona	0,35	98-86-2	N.A.
Benceno	4,2	71-43-2	0,69
Camfeno	4,6	79-92-5	N.A.
Decano	10,8	124-18-5	0,62
Dodecano	24,5	112-40-3	0,5
Heptanal	2,31	111-71-7	3,54
Hexametilclotrisiloxano	2,9	541-05-9	N.A.
Indano	0,3	496-11-7	3,2
m-Propiltolueno	0,2	1074-43-7	6,92
Nonano	3,9	111-84-2	0,71
Octametilclotetrasiloxano	0,5	556-67-2	-0,056
Octanal	0,29	124-13-0	3,03
Octano	2,0	111-65-9	0,82
o-Cimeno	0,1	527-84-4	5,34
o-Propiltolueno	0,2	1074-55-1	4,31
Propilbenceno	6,3	103-65-1	1,95
Tribromometano	0,3	75-25-2	N.A.
Trimetilbenceno isómeros 1 & 2	1,7		N.A.
Clúster 2	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	CAS	MIR Carter (2009)
1,2,3-Triclorobenceno	1,7	87-61-6	
1,3,5-Trimetilbenceno	2,4	108-67-8	11,44
2,2-Dimetilbutano	0,1	75-83-2	1,11
2-Butanone	0,05	78-93-3	1,43
Benzonitrilo	0,3	100-47-0	N.A.
Butilacetato	5,03	110-19-0	0,58
Etilbenceno	4,0	100-41-4	2,93
Heptano	3,8	142-82-5	0,99
Hexano	5,4	110-54-3	1,23
m,p-Xyleno	2,3	108-38-3/106-42-3	9,52/5,69
o-Tolualdehído	0,03	529-20-4	-0,59
o-Xyleno	3,0	95-47-6	7,44
Ácido propanoico	3,66	79-09-4	1,17
Estireno	0,3	100-42-5	1,65
Tetracloroetileno	2,8	127-18-4	0,029
Tolueno	13,6	108-88-3	3,88
Clúster 3	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	CAS	MIR Carter (2009)
a-pineno	3,4	80-56-8	4,38
Benzoquinona	0,29	106-51-4	N.A.
b-pineno	0,4	127-91-3	3,38
Dimetilestireno	0,08	-	N.A.
Glicolaldehído	0,81	141-46-8	N.A.
Sabinketona (isoforona)	0,68	78-59-1	4,48
Limoneno	0,4	5989-27-5	4,4
m-Cimeno	0,9	535-77-3	6,92
Methylciclohexano	1,4	108-87-2	1,58
Pinonaldehído	0,58	2704-78-1	N.A.
Tetradecano	12,6	629-59-4	0,46
Valerolactona	1,11	108-29-2	N.A.
OTROS NO ANALIZADOS		CAS	Carter 2009
Buteno		106-98-9	9,42
Penteno		109-67-1	6,97
Otros BCOVs			
Isopreno		78-79-5	10,28
Propionaldehído (<LD)		123-38-6	6,83
Metanol		67-56-1	0,65
Etanol		64-17-5	4,45
Eteno		74-85-1	8,76
Propeno		115-07-1	11,37
Ácido fórmico		64-18-6	0,062
Ácido acético		64-19-7	0,66
2-metil-3-buten-2-ol		115-18-4	4,73
Metano		74-82-8	0,014
Etano		74-84-0	0,26
Propano		74-98-6	0,46

Butano	106-97-8	1,08
Pentano	109-66-0	1,23
Etino	74-86-2	0,93

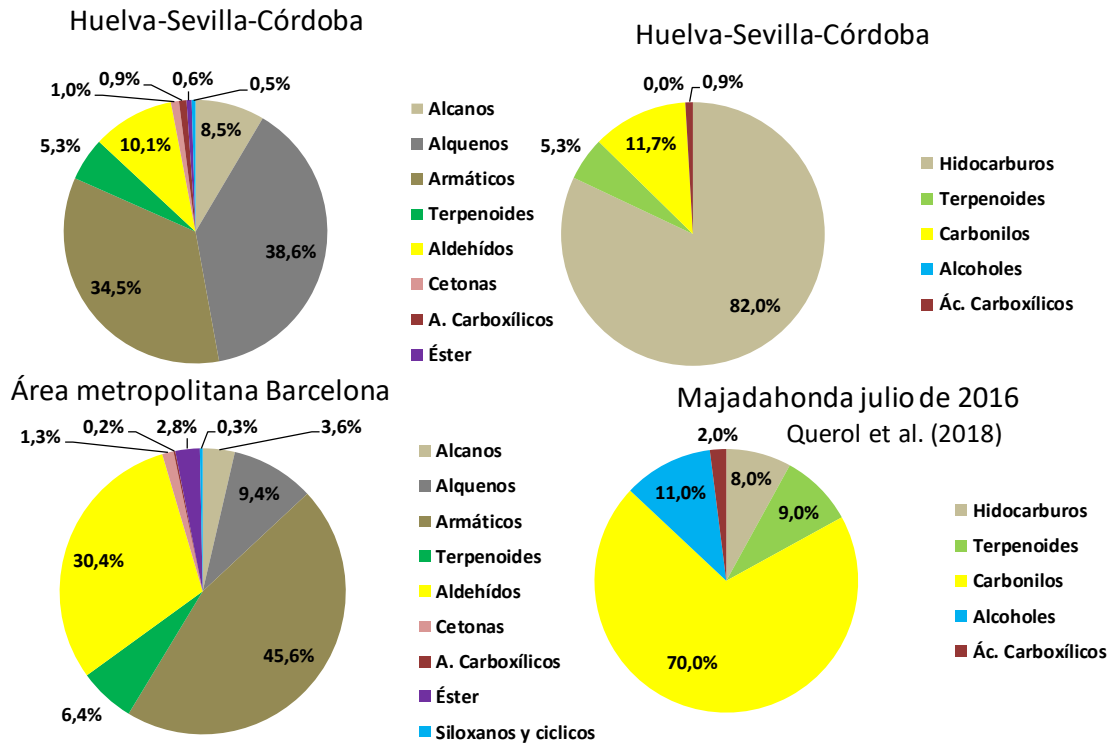


Figura III - 15. Potencial máximo relativo de formación de O₃ por agregación de los productos la concentración de COVs (en los sectores Huelva-Sevilla-Córdoba) por sus respectivos potenciales (MIR) y comparación con caculos similares realizados para una campaña de medidas en Majadahonda en julio de 2016.

Tabla III - 7. Posibles fuentes de emisión de COVs analizados en el presente estudio. A la derecha se indica la referencia corta.

VOCs GROUP	VOC	POSSIBLE ORIGIN	REFERENCE
ALKANES	C14	pure paraffinic fuel	Barbella, R. et al., 1989.
	C9	fractional distillation or refining of petroleum	TCEQ, 2016
	C6	crude oil	DAWE, 2020
	C12	paraffin fraction of petroleum	Howard, P. H., 1997.
	C11	building materials (e. g.: polyurethane floor finish, room freshener)	Finlayson-Pitts, B. J. et al., 1999.
	C8	gasoline additive	Stolark, J., 2016
	C10	petroleum refining	NCBI, 2020a
ALKENES	C7	gasoline and petroleum-based products and paraffin fraction of crude oil and natural gas	NCBI, 2020b
	C7	solvents and suspending agents in the petrochemical industry (used in place of hexane)	Rand, S. J., 2010
ALKENES	C8	manufacture of high-density polyethylene, linear low density polyethylene, plasticizers and surfactants, also emitted in auto exhaust	NCBI, 2020c
	C8	manufacture of high-density polyethylene, linear low density polyethylene, plasticizers and surfactants, also emitted in auto exhaust	NCBI, 2020c
AROMATICS	Propyltoluenes	coal distillation and petrochemical processing	EWG's, 2019
	Ethyltoluene	building materials, gasoline vapor, paint, tobacco smoke, vegetation and polymers	Graedel, T. E. et al., 2012

	Trimethylbenzenes	petroleum refining, automobile emissions, tobacco smoke, combustion processes (waste treatment, coal-fired power plants) and industrial releases	Sayers, B. C., 2014
	Indane	Liquefied Petroleum Gas (LPG), a petrochemical compound	Griesbaum, K. et al., 2002
	Propylbenzene	petroleum distillates and commercial solvents, commercially produced by alkylation of benzene, petroleum and bituminous coal, gasoline and diesel engines, leachates and vapor emissions from landfills	Howard, P. H., 1997 Bingham, E. et al., 2012
	BTEX	fossil fuels (indicative of vehicular pollution)	Ueda, A. C. et al., 2011
	Benzonitrile	intermediate for rubber chemicals, solvent, additive in nickel-plating baths, jet fuel additive, drying additive for acrylic fibers and remover of titanium tetrachloride and vanadium oxytrichloride from silicon tetrachloride	Bishop, E. C. et al., 2014
	Dimethyl-styrene	emissions from industrial processes involving styrene and its polymers and copolymers, vehicle exhaust, cigarette smoke and other forms of combustion and incineration of styrene polymers	WHO, 2000
CYCLOALKANES	Methylcyclohexanes	cracked petroleum	NCBI, 2020d
SILOXANES	Methylcyclotetrasiloxanes	thermal degradation of silicone fluids, cosmetics and personal care products in domestic situations	Dpt. Of Health Australia, 2018
CARBOXYLIC ACIDS	Propanoic acid	motor vehicle exhaust, photochemical production of butyric and propanoic acids in urban air masses (correlations with nitric acid)	Friedman, B. et al., 2017
KETONES	Hexanone	wood pulping, coal gasification and oil shale operations (no known natural sources)	ATSDR, 1992
	2-butanone	indoor building materials, adhesives and coatings, exhaust of automobiles, burning of polyethylene and the photochemical degradation of hydrocarbons	ATSDR, 2019
	Benzoquinone	combustion of fossil fuels and secondary reactions of PAH precursors	Wnorowski, A. et al., 2017
	2,3, pentadione	natural fragrances and synthetic flavoring agents, expected to react primarily with OH radicals and to undergo photolysis	Szabó, E. et al., 2011
	Nopinone	produced both in OH radical and O ₃ reactions of β-pinene	Alwedian, F., 2017 Hellén, H. et al., 2018
	Acetone	plants and trees, volcanic eruptions, forest fires, insects and microbes, also produced endogenously and expired in human breath (the sensitized photoreaction of dissolved organic matters naturally produces acetone in seawater), vehicular exhaust, chemical manufacturing, tobacco smoke, wood burning and pulping, refuse and polyethylene combustion, petroleum production, certain landfill sites and solvent use	ATSDR, 1994
ALDEHYDE-KETONES	Endolim	result of ozone adding to the endocyclic carbon-carbon double bond of limonene	Calogiroi, A. et al., 1997
ALDEHYDES	Butanal	manufacture of plasticizers, rubber accelerators, solvents and high polymers, wood combustion, gasoline and diesel vehicle emissions	NCBI, 2020e
	Pivalaldehyde-neopentanal-trimethylacetaldehyde	mainly secondary formation from BCVOCs and AVOCs and in lower proportion primary anthropogenic and biogenic sources	Le Crâne, J.P. et al., 2004
	Octanal	smoke, evaporation of household products, plastic packages and flooring materials (emission increased while ozone content increases)	Koppmann, R., 2008

	Hexanal	naturally in many fruits and vegetables, food additive, in organic synthesis of plasticizers, rubber chemicals, dyes and synthetic resins and in perfumery	NCBI, 2020f
	Glicolaldehído	isoprene's oxidation initiated by OH	Zhou, X. et al., 2009
	Glioxal		
HALOGENATES biogenics	Bromoform	major source of organic Br to the atmosphere and may be significant for ozone depletion through the contribution of reactive bromine to the upper troposphere and lower stratosphere	Quack, B. et al., 2004
TERPENES	Limonene	oils and fruits, solvent and fragrance in common household products or skin lipids	NCBI, 2020g
	o-cymene	essential oil, seasonings and flavorants in food	Wolkoff, P. et al., 2013
	pynene, camphene	tree species, plants and foods	NCBI, 2020h
KETONES biogenics	Sabinaketon	major photooxidation product of sabinene, an important biogenic volatile organic compound emitted from natural plants	Almatarneh, M. H. et al., 2018
	Valerolactone	versatile platform molecules and biofuel additives derived from the lignocellulosic biomass	Yang, T. et al., 2017
KETONES	Methacrolein	emitted from vegetation, isoprene's oxidation initiated by OH produces methacrolein as one of the first-generation products	Zhou, X. et al., 2009
ALDEHYDE	Acetaldehído	photochemical degradation of VOCs	Millet, D. B. et al., 2010
CARBOXILIC ACIDS	Piruvic acid	photochemical oxidation of isoprene	Andreae, M. O. et al., 1987

III.3.2.2.2. Análisis O₃ y NO₂

Con el objetivo de obtener concentraciones de O₃ y NO₂ comparables entre dosímetros y estaciones de CA, las concentraciones medidas en los dosímetros pasivos se han corregido con las concentraciones registradas por las estaciones de CA para los mismos periodos. Para ello, se han calculado las ecuaciones de regresión de O₃ y NO₂ entre ambos tipos de medidas realizadas en 6 estaciones de calidad del aire (O₃: $y = 0,5719x + 10,844$, $R^2 = 0,487$, NO₂: $y = 1,0182x - 2,2618$, $R^2 = 0,7535$). Adicionalmente se han calculado los valores de O_x (NO₂ + O₃, en ppb).

La Figura III - 16 muestra la variación espacial de O₃ (a), NO₂ (b) y O_x (c) a partir de las mediciones obtenidas con los dosímetros pasivos instalados a lo largo del VdG, junto con las concentraciones promedio de los mismos contaminantes registradas en las estaciones de CA de la región durante el mismo periodo (27 de junio a 12 de julio 2019).

Las localizaciones de Fuentes de Andalucía, La Montaña y Castro del Río, situadas inmediatamente a sotavento de la ciudad de Sevilla a lo largo del eje del VdG, muestran los niveles más altos de O₃ medidos con dosímetros (> 90 µg m⁻³), así como los de O_x, lo que muestra la necesidad de aumentar la vigilancia de O₃ en la zona con la instalación de más estaciones de CA.

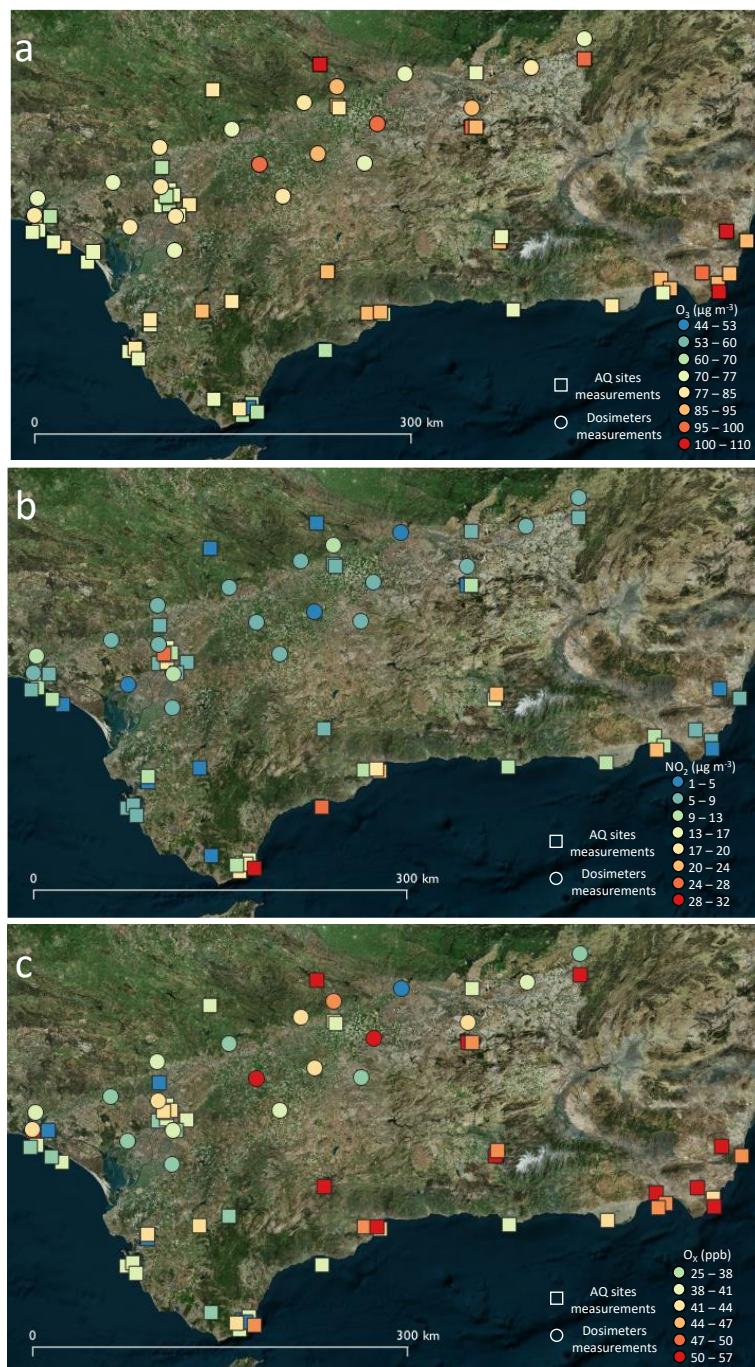


Figura III - 16. Distribución espacial de los niveles promedio de O_3 (a), NO_2 (b) y O_x (c) medidos por dosímetros (símbolos circulares) y estaciones de CA (símbolos cuadrados) entre el 27 de junio a 12 de julio de 2019.

Los mayores niveles de O_3 registrados en las estaciones de CA se dan en algunas estaciones del litoral Mediterráneo y Sierra Morena ($>100 \mu g m^{-3}$ en Bédar, Rodalquilar y Villaharta). En cuanto al VdG, se observa un aumento progresivo de los niveles de O_3 medidos en las estaciones de CA (con excepción de la Orden en Huelva y Bailén, en Jaén) a lo largo del Valle, con valores próximos a los $72 \mu g m^{-3}$ en Huelva y Sevilla, $83 \mu g m^{-3}$ en Córdoba, $91 \mu g m^{-3}$ en Jaén y $97 \mu g m^{-3}$ en Villanueva del Arzobispo. La variabilidad espacial está muy influenciada por la titración nocturna de O_3 en zonas urbanizadas e industrializadas respecto a zonas rurales, además de la generación y transporte diurno de dicho contaminante.

En cuanto a los niveles de NO₂, como es de esperar, los valores medidos en dosímetros tienden a ser bajos (< 9 µg m⁻³) ya que éstos se instalaron en localizaciones alejadas de posibles fuentes directas. Los niveles más altos medidos en estaciones de CA se dan en algunos puntos de la Línea, Málaga, Granada y Almería. En el VdG, se observan los mayores niveles de NO₂ en Sevilla, corroborando la ciudad como el principal foco de NO₂ (no la zona de Huelva) tal y como muestran las observaciones de NO₂ por satélite (ver secciones anteriores y siguiente).

III.3.3. Niveles de NO₂ troposférico del satélite TROPOMI–Sentinel-5 Precursor

La Figura III - 17 muestra los niveles de NO₂ de fondo medidos por TROPOMI–SP-5 de la Agencia Espacial Europea en la región de estudio durante los días de campaña, donde se pueden observar los focos más importantes de NO₂ a nivel cualitativo.

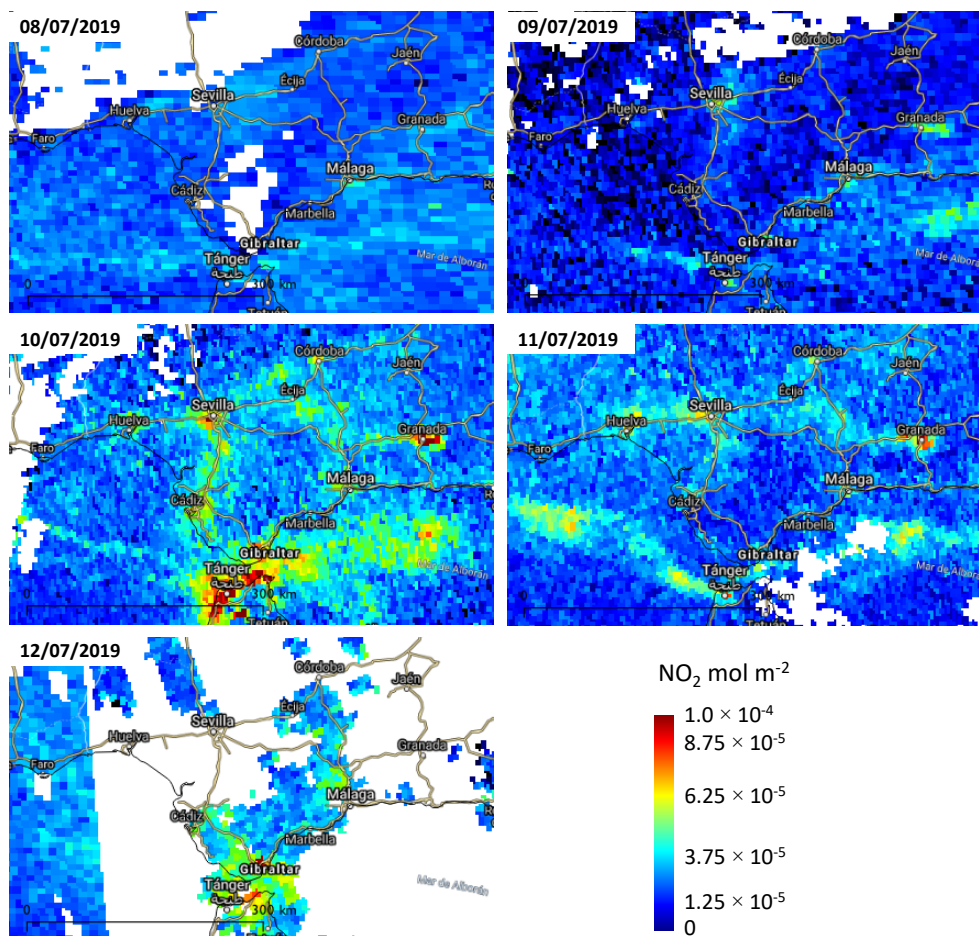


Figura III - 17. Niveles de NO₂ de fondo en el S de la península ibérica observados mediante TROPOMI durante los días 9, 10, 11 y 12 de julio de 2019 entre las 11:30 h y 14:30 h (UTC). Las zonas sin datos (color blanco) son zonas nubladas que impiden la observación en el momento de barrido del satélite.

La resolución significativamente mayor con TROPOMI (7,2 × 3,6 km) que con las mediciones de OMI-NASA (ver apartados anteriores, 30 × 30 km), permite mostrar fuentes con mayor detalle, así como autopistas, rutas marítimas, entre otros, además de nuevas fuentes. Se observa como los mayores focos de emisión están situados en Tánger, Ceuta, Gibraltar y una amplia área en el Mediterráneo, cerca del Estrecho (ver día 10 de julio). En Andalucía, los niveles más importantes

de NO₂ se observan en Granada, lo cual no es apreciable en el caso de las observaciones con OMI-NASA por quedar diluida en una resolución espacial de 30 × 30 km. Dentro del VdG, el área con mayores niveles de NO₂ es, como se aprecia también con OMI-NASA, en y alrededores de Sevilla. Resulta interesante también observar como a pocos kilómetros de la desembocadura del Guadalquivir existe una fuente significativa de NO₂ debida al intenso tráfico marítimo en la zona (observable especialmente el día 11 de julio), la cual tiene probablemente un efecto en la dinámica de O₃ en el área de estudio por su situación, a barlovento del VdG.

III.3.4. Vuelos instrumentados

III.3.4.1. Perfiles verticales

En esta sección se realiza una evaluación de los datos proporcionados por los ozono-sondeos realizados entre el 9 y el 11 de julio de 2019, ver la Figura III - 18.

9 de julio de 2019

6:00 h UTC

Los días previos al comienzo de la campaña habían sido ventilados lo que proporcionaba un fondo de O₃ limitado en la zona. De hecho, en el perfil de las 6:00 UTC del día 9 de julio de 2019 los niveles en superficie son muy bajos. En particular, los más bajos de los tres días de sondeos a esa hora. En cualquier caso, las 6:00 UTC es típicamente cuando los niveles de O₃ en superficie son más bajos por tratarse de las primeras horas después de la noche en donde se ha producido una pérdida neta por deposición y tasas de formación nulas.

Se observan 4 estratos en el perfil de la atmosfera hasta los 5000 m s.n.m. Por debajo de los 600 m, en los que hay una inversión intensa, hay un pequeño chorro NNE que estaría asociado al derrame del valle. Más arriba, entre los 600 y los 1800 m hay una capa en la que las concentraciones de O₃ se mantienen estables en unos 50 ppb, con flujos de dirección O con aumento de humedad relativa (Atlántico). A partir de los 1800 m, donde hay de nuevo una inversión, se encuentra la troposfera libre con transporte a velocidades moderadas pero crecientes con la altura y dirección ONO. Por encima de los 3250 m se deseca la troposfera tras una mínima inversión térmica, pero se mantiene la circulación O. La posición de una baja en altura frente a Portugal genera este transporte en altura. El O₃ crece con la altura a lo largo de estas dos capas hasta unos 100 ppb a los 5000 m.

12:00 h UTC

O₃ crece en superficie respecto al sondeo de las 6:00 UTC. Ahora la circulación por debajo de los 1400 m es de componente SO (brisa diurna). El O₃ en las capas bajas de la atmósfera crece desde 4 hasta 45 ppb que se mantienen estables hasta los 1400 m. Sin embargo, parece más una mezcla por convección que fumiga el O₃ desde alturas y uniformiza las concentraciones, que un aporte desde el SO. La humedad relativa aumenta hasta la inversión de los 1400 m (probablemente el límite de la capa de mezcla).

Entre los 1400 m y los 1800m se identifica un estrato de transición en el que el O₃ aumenta de 45 a 75 ppb con inversión térmica y bajada de humedad. Esta inversión se veía a las 6:00 UTC

entre 1700 m y 1900 m. A partir de los 1800 m troposfera libre con flujo NO moderado pero creciente con la altura, O₃ también creciente con la altura y algún estrato de carácter secundario y humedad relativa decreciente en altitud. De los 3900 m hasta los 4100 m hay una inversión térmica que a las 6:00 UTC estaba entre 4000 m y 4200 m.

En general se puede afirmar que todos los estratos de O₃ en altura parecen más hundidos que a las 6:00 UTC. El perfil atmosférico es similar al del primer sondeo del día, pero las principales capas e inversiones se aproximan a la superficie. Esta circunstancia es común en los sondeos de las 12:00 UTC con respecto a los de las 6:00 UTC del mismo día a lo largo de los tres días de la campaña.

19:00 h UTC

En el perfil se distinguen tres estratos claros. La separación en tres estratos muy marcados es característica de los perfiles atmosféricos durante los tres días la campaña. El más bajo presenta siempre una circulación de brisa hacia el interior del VdG (brisa diurna). Este primer día dicha capa superficial se encuentra por debajo de una inversión a los 350 m con un pequeño jet de viento y concentraciones uniformes de O₃ de unos 45 ppb.

Entre los 350 m y los 2700 m hay una capa con flujo de componente N, humedad alta y O₃ uniforme de 65 ppb, muy bien mezclada. Puede ser aire continental que entra del N y que introduce el anticiclón dominante. Por encima de 2700 m tenemos circulación O con velocidades algo más altas, humedad baja y el O₃ crece hasta estabilizarse en aproximadamente en las 100 ppb. Esta sería una capa de la troposfera libre.

10 de julio de 2019

6:00 h UTC

En el primer sondeo del día 10 de julio de 2019 se observan bajos niveles de O₃ en superficie (25 ppb) pero aumentan respecto al sondeo de la misma hora del día anterior. Ello se debe a un fondo de O₃ más elevado por efecto del estancamiento atmosférico generado por las altas presiones dominantes que permiten una acumulación de O₃.

La estructura general de la atmósfera a las 6:00 UTC se asemeja a la encontrada el día anterior a la misma hora. Se observan 4 estratos diferenciados. Por debajo de los 500 m hay una inversión intensa. En esos 500 m hay viento ligero de componente NEE corresponde con el derrame del VdG con humedad alta (en el entorno del 80%).

Entre 500 m y 1800 m hay un estrato de O₃ con unos 60 ppb. En esa capa la humedad se mantiene estable alrededor del 50% y el viento, de unos 6 m s⁻¹ de intensidad, vira en dirección con la altura de NE a SE.

A partir de los 1800 m hasta los 3500 m tenemos una capa en la que el O₃ crece con la altura hasta los 90 ppb mientras la humedad se desploma hasta valores extremadamente bajos. En esta capa el viento se mantiene en intensidades de unos 5-6 m s⁻¹ y vira a SSO. A partir de los 3500 m aparecen un par de sub-estratos (picos) de O₃. Allí el viento es estable en el entorno de los 7-8 m s⁻¹ y dirección SO con humedad muy baja.

12:00 h UTC

La estructura de la atmósfera en estos primeros 5000 m es la misma que a las 6:00 h UTC pero más hundida. La inversión térmica aparece a los 900 m lo que supone una capa fronteriza mucho menos desarrollada que el día anterior. Por debajo el viento es de componente NESE (persiste el derrame) con intensidades crecientes en altura desde los 2 hasta los 8 m s⁻¹ y la humedad se reduce respecto a las 8:00 h hasta el 35% debido al calentamiento de la superficie, pero también debido al origen de esta masa de aire (interior del VdG). Esta circunstancia también es diferente respecto al día anterior. El O₃ crece en esta capa baja respecto al sondeo de las 8:00 h en parte por mezcla vertical pero también es posible que el flujo de derrame aporte O₃ del fondo del VdG. La humedad relativa aumenta hasta la inversión de los 900 m.

Por encima de los 900 m, y hasta los 2700 m, hay una capa en la que la circulación es de intensidad moderada (alrededor de 5 m s⁻¹) y de componente SE. La humedad disminuye a lo largo de esta capa hasta el 10% mientras que el O₃ aumenta suavemente desde unos 55 ppb hasta 85 ppb.

Por encima de los 2700 m encontramos una capa con viento SO estable con velocidad en el entorno de los 8-10 m s⁻¹ y humedad muy baja que corresponde con la que se observaba por encima de los 3500 m a las 6:00 h UTC. Se observan también como a esa hora aparecen un par de estratos de O₃.

18:00 h UTC

De nuevo tres estratos claros igual que el 9 de julio a las 19:00 h UTC. En este caso la inversión está sobre los 600 m con circulación SO (valle arriba) velocidades bajas y humedad de alrededor del 35%. En esa capa el O₃ decae desde unos 70 ppb a 600 m hasta unos 55 ppb en superficie. Esta circulación es coherente con una brisa marina de entrada al valle.

De manera similar a lo que ocurre el día 9 de julio, entre los 600 m y los 2300 m hay una capa muy bien mezclada con un nivel estable de O₃ de unos 70 ppb. El transporte en esa capa es de componente NNE y la humedad moderada y creciente en altura (entre 20 y 40%). De nuevo puede tratarse de aire continental que entra del N impulsado por el anticiclón. Por encima de los 2300 m tenemos circulación S (coherente con la presencia de la baja en altura) con velocidades algo más altas (alrededor de 9 m s⁻¹), humedad baja y O₃ crece levemente hasta estabilizarse en aproximadamente en unos 75 ppb.

11 de julio de 2019.

6:00 h UTC

O₃ bajo en superficie que se reduce respecto al sondeo del día anterior hasta los 10 ppb. Aparece una fuerte inversión térmica por debajo de los 500 m. El viento en esa primera capa es de componente NNE con unas intensidades moderadamente altas (7-8 m s⁻¹). Esto se corresponde con flujo de derrame del valle de nuevo. A diferencia de los dos días anteriores la humedad de este chorro es baja (20-40%) lo que indica que puede ser una masa de aire proveniente de la zona alta del VdG (continental).

Entre 500 y 2500 hay una amplia capa en la que hay sub-estratos generados por pequeñas inversiones térmicas pero las características generales no se ven modificadas por esto. La concentración de O₃ es estable entre 55 y 75 ppb creciente en altura, el viento vira en altura

desde NE a SE con intensidades típicamente en el entorno de 7-9 m s⁻¹ con picos de hasta 13 m s⁻¹. La humedad oscila en valores bajos, en el entorno del 25-35%.

Por encima de los 2500 m los niveles de O₃ se estabilizan entre los 50-60 ppb, la dirección del viento S y la intensidad en el entorno de los 12 m s⁻¹. La humedad en esta capa crece con la altura indicando el origen atlántico de esta capa probablemente asociada al efecto de la baja ubicada en altura frente al estrecho de Gibraltar.

12:00 h UTC

Se observa una atmósfera con dos capas principales. Debajo de la inversión térmica (1600 m) y por encima de ella. La brusca inversión térmica que aparece a los 1600 m delimita una capa por debajo de ella con baja humedad relativa pero creciente en altura (entre 20 y 35%) y con viento de componente NEE (persiste el derrame) de unos 5 m s⁻¹ de velocidad. En este sentido, la situación se parece a la del día 10 de julio, pero la profundidad de la capa de mezcla a esta hora es más grande que el día anterior. El O₃ en esta capa tiene concentraciones superiores a las que hay por encima dando lugar a una 'barriga' en el perfil. Esto se produce por una combinación de aportes de O₃ desde arriba (fumigación) y producción local en condiciones de estancamiento sinóptico y recirculación de masas de aire (Querol et al., 2017 and 2018, Escudero et al., 2019). Esta forma de 'barriga' se ve incluso más marcada en el perfil de las 18:00 UTC.

Por encima de los 1600 m hay otra capa disociada de la de debajo en la que el viento es claramente de componente SSO (baja en altura) e intensidad más elevada (hasta los 20 m s⁻¹ en la parte alta y típicamente por encima de los 13 m s⁻¹), la humedad es baja (alrededor del 25%) y las concentraciones de O₃ estables en el entorno de los 50 ppb.

18:00 h UTC

De nuevo tres estratos claros. Uno superficial por debajo de una inversión a los 400 m con humedad del 40%, con brisa marina de entrada al VdG (circulación SO) y velocidades algo más elevadas que el día anterior (7-8 m s⁻¹). La menor profundidad de esta capa puede generar esa diferencia en la velocidad por sobrepresión. En esa capa el O₃ crece con la altura desde los 55 ppb en superficie hasta los 70 ppb a los 400 m.

Entre los 400 m y los 1750 m hay una capa con altos niveles de O₃ (hasta 75 ppb) que forma una 'barriga' ya que son concentraciones más elevadas que por encima. En esta capa el transporte es de componente NEE con velocidades bajas (2-4 m s⁻¹) y la humedad sobre 30% (aire continental impulsado por el anticiclón dominante). El efecto de los procesos de recirculación de masas de aire en un contexto general de estabilidad sinóptica y altas temperaturas hace que, al cabo de los tres días de esta situación, se generen niveles añadidos de O₃ de origen local que justifican la existencia de la 'barriga'.

Por encima de 1750 m el O₃ se mantiene estable alrededor de los 40 ppb. La velocidad del viento aumenta considerablemente hasta los 18-20 m s⁻¹ manteniendo dirección SO estable (de nuevo la por efecto de la baja en altura). La humedad crece con la altura desde niveles bajos del 15% hasta el 40% a los 5000 m.

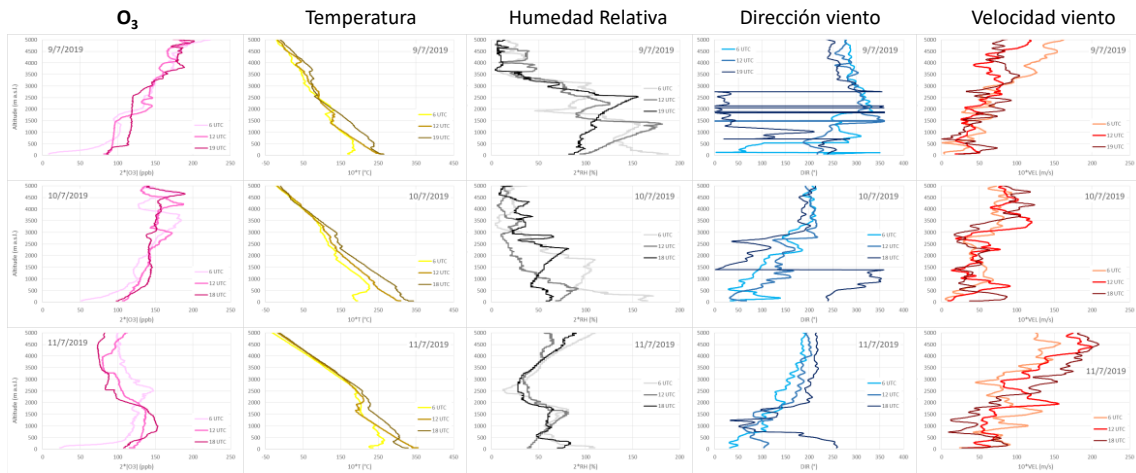


Figura III - 18. Perfiles verticales de O₃, temperatura, humedad relativa y dirección y velocidad del viento de los días 9, 10 y 11 de julio de 2019 sobre el VdG. Los perfiles se han graficado agrupando cada parámetro.

Así pues, los ozono-sondeos permiten identificar todos los días tres a cuatro capas de O₃, con estructura similar en los primero 5000 m, pero más hundidas en los sondeos de mediodía y tarde que en los matinales.

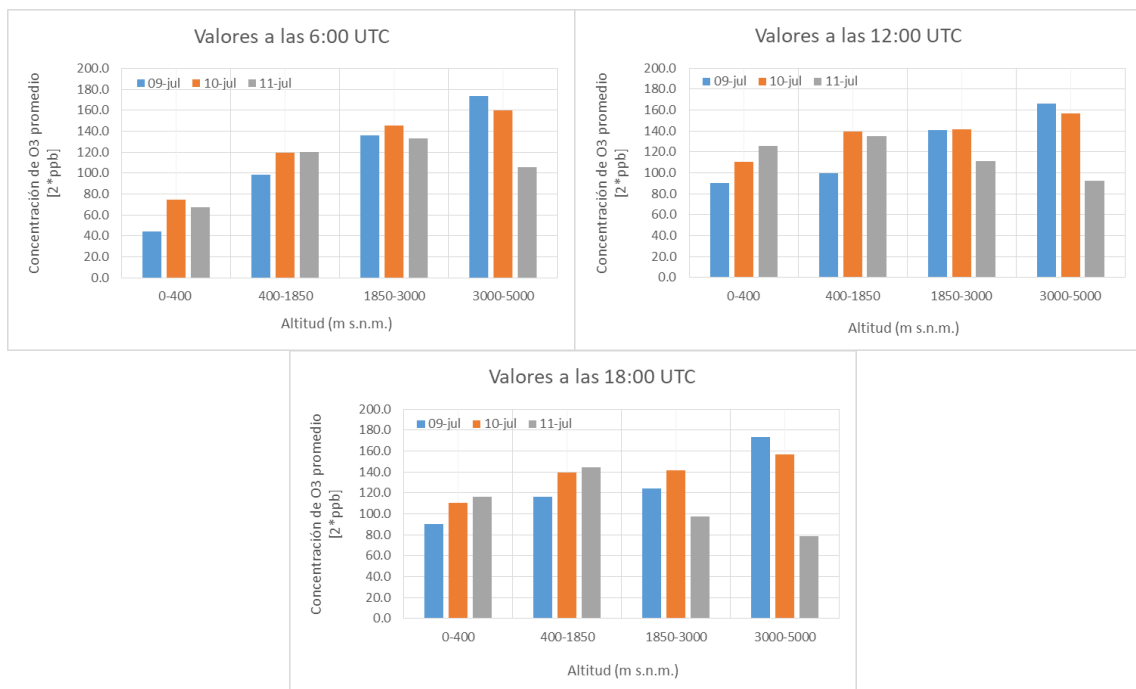


Figura III - 19. Evolución de los niveles medios de O₃ registrados por los ozono-sondeos para 4 niveles de altura (0-400, 400-1850, 1850-3000, 3000-5000 m s.n.m.) para los días 9 a 11 de julio de 2019 según perfiles de mañana, mediodía y tarde.

La Figura III - 19 muestra la evolución de los niveles medios de O₃ registrados por los ozono-sondeos para 4 niveles de altura (0-400, 400-1850, 1850-3000, 3000-5000 m s.n.m.) para los días 9 a 11 de julio de 2019 según perfiles de mañana, mediodía y tarde. Los resultados muestran que en las capas más altas (3000-5000 m s.n.m.) el O₃ decrece claramente el día 11 de julio respecto a los días 9 y 10 (hasta un -50% en el vuelo de la tarde) en todos los vuelos (mañana, mediodía y tarde). Este descenso es también patente para las capas de 1850 a 3000 m s.n.m.

para los vuelos de mediodía y tarde. Ello se debe probablemente a que en altura el cambio meteorológico se produce a partir de media mañana del 11 de julio de 2019. Por debajo de 1850 m s.n.m. hay una tendencia inversa, con una clara y progresiva acumulación de O₃, excepto en la capa inferior a 400 m, en la cual la tendencia es controlada tanto por la acumulación como por el consumo.

A primera hora (6:00 h UTC) los sondeos muestran O₃ bajo en superficie (con mínimo de 10 ppb el día 10 de Julio) en una capa superficial limitada a techo por una inversión térmica por debajo de los 500 m y viento NNE con unas intensidades moderadamente altas (7-8 m s⁻¹) correspondiente al flujo de derrame del VdG.

Como se ha comentado, se evidencia claramente un periodo de acumulación progresiva de O₃ en superficie y capas inferiores a 1850 m del día 9 al 11 de julio de 2019. Esta acumulación se produce sobre todo en capas situadas entre 400 y 1850 m, donde se llegan a alcanzar hasta 75 ppb de O₃ los días 10 y 11 de julio de 2019 a las 12 h - 18 h UTC, dando lugar a un perfil en forma 'barriga' (concentraciones superiores a capas inferiores y superiores). En esta capa el transporte es de componente NE el 11 de julio y ONO el 10 de julio, con velocidades bajas (2-4 m s⁻¹) y la humedad sobre <50% (masa de aire probablemente marina y brisa en superficie que arrastran O₃ y precursores hacia el interior del VdG el día 10 de julio, y que probablemente es recirculada en altura hacia el océano el día 11 de julio). El efecto de los procesos de recirculación de masas de aire en un contexto general de estabilidad sinóptica y altas temperaturas hace que, al cabo de los tres días de esta situación, se generen niveles añadidos de O₃ de origen local que justifican la existencia de la 'barriga'. La fumigación de esta capa en superficie genera altos niveles de O₃. Además, en superficie se desarrollan brisas de mar que enriquecen progresivamente también la masa de aire superficial del VdG en O₃ con flujos SO.

Así pues, los episodios en superficie de O₃ se producen por fumigación de O₃ en estratos de reserva recirculados y otros externos a la zona y transportados con flujos NE y ONO a 400 m–1800 m, y por aportes de masas de aire en superficie transportadas por la brisa marina de componente SO y con elevado O₃ generado en el día y en el VdG. En este periodo de acumulación de O₃ de 2,5 días de duración se incrementan los niveles en superficie en Mairena (SO de Sevilla) de 45 a 62 ppb, y de 50 a 70 ppb en 400-1850 m s.n.m., a las 12:00 h UTC. Así el incremento, principalmente por causas locales y regionales es de 20 ppb en esos 2 días.

III.3.4.2. Vuelos con avión ultraligero

Como se detalla más arriba, entre el 9 y 11 de julio de 2019 se realizaron tres vuelos diarios durante la mañana, mediodía y tarde (aproximadamente a las 8:00 h, 13:30 h y 19:30 h hora local, respectivamente) de unas 2 horas de duración cada uno.

En líneas generales y coincidiendo con los análisis de ciclos diarios registrados en las estaciones de CA en superficie (ver secciones anteriores), durante los vuelos se observan los menores niveles de fondo de O₃ durante la mañana con un incremento de los mismos a medida que avanza el día además de un aumento progresivo de las concentraciones a lo largo de los tres días.

A primeras horas de la mañana domina la destrucción de O₃ favorecida por una baja altura de capa de mezcla, sugerido por los altos niveles de UFP, BC y PM_{2.5} de fuentes contaminantes en superficie. Como resultado, las concentraciones de O₃ registradas en el avión están muy influenciadas por la altura de vuelo, dependiendo de si el avión vuela dentro de la capa de mezcla, donde hay bajos niveles de O₃ (debido a consumo o deposición nocturnos) o a una altura mayor, donde existen capas de reserva de O₃ y masas de aire con alto O₃ transportados a larga distancia. Con el avance del día, la intensa radiación solar produce calentamiento del terreno provocando ascensos de masas de aire por convección aumentando el grosor de la capa de mezcla. La altura de vuelo durante el mediodía y la tarde se realizan ya dentro de la capa de mezcla, lo que reduce significativamente la influencia de la altura de vuelo en las concentraciones de O₃ observadas durante los trayectos.

Los estudios realizados han permitido observar el impacto en la calidad del aire de la quema de biomasa agrícola y de los penachos urbanos e industrial de Sevilla y Huelva. A continuación, se describen cualitativa y cuantitativamente estos impactos en los niveles de O₃, PM_{2.5}, BC y UFP, según los días de medida.

9 de julio de 2019

Quema agrícola de biomasa en el Valle del Guadalquivir

Durante el vuelo de las 8:00 h (local) se evidencia un incremento muy marcado de las concentraciones de PM_{2.5} y BC en el sector NE (hasta 185 y 1,5 µg m⁻³ PM_{2.5} y BC, respectivamente, entre Sevilla y Lora del Río, Figura III - 20), coincidiendo con numerosas quemas agrícolas en una zona con abundantes campos de cultivo y frutales. El equipo de medida de UFP no funcionó en este vuelo y por tanto no tenemos datos al respecto. El impacto de la quema de biomasa en la calidad del aire es visualmente perceptible, por el abundante número de fuegos y la capa de contaminación originada por los mismos en esta zona (Figura III - 21).

Este incremento en PM_{2.5} y BC coincide con un claro descenso (-10 ppb) en los niveles de fondo de O₃ (que alcanzan sobre las 45 ppb antes de llegar a esta zona del VdG) durante el vuelo de la mañana hacia las 9:20 h (7:20 h UTC), como se indica mediante línea punteada verde en la Figura III - 20. En este instante del vuelo, se observa desde cabina que el avión se introduce en una zona con niebla (Figura III - 21), y los niveles de O₃ decrecen aún más marcadamente (Figura III - 20). Este descenso en los niveles de O₃ puede ser resultado tanto de quema de biomasa como de reacciones de consumo de O₃ dentro de la niebla.

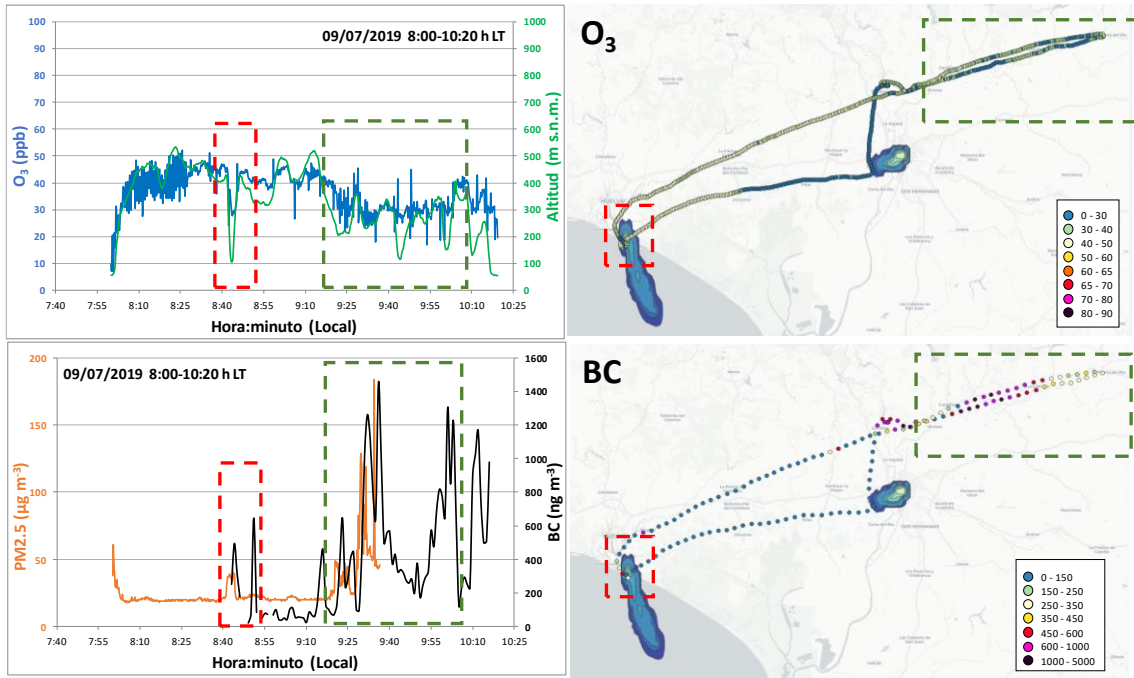


Figura III - 20. Medidas del vuelo de la mañana del día 9 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) y BC (negro) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.



Figura III - 21. Fotografías de focos, estratos y penachos observados durante el vuelo de la mañana del día 9 de julio de 2019.

Durante el vuelo de mediodía, sobre el transecto NE (Sevilla-Lora) se continúa observando un aumento de los niveles de $PM_{2.5}$, BC y UFP aunque con niveles significativamente menores a los de la mañana ($30 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,8-1,2 \mu\text{g m}^{-3}$, $7000-17000 \# \text{cm}^{-3}$, respectivamente, respecto a los niveles de fondo del SO de Sevilla, $22 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, $4000 \# \text{cm}^{-3}$, respectivamente, Figura III - 22). En este tramo NE se observa también un incremento significativo (10–20 ppb) de los niveles de O_3 , alcanzando una media de 50-55 ppb en el sector SO y 65 ppb en el NE. Los productos de combustión de biomasa que producen destrucción de O_3 durante la mañana, probablemente actúan también como compuestos precursores de O_3 que, con las condiciones de alta insolación y temperatura propias del mediodía, sumado al descenso de los niveles de los compuestos consumidores de O_3 , generan O_3 in situ en el sector NE.

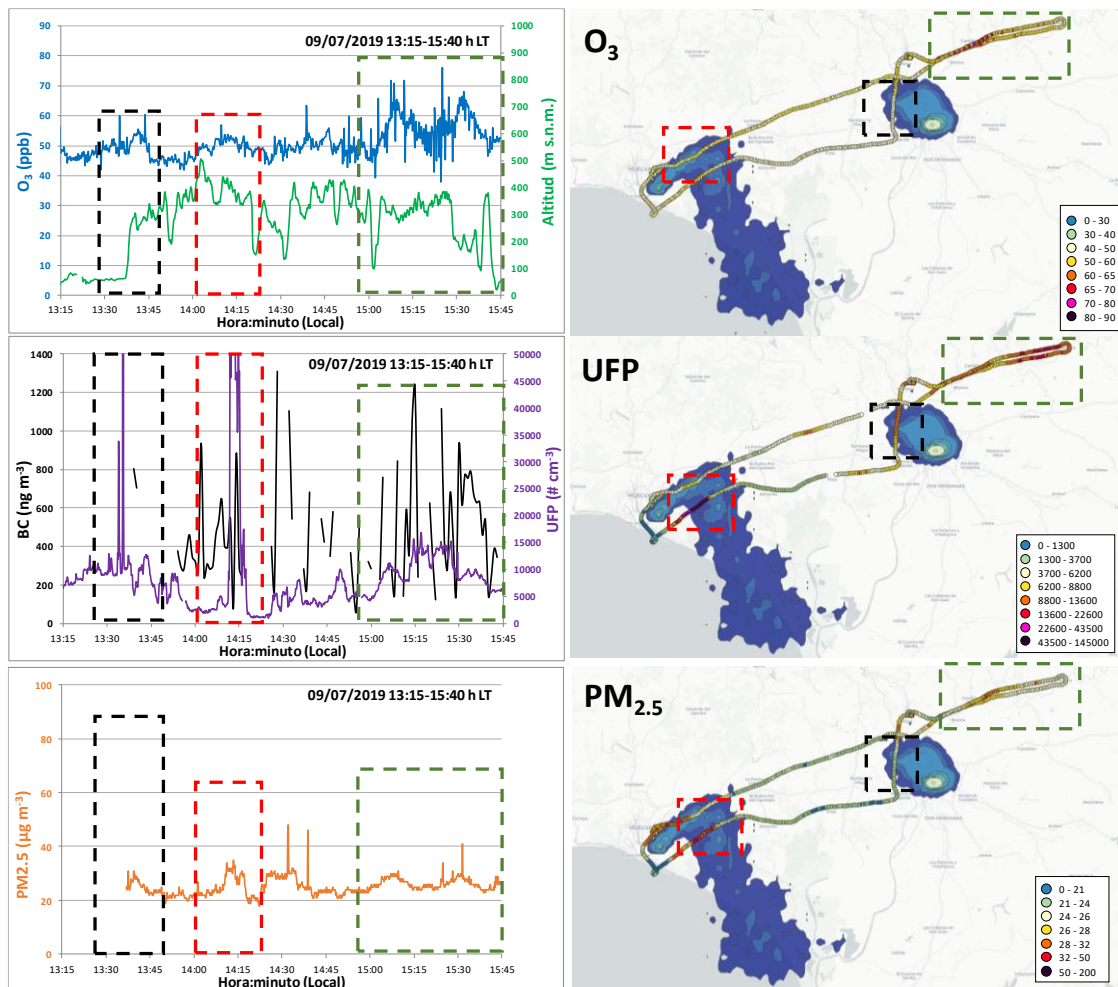


Figura III - 22. Medidas del vuelo del mediodía del día 9 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

Durante la tarde del día 9 de julio, los niveles de O_3 se homogenizan y disminuyen alcanzando una media de 45ppb. El transporte y la convección producen una masa de aire homogénea que rellena todo el VdG. Además, los niveles de UFP se mantienen relativamente altos, aunque con

concentraciones menores (7500 \# cm^{-3}) que durante la mañana y mediodía ($10000\text{--}14000 \text{ \# cm}^{-3}$), Figura III - 23. Así pues, se ha de resaltar el gran impacto de la quema de biomasa agrícola, la cual genera niveles de UFP de fondo constantemente elevados al NE de Sevilla, así como probablemente altos niveles de O_3 , por emisión de precursores durante la mañana (áreas con recuadro verde en Figura III - 20, Figura III - 22 y Figura III - 23).

Penachos urbanos e industriales de Huelva y Sevilla

Al inicio del vuelo de mediodía se observan incrementos de los niveles de O_3 (+10 ppb sobre el fondo de 45 ppb) y UFP (12000 \# cm^{-3} cuando el fondo es de 2000 \# cm^{-3}) durante la aproximación a la ciudad de Sevilla (Figura III - 22), probablemente debido a la contaminación originada en la ciudad, como parece confirmar la trayectoria del penacho de contaminación de Sevilla modelizada mediante HYSPLIT. Durante el vuelo de la tarde, el fenómeno se puede observar todavía en los niveles de UFP, pero no en los de O_3 (Figura III - 23).

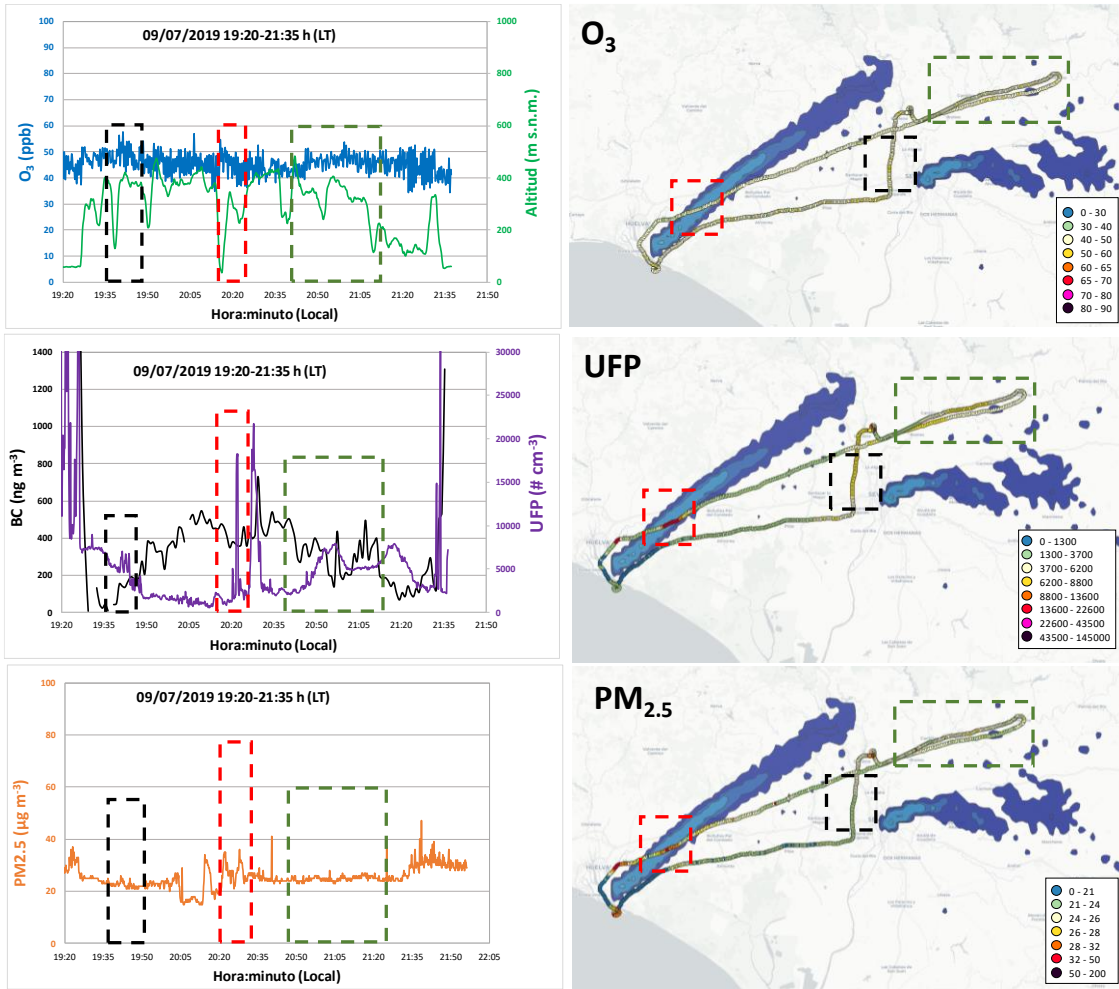


Figura III - 23. Medidas del vuelo de la tarde del día 9 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $\text{PM}_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

Como también se puede observar en la Figura III - 22, durante el mediodía, se registran también altos niveles de contaminantes en el NE de la planta petroquímica de Huelva, especialmente de $PM_{2.5}$ y UFP ($60 \mu g m^{-3}$ y $30000-100000 \# cm^{-3}$, respectivamente), junto con un incremento poco marcado (+7 ppb) de O_3 , sobre el fondo de 45 ppb. Este aumento de concentraciones tiene probablemente su origen en las emisiones de precursores de la planta petroquímica como muestra el modelo HYSPLIT. El efecto del penacho de la planta petroquímica en las concentraciones observadas durante el vuelo es limitado probablemente debido a la trayectoria de dispersión que este sigue (mostrado en la Figura III - 22).

El vuelo de la tarde muestra también solamente un ligero aumento (+8 ppb sobre fondo de 42 ppb) de los niveles de O_3 al atravesar el penacho de la planta petroquímica, pero sí se detecta un incremento marcado de los niveles de $PM_{2.5}$ y UFP ($32-35 \mu g m^{-3}$ y $17000-22000 \# cm^{-3}$, respectivamente) en el mismo, Figura III - 23.

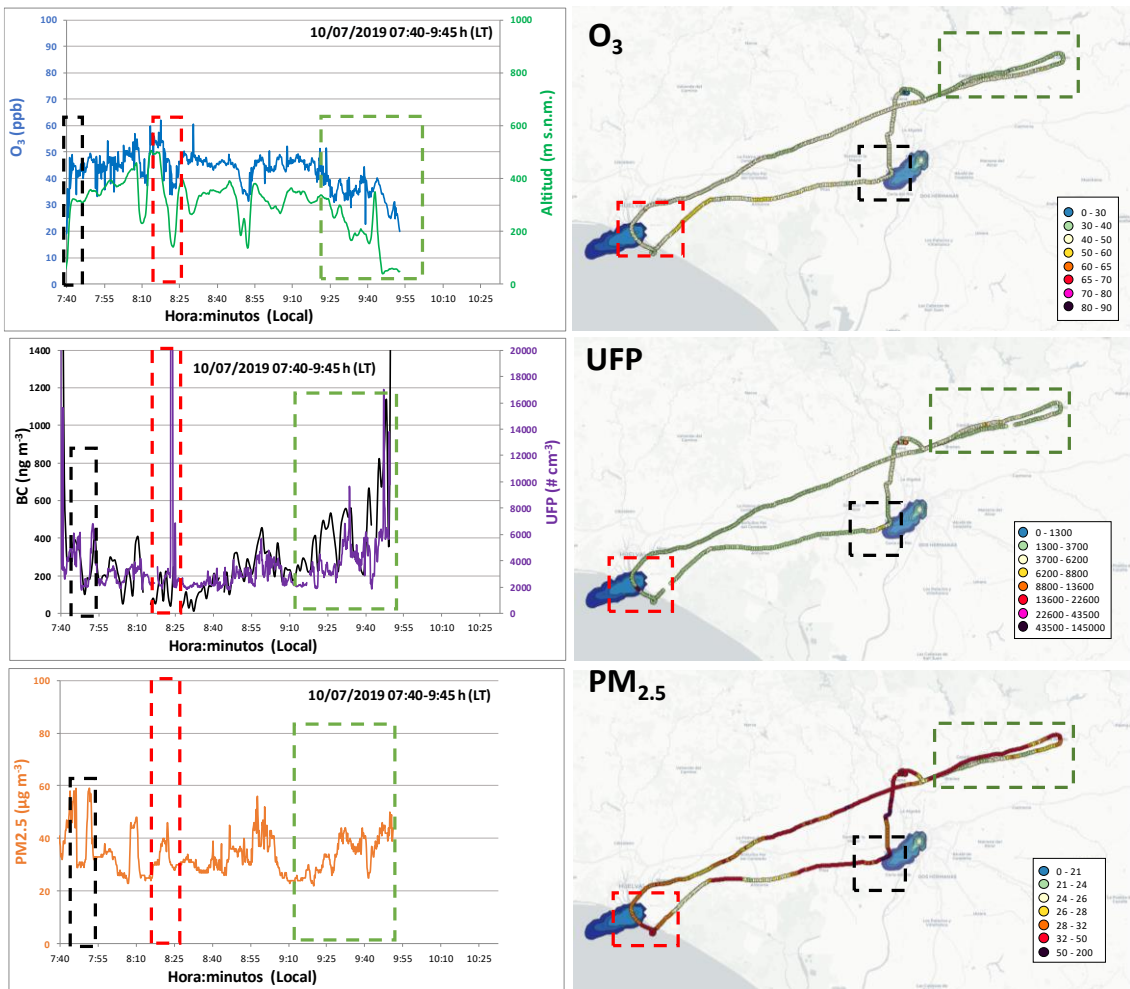


Figura III - 24. Medidas del vuelo de la mañana del día 10 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

10 de julio de 2019

Quema agrícola de biomasa en el Valle del Guadalquivir

Como en el día anterior en el extremo NE del vuelo se sigue observando el impacto de la quema de biomasa en la calidad del aire, con elevados niveles de PM_{2.5}, BC y UFP (algo inferiores en este día, con concentraciones de hasta 40 µg m⁻³, 0,5 µg m⁻³ y 6000 # cm⁻³, respectivamente. También, al igual que el día anterior, se observa un descenso de -10 ppb, sobre el fondo de 45 ppb (Figura III - 24) debido a su consumo por precursores emitidos por la quema de biomasa u otras fuentes de emisión del VdG, además del efecto supresor de O₃ de la niebla.

Penachos urbanos e industriales de Huelva y Sevilla

En el vuelo de la mañana las variaciones de O₃ sobre Sevilla y Huelva se deben sobre todo a variaciones en la altura del vuelo (38 y 55 ppb a 150 y 500 m s.n.m., respectivamente), sin observarse el efecto de los penachos de dichas zonas. Sin embargo, se observan picos muy intensos de concentración UFP (hasta 120000 # cm⁻³) en el SE de Huelva coincidiendo del penacho de la petroquímica, y sin niveles de BC elevados (Figura III - 24). Sobre Sevilla, se registraron picos mucho más moderados de UFP, en este caso acompañados por PM_{2.5} y BC y (Figura III - 24).

En el vuelo de mediodía los niveles de O₃ de fondo a 300 m s.n.m. incrementan 60 ppb respecto a los 45 ppb del vuelo matutino. Tampoco se observa impacto de los penachos de Huelva y Sevilla sobre los niveles de O₃. En cambio se vuelven a observar múltiples picos de UFP extremadamente altos (21000 a 104000 # cm⁻³) coincidiendo con picos de PM_{2.5} y BC (hasta 65 y 1,2 µg m⁻³ en este caso) en la cercanía de Huelva, siendo el primero en el N de Huelva, causado probablemente por las emisiones del penacho de la petroquímica (Figura III - 25). Sobre el N y O de Sevilla se evidencian dos picos marcados, uno con UFP (hasta 26000 # cm⁻³) y PM_{2.5} (hasta 38 µg m⁻³), y el otro de BC (hasta 0,7 µg m⁻³), siendo el último coincidente con la intersección del penacho urbano sevillano, y el primero probablemente sin relación con el mismo.

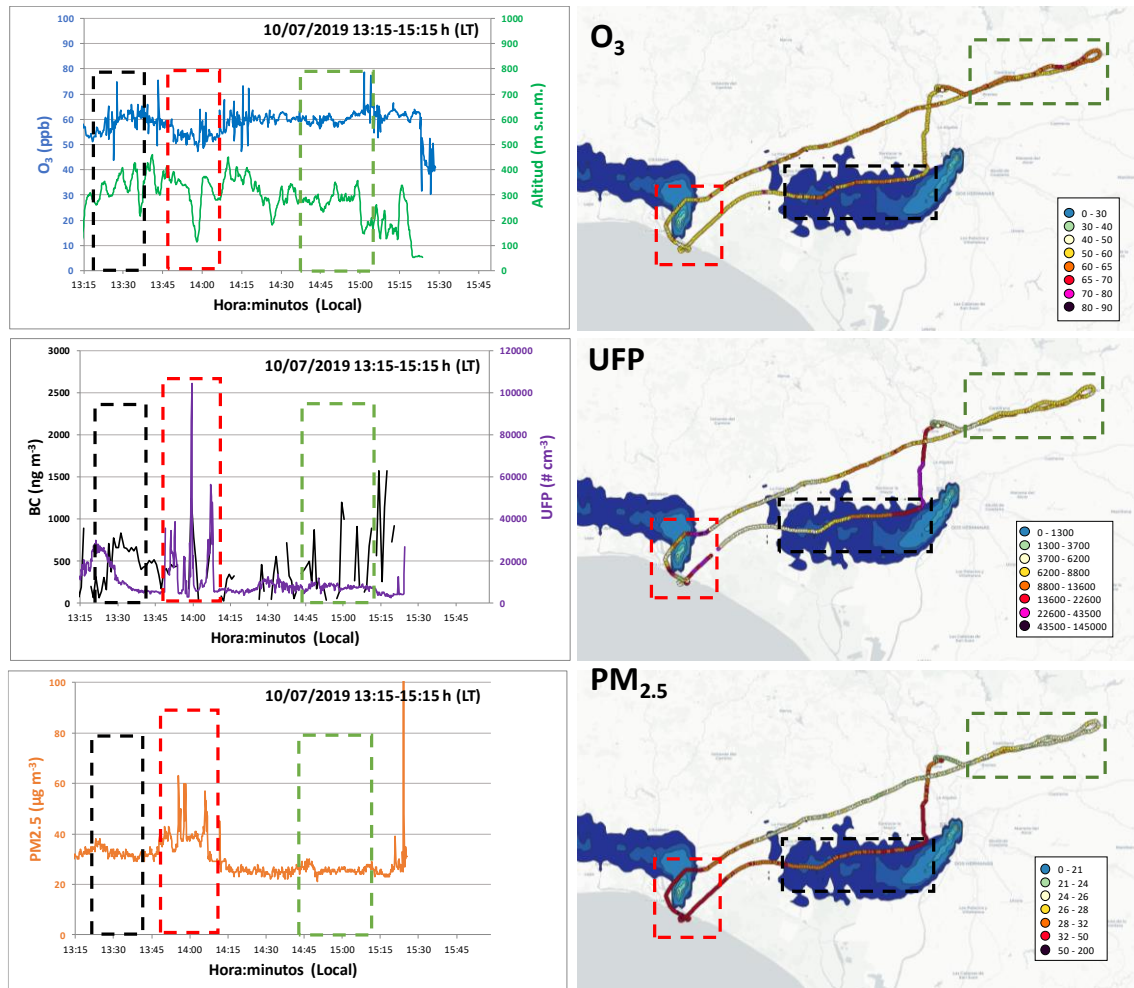


Figura III - 25. Medidas del vuelo de mediodía del día 10 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

Durante la tarde los niveles de fondo a 300 m s.n.m. se mantienen a 65 ppb, y sobre el oeste-SO de Sevilla se alcanzan las 85 ppb para luego disminuir hasta niveles de fondo otra vez hacia Huelva y de regreso a Sevilla (Figura III - 26). Las concentraciones elevadas de O_3 observadas al oeste de Sevilla, incluso cuando el avión desciende a 200 m s.n.m., coinciden con los niveles registrados en las estaciones de CA de Sevilla. Este incremento de O_3 es paralelo a un aumento moderado de las UFP (hasta 10000 \# cm^{-3} sobre un fondo de 2000 \# cm^{-3}) y BC (hasta $0,8 \text{ \mu g m}^{-3}$), indicando un origen local/regional (penacho residual de Sevilla, Huelva o quema de biomasa). Durante este último vuelo del día 10 de julio, no se observan otras anomalías de O_3 sobre el fondo regional, pero se evidencia un claro impacto del penacho de Huelva en las concentraciones de $PM_{2.5}$, BC y UFP (30 \mu g m^{-3} , $0,8 \text{ \mu g m}^{-3}$ y 20000 \# cm^{-3})

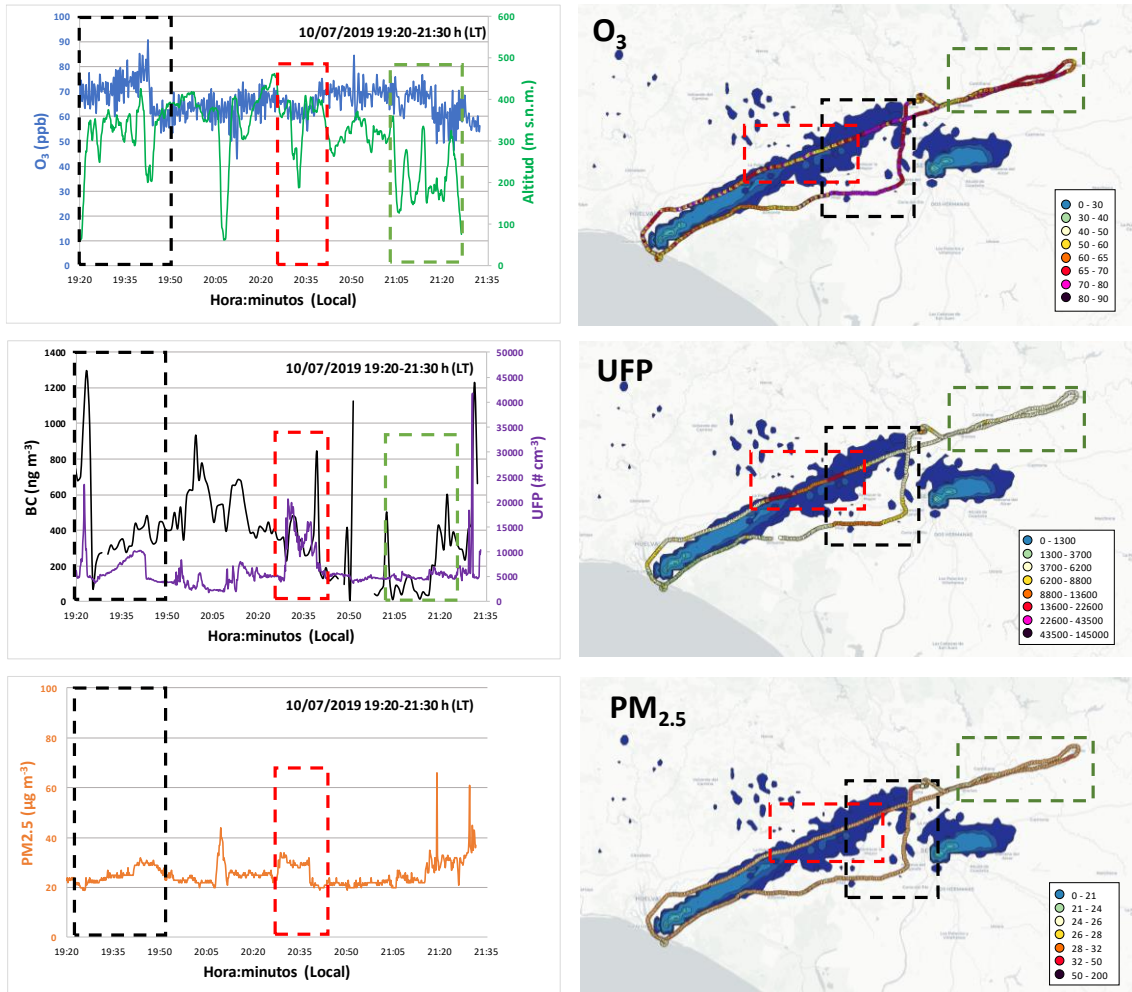


Figura III - 26. Medidas del vuelo de la tarde del día 10 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

11 de julio de 2019

Penachos urbanos e industriales de Huelva y Sevilla

El vuelo de la mañana registra un fondo constante de O_3 a 300 m s.n.m. muy elevado (65 ppb) respecto a los vuelos matutinos (45 ppb). Los niveles del resto de los contaminantes presentan también una variación pequeña, excepto el marcado pico de UFP (hasta 47000) replicado por $PM_{2.5}$ y BC (hasta $200 \mu g m^{-3}$ y $1,4 \mu g m^{-3}$) en el penacho de Huelva (Figura III - 27).

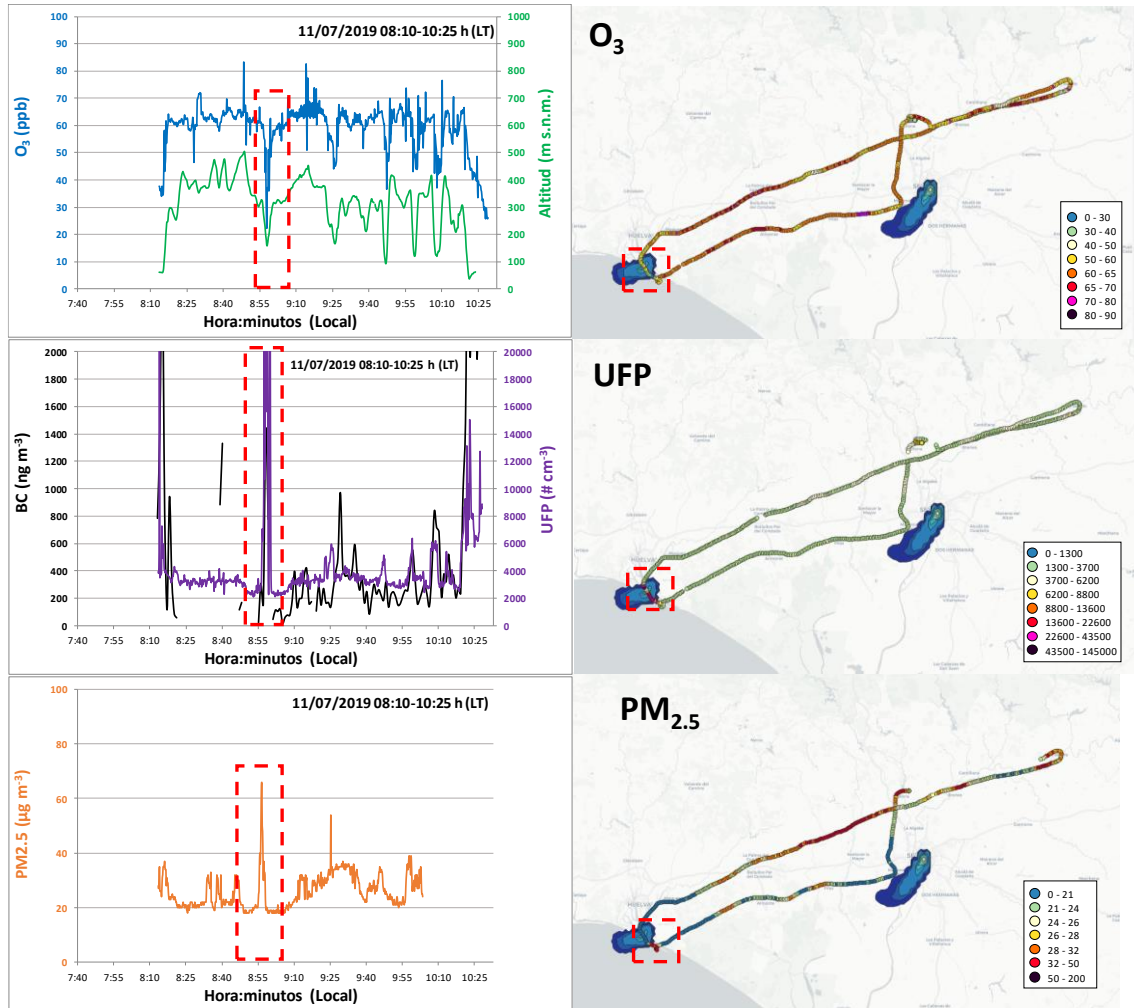


Figura III - 27. Medidas del vuelo de la mañana del día 11 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

El vuelo de mediodía es el más interesante de la campaña, y en él se alcanza un fondo de 65-68 ppb O_3 a 300 m s.n.m., solo ligeramente superior al de la mañana, pero al cruzar el penacho de la refinería de Huelva se alcanzan los 85 ppb (acompañados por intensos picos de hasta 140000 # cm^{-3} UFP, 80 $\mu g m^{-3}$ $PM_{2.5}$ y 1,6 $\mu g m^{-3}$ BC) y los 75 ppb el de Sevilla (con niveles de fondo del resto de contaminantes) (Figura III - 28).

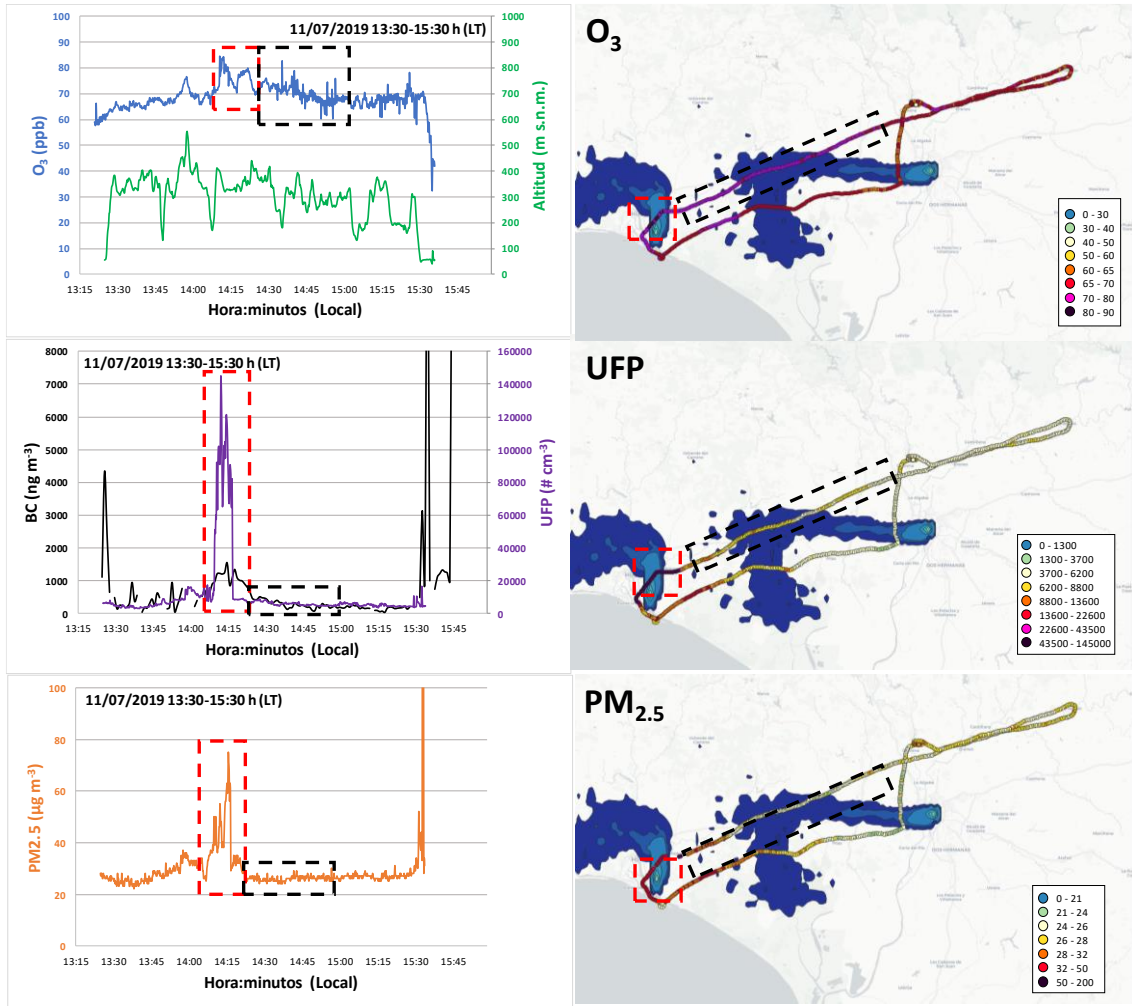


Figura III - 28. Medidas del vuelo del mediodía del día 11 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O₃ (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O₃ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de PM_{2.5} (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de PM_{2.5} y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

El vuelo de la tarde se ve afectado por el cambio meteorológico descrito en secciones anteriores y los niveles de O₃ decrecen ligeramente respecto al anterior, y en él se alcanza un fondo de 62 ppb O₃ a 300 m s.n.m. (Figura III - 29). Los niveles se homogeneizan en todo el VdG sin evidenciarse incrementos asociados a los penachos urbanos e industriales. Al cruzar el penacho de Huelva se registran picos marcados de UFP (hasta 17000# cm⁻³) y PM_{2.5} (hasta 50 µg m⁻³) (Figura III - 29).

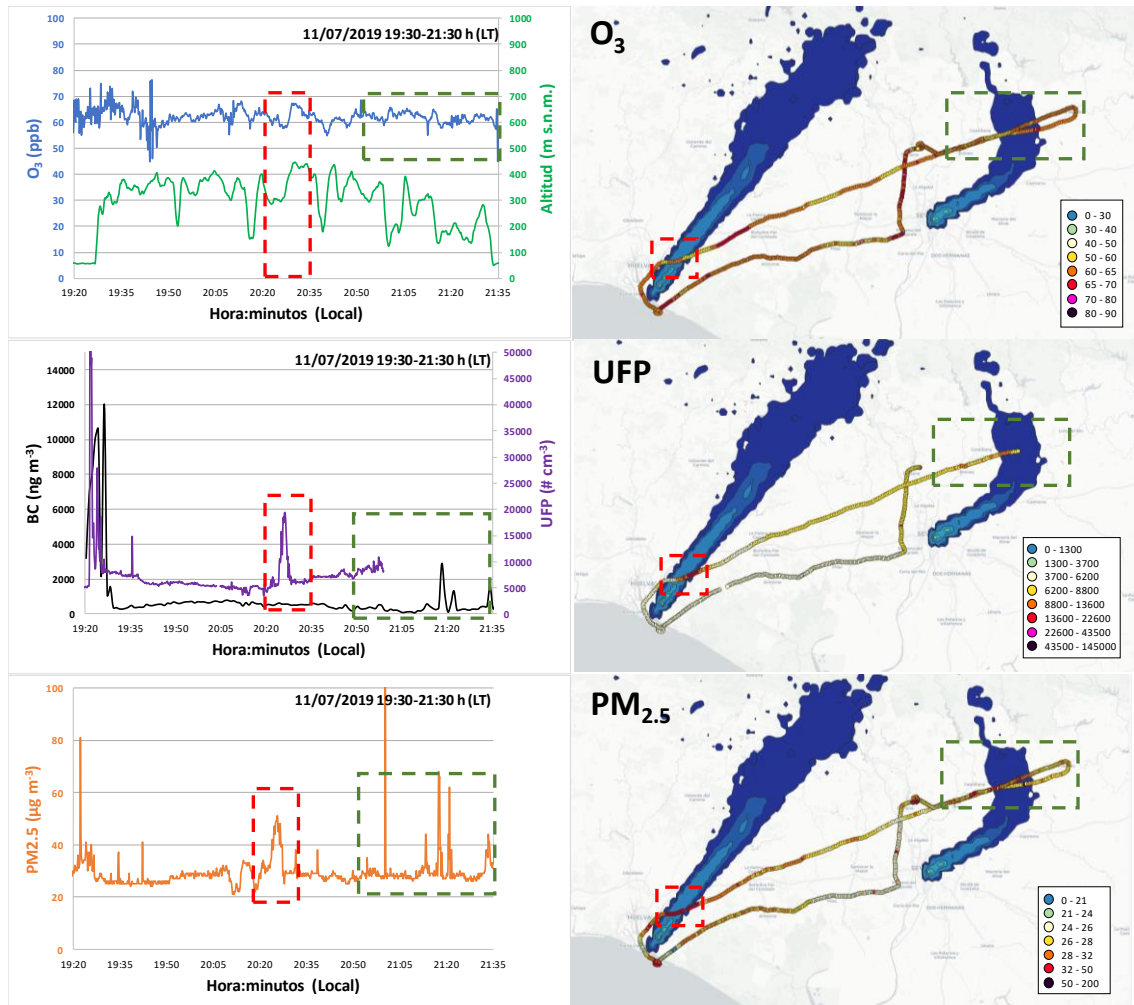


Figura III - 29. Medidas del vuelo de la tarde del día 11 de julio de 2019. Superior: Izquierda: concentración de O_3 (azul) y altura (verde) del vuelo con respecto hora local. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de O_3 y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Medio: Izquierda: concentración de BC (negro) y UFP (lila) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de BC y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT. Inferior: Izquierda: concentración de $PM_{2.5}$ (naranja) del mismo vuelo. Derecha: trayectoria de vuelo con concentraciones de $PM_{2.5}$ y penachos de Huelva y Sevilla modelizados con HYSPLIT.

Quema agrícola de biomasa en el Valle del Guadalquivir y polvo africano

Por otra parte, al llegar al extremo NE de vuelo se evidencian otra vez abundantes focos locales de quema de residuos (indeterminados) y biomasa agrícola (que en un caso se convirtió en incendio) (Figura III - 30). Estas emisiones tienen otra vez un marcado impacto en los niveles de BC (hasta $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$) y $PM_{2.5}$ (hasta $70 \mu\text{g m}^{-3}$), y probablemente de UFP (no se dispone de datos por fallo de la batería, pero los niveles seguían una trayectoria ascendente hasta el momento de la desconexión) (Figura III - 29). A destacar que durante este vuelo fue posible observar a distancia la capa de polvo africano que afectó muy ligeramente la zona de estudio (incrementó los niveles de fondo de 20 a $28 \mu\text{g m}^{-3}$ $PM_{2.5}$ (Figura III - 29 y Figura III - 30). Cabe recordar que este impacto es más marcado en PM_{10} que en $PM_{2.5}$.

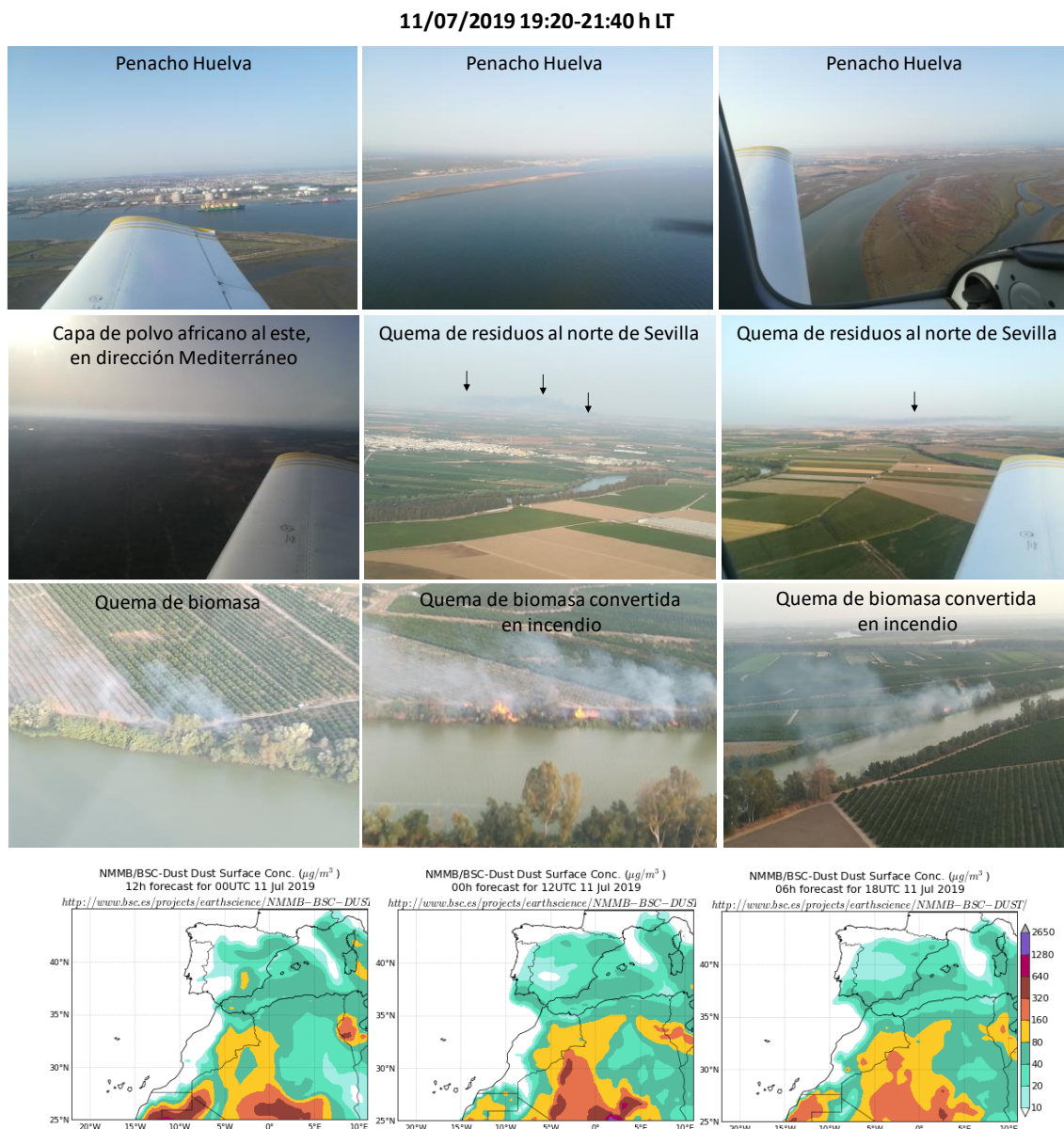


Figura III - 30. Fotografías de focos, estratos y penachos observados durante el vuelo de la tarde del día 11 de julio de 2019. Inferior: Mapas de polvo africano en superficie del modelo NMMB/BSC-Dust del Barcelona Supercomputing Centre, mostrando que la zona de estudio es afectada a mediodía y tarde de este día.

III.4. CONCLUSIONES DE LA CAMPAÑA GUADALQUIVIR JULIO 2019

III.4.1. Medidas niveles COVs

Como resumen de los resultados del muestreo y análisis de HVOCs y OCOVs del, 27 junio al 12 julio de 2019, resaltamos:

1. Los muy altos niveles de un gran número de HCOVs en los sectores de Huelva a Monturque (Huelva-Sevilla-Córdoba) comparados con los relativamente bajos de Castro del Río-Villanueva del Arzobispo (sector Jaén). En OCOVs esta diferenciación no es evidente para la gran mayoría, e incluso para algunos el sector Jaén presenta niveles más elevados.

Como resultado de la comparación de los resultados de este estudio con los obtenidos en una campaña de muestreo y análisis de COVs entre el 3 y 17 de julio de 2020 en un transecto Barcelona a la Plana de Vic (casi simultánea con el de Huelva-Jaén y realizado con los mismos tipos de dosímetros y analizados en el mismo laboratorio) y del análisis de clústeres resaltamos lo siguiente Tabla III - 8.

2. HCOVs:

2.1. La mayoría de los HCOVs están muy enriquecidos (factores de 24 a 10) en Huelva-Sevilla-Córdoba, pero sobre todo en Huelva (media de cinco localizaciones), con respecto a Vic-Barcelona, y relativamente mucho más bajos en Jaén (media de otras cinco): Tetradecano y bromoformo (triborometano), nonano, hexano, dodecano, undecano, 1-hepteno, limoneno (Huelva), 1-octeno, o-cimeno (Huelva); es decir muchos alcanos entre C6 y C14 de origen claramente antrópico, y probablemente petroquímico (no tenemos datos de C1 a C5 por no ser retenidos por los dosímetros pasivos), bromoformo de origen biogénico y probablemente proveniente de emisiones de marismas salobres (metano biogénico y Br del agua marina), alquenos C7 y C8 (también antrópicos y probablemente petroquímicos) y terpenoides biogénicos como limoneno y cimeno (dos trazadores de emisiones de COVs de naranjos, muy abundantes en Huelva y Sevilla y menos en Córdoba y Jaén). Diferentes aromáticos (propiltoluenos, etiltolueno, trimetilbencenos, indano, propilbenceno, procedentes de focos de combustión, gasolinas e industriales. Pero posiblemente de origen petroquímico), metilciclohexanos, alcanos C8 y C10, y metilciclotetrasiloxanos (siliconas industriales o de vertederos de residuos) están enriquecidos por factores de 9 a 5; y terpenos (pineno, camfeno), aromáticos (BETX, benzonitrilo y dimetil-estireno) y alcano C7 por factores de 4 a 2.

2.2. Además, un grupo de HCOVs están enriquecidos en Sevilla-Córdoba (componentes más urbanos que petroquímicos) respecto a Huelva: alqueno C7, alcano C10 y benzonitrilo y triclorobenceno (factores de 1.2 a 1.5).

3. OCOVs: La mayoría de OCOVs presentan concentraciones similares o inferiores a las de Vic-Barcelona, excepto para los siguientes compuestos:

3.1. Niveles marcadamente más altos que en Vic-Barcelona en ácido propanoico, cetonas (biogénicas sabinaketona y valerolactona), por factores de 9.5-5.5; butanal, hexanona, 2-butanona, benzoquinona, 2,3, pentadiona, pivaldehído (neopentanal), octanal, hexanal, endolim, glioxal, nopinona, glicolaldehído y acetona (1.7 a 1.2). Además, Huelva registra niveles más altos que Sevilla-Córdoba en las cetonas biogénicas y algunos aldehídos (octanal, pinonaldehído, heptanal y glicolaldehído) (entre 2.3-1.3 mayor).

3.2. Jaén mucho más bajo en todo excepto hexanona, metacroleína, acetaldehído, pivaldehído (neopentanal) y ácido pirúvico (4.5 a 1.2 veces más alto que en Vic-BCN), y a su vez más altos que en Huelva-Córdoba. Excepto el primero, el resto se generan a partir de reacciones secundarias de oxidación de compuestos biogénicos, y por tanto muestra una masa de aire envejecida que se transporta por todo el VdG hasta su extremo NE. No tenemos explicación para los niveles tan elevados de hexanona. Podría investigarse las orujeras que tratan residuos y aceites en el sector de Jaén, pero no tenemos indicios de esta relación.

Tabla III - 8. Identificación de COVs enriquecidos en la zona de estudio respecto a un transecto Barcelona a la Plana de Vic (casi simultánea con el de Huelva- Jaén y realizado con los mismos tipos de dosímetros y analizados en el mismo laboratorio), y en los diferentes sectores de la zona de estudio. Así como del análisis de clústeres. En paréntesis se indica el factor de enriquecimiento en cada caso.

<u>NIVELES SUPERIORES EN HUELVA-CÓRDOBA RESPECTO VIC-BARCELONA CLÚSTERES 1 Y 3</u>	
Alcanos:	C14 (24), C9-C6-C12-C11 (15-10), C8-C10 (9-5), C7 (4-2)
Alquenos:	C7-C8 (12-10)
Halogenados:	Bromoformo (23)
Terpenos:	Limoneno, o-cimeno (15-10), (pineno, camfeno) (9-5)
Aromáticos:	Propiltoluenos, etiltolueno, trimetilbencenos, indano, propilbenceno (9-5), <i>BETX</i> , <i>benzonitrilo</i> y <i>dimetil-estireno</i> (4-2)
Cicloalcanos:	Metilciclohexanos (9-5)
Siloxanos:	Metilciclotetrasiloxanos (9-5)
Ácidos carboxílicos:	Á. propanoico (9.5)
Cetonas biogénicas:	Sabinaketna y Valerolactona (5.5)
Cetonas:	Hexanona, 2-butanona, benzoquinona, 2,3, pentadiona, nopinona, acetona (2.2-1.7)
Aldehído-cetonas:	Endolim (1.7 a 1.2).
Aldehídos:	Butanal, pivaldehído-neopentanal, octanal, hexanal, glicolaldehído, glioxal (2.2-1.7)
<u>SUPERIORES EN HUELVA RESPECTO A SEVILLA-CÓRDOBA (H/S-C, 2.0-1.6), CLÚSTERES 3 Y 1</u>	
Alcanos:	C14-C11-C-9,
Halogenados:	Bromoformo.
Cicloalcanos:	Metilciclohexanos
Terpenos:	Limoneno, cimeno, pineno
Cetonasbiogénicas:	Sabinkenona y valerolactona
Aldehídos:	Octanal, pinonaldehído, heptanal y glicolaldehído (2.3-1.3)
<u>SUPERIORES EN SEVILLA-CÓRDOBA RESPECTO A HUELVA (1.2-1.5, S-C/H), CLÚSTERES 2 Y 1</u>	
Alquenos:	C7
Alcanos:	C10
Aromáticos:	Tolueno, etilbenceno, xileno (fact. 1.2 a 1.5 pero similar Vic-Barcelona)
Nitrogenados:	Benzonitrilo
Halogenados:	Triclorobenceno (factores de 1.2 a 1.5)
Cetonas:	Acetofenona (> 2 respecto Huelva, pero similar a Vic-Barcelona)
Éster:	Butilacetato ((> 2 respecto Huelva, pero similar a Vic-Barcelona)
<u>SUPERIORES EN JAÉN RESPECTO A HUELVA-CÓRDOBA Y VIC-BARCELONA, CLUSTER 0</u>	
Cetonas:	Hexanona, metacroleína (2)
Aldehídos:	Acetaldehído, pivaldehído (neopentanal) (2)
Á. carboxílico:	Á. pirúvico (2)

4. Los análisis de COVs y los potenciales máximos de formación de O₃ muestran que en Huelva-Córdoba los principales precursores de O₃ son los Hidrocarburos (82% de potencial máximo de formación, 73% alquenos e hidrocarburos aromáticos), seguidos de los aldehídos (10%), mientras que en el área Metropolitana de Barcelona los hidrocarburos dominan menos (59%, de ellos 46% aromáticos, y los alquenos solamente 9%), con una contribución muy

relevante de aldehídos (30%). La comparación con Majadahonda es más difícil porque allí medimos COVs con un PTRMS y no con dosímetros.

5. Los principales precursores de O₃ en Huelva-Córdoba son los alquenos (1-hepteno y 1-octeno, así como una relativa amplia variedad de aromáticos, y en menor proporción de alcanos. El hecho de que las concentraciones de éstos presentan un enriquecimiento por factores de 24 a 5 respecto a los niveles de Vic-Barcelona indican que su fuente principal es con mucha probabilidad la petroquímica. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque como fuentes principales de estos figuran algunos combustibles y procesos, la gran diferencia entre Vic-Barcelona y Huelva- Córdoba, apunta al origen petroquímico de los precursores COVs principales de O₃.

III.4.2. Medidas de O₃ y NO₂

1. Las medidas con dosímetros de niveles de O₃ y NO₂, combinadas con las medidas de las estaciones de CA durante el periodo 27 de junio a 12 de julio de 2019 muestran que las localizaciones de Fuentes de Andalucía, La Montiel y Castro del Río, situadas inmediatamente a sotavento de la ciudad de Sevilla a lo largo del eje del VdG, muestran los valores más altos de O₃ medidos con dosímetros (> 90 µg m⁻³) así como los valores de O_x (NO₂ + O₃) lo que muestra la necesidad de aumentar o reubicar la vigilancia de O₃ en la zona con la instalación de más estaciones de CA. Los mayores niveles de O₃ observados en las estaciones de CA se observan en algunas estaciones del litoral Mediterráneo y Sierra Morena (>100 µg m⁻³ en Bédar, Rodalquilar y Villaharta). En cuanto al VdG, se observa un aumento progresivo de los niveles de O₃ medidos en las estaciones de CA (con excepción de la Orden en Huelva y Bailén, en Jaén) a lo largo del Valle, con valores próximos a los 72 µg m⁻³ en Huelva y Sevilla, 83 µg m⁻³ en Córdoba, 91 µg m⁻³ en Jaén y 97 µg m⁻³ en Villanueva del Arzobispo. Estos valores medios están altamente afectados por la titración nocturna de O₃.
2. En cuanto a los niveles de NO₂, como es de esperar, los valores medidos en dosímetros tienden a ser bajos (< 9 µg m⁻³) ya que éstos se instalaron en localizaciones alejadas de posibles fuentes directas. Los niveles más altos medidos en estaciones de CA se dan en algunos puntos de La Línea, Málaga, Granada y Almería. En el VdG, se observan los mayores niveles de NO₂ en Sevilla, corroborando la ciudad como el principal foco de NO₂ (no la zona de Huelva) tal y como muestran las observaciones de NO₂ por satélite (ver siguiente punto).
3. La resolución significativamente mayor con TROPOMI satélite de la ESA que mide, entre otros, NO₂ con una resolución de 7,2 × 3,6 km, mucho más detallada que las medidas OMI-NASA (30 × 30 km), permite mostrar fuentes con mayor detalle, así como autopistas, rutas marítimas, entre otras, además de nuevas fuentes. Se observa como los mayores focos de emisión están situados en Tánger, Ceuta, Gibraltar y una amplia área en el Mediterráneo, cerca del Estrecho. En Andalucía, los niveles más elevados de NO₂ se registran en Granada, lo cual no es apreciable en el caso de las observaciones con OMI-NASA al quedar diluida por la baja resolución espacial de las medidas. Dentro del VdG, el área con mayores niveles de NO₂ es, como se aprecia también con OMI-NASA, en y alrededores de Sevilla. Resulta interesante también observar como a pocos kilómetros de la desembocadura del Guadalquivir existe una fuente significativa de NO₂ debida al intenso tráfico marítimo en la

zona (observable especialmente el día 11 de julio), la cual tiene probablemente un efecto en la dinámica de O₃ en el área de estudio por su situación, a barlovento del VdG.

III.4.3. Medidas intensivas en superficie y aerotransportadas del 9 al 11 de julio de 2019

1. La situación meteorológica a gran escala durante los tres días estuvo presidida en superficie por las altas presiones atlánticas que embeben la parte más occidental de la Península, quedando el área mediterránea y zona mesetaria en el dominio de la baja norteafricana y baja ibérica. En altura un embolsamiento de aire frío persiste sobre el mar al suroeste de las costas portuguesas. En general no existía un gradiente sinóptico muy intenso, apreciándose que en superficie en general rola de una componente NO, determinada por la posición del anticiclón atlántico, hacia un flujo de levante, a medida que el calentamiento peninsular va ondulando la circulación. Esta situación anticiclónica es ideal para el desarrollo de movimientos de masas de aire como brisas marinas a lo largo del VdG incluyendo recirculación de masas de aire y recarga de contaminantes.
2. En superficie se observa una circulación de componente N en el Atlántico a lo largo de toda la costa peninsular desde el 8 hasta el 11 de julio. Esta circulación se acopla a los fenómenos locales de brisa y entra por el VdG. Sin embargo, el 12 de julio esta circulación solo se observa en la mitad norte de la Península. En la mitad sur, la circulación es de componente SSO, por lo que la masa de aire que entra en el VdG es muy distinta a la de los días anteriores.
3. Los resultados del modelo CALIOPE muestran que, en la mitad sur peninsular, y sobre todo para las 12:00 h y 18:00 h existe una progresiva acumulación de O₃ desde el 8 al 11 de julio, que pierde en intensidad progresivamente a partir del 12 de julio. El modelo reproduce bien la evolución de los niveles de O₃ en el VdG, en donde se acumularon hasta el 11 de julio a mediodía, a partir de cuando comenzaron a disminuir en la mayoría de estaciones. El mismo modelo muestra aportes de O₃ desde la cornisa cantábrica y la costa atlántica portuguesa y que luego vira en dirección E y se canaliza en el VdG. Sin embargo, también se evidencia la formación regional de O₃ los días 8 a 11 de julio en el VdG, y centro y este peninsulares.
4. Las medidas de las estaciones de la red de CA de la Junta muestran claramente el incremento de los niveles de O₃ a lo largo de la semana del lunes 8 a jueves 11 de julio. Este comportamiento responde a un típico ciclo de acumulación en el que las concentraciones diarias de O₃ aumentan progresivamente debido a la recirculación de la misma masa aérea durante varios días sobre la región, en paralelo con el mantenimiento de la emisión de precursores a lo largo de la semana laboral (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). El cambio de las condiciones meteorológicas del 11 de julio por la tarde, rompió el ciclo de acumulación, lo que puede observarse en los niveles significativamente inferiores de O₃ observados en casi todas las estaciones a lo largo del VdG el 12 de julio. En el caso de que se hubieran mantenido las mismas condiciones meteorológicas y el ciclo de acumulación durante toda la semana, probablemente se habrían alcanzado concentraciones del orden de 160–170 µg m⁻³ en algunos puntos durante el día 12 de julio.
5. Los niveles de O₃ más altos alcanzados durante la semana de la campaña en la franja litoral Atlántica fueron, de norte a sur: casi 144–47 µg m⁻³ en La Orden y el Arenosillo, y 151 µg m⁻³ en Las Fuentezuelas, en el interior, el día 11 (17 h UTC). Las concentraciones máximas tendieron a aumentar del día 8 al 11 de julio (o al 10 en algunos casos) y las mínimas (durante la noche) tendieron a aumentar toda la semana en casi todas las localizaciones. Se observa

cierta tendencia a una mayor acumulación de O_3 a lo largo de la en las estaciones situadas más al oeste y a medida que se avanza hacia el este este efecto es menos marcado. Las concentraciones pico tendieron a ocurrir en algunos casos más tarde durante el día a medida que se avanza hacia el este, sugiriendo el efecto de transporte de la pluma de contaminación con precursores y O_3 de oeste a este.

Los vuelos instrumentados con un avión ultraligero (entre el 9 y 11 de julio de 2019, a las 8:00 h, 13:30 h y 19:30 h hora local) y los nueve ozono-sondeos (entre el 9 y 11 de julio de 2019, a las 8:00 h, 14:00 h y 19:00 h hora local) permitieron estudiar en detalle un episodio de acumulación de O_3 en el VdG. Así el fondo a 300 m s.n.m. entre las 8:00 y las 10:00 h (hora local) de los días 9 y 10 de julio era de 45 ppb, mientras que el día 11 alcanzó 65 ppb.

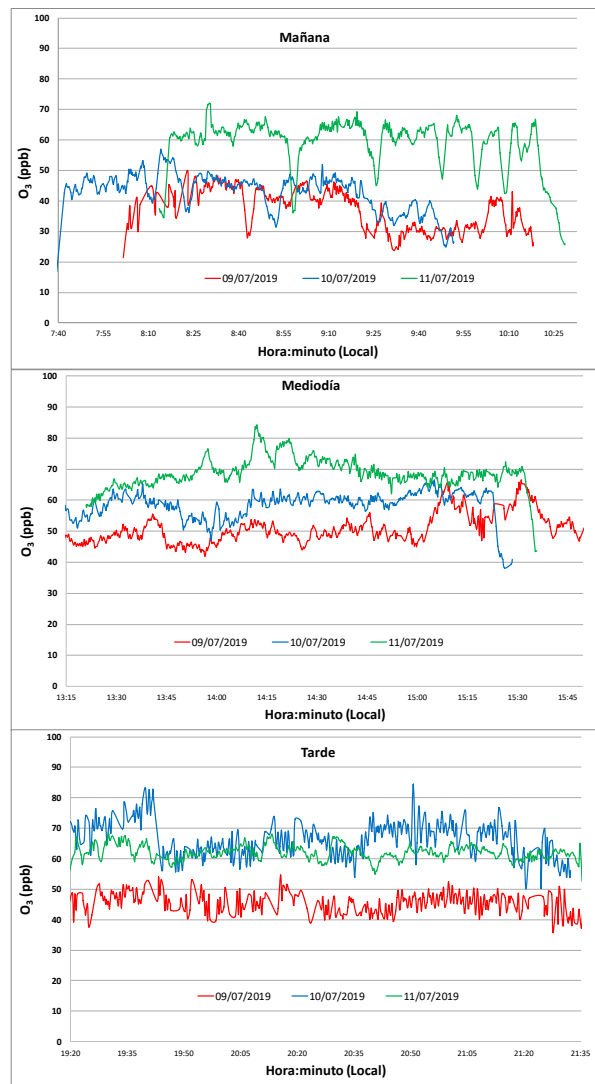


Figura III - 31. Niveles de O_3 registrados durante los vuelos instrumentados con un avión ultraligero (entre el 9 y 11 de julio de 2019, a las 8:00 h, 13:30 h y 19:30 h hora local) entre Huelva y Lora del Río.

6. A medio día este incremento fue más progresivo, con 48, 60 y 65 ppb para cada uno de los días. Por la tarde se rompe la tendencia, con 45, 70 y 62 ppb respectivamente. La bajada de O_3 del fondo del día 11 de julio por la tarde se debe al cambio de condiciones atmosféricas producido, que terminó con el periodo de acumulación. Así pues, este periodo de acumulación de O_3 , predominantemente generado local/regionalmente elevó el fondo del

- VdG hasta en 25 ppb por la tarde del día 10 y 20 ppb por la mañana y medio día del día 11 de julio de 2019.
7. Además de este marcado incremento del fondo regional de O₃ en el VdG, se ha podido caracterizar el impacto de las plumas de la planta petroquímica de Huelva, de la ciudad de Sevilla y de la emisión de precursores por quema de biomasa agrícola.
 - a. Quema de biomasa agrícola: El día 9 de julio de 2019 a mediodía entre Sevilla y Lora del Río, y regreso se registraron aumentos de 20 ppb sobre el fondo en una zona donde se produjo abundantes quemadas agrícolas la mañana del mismo día. Los altos niveles de PM2.5, BC y UFP registrados en paralelo con los incrementos de O₃ apoyan este origen. Por el contrario, las emisiones de quema de biomasa y la niebla de esta zona agrícola produjeron un marcado consumo de O₃ (-15 ppb) en los vuelos de las mañanas de los días 9 y 10 de julio de 2019.
 - b. Plumadas de la planta petroquímica y de la ciudad de Sevilla: Durante la mayoría de vuelos de mediodía y tarde al intersecar estos dos penachos se registraron incrementos marcados de UFP y PM2.5, y en algunos casos de BC para el de la refinería. Estos episodios coinciden con incrementos de 10 ppb O₃ sobre el fondo regional a 300 m s.n.m. los vuelos de mediodía y tarde del 9 de julio de 2019, 15 ppb sobre el penacho de Sevilla la tarde del 10 de julio de 2019, y 10 a 17 ppb a mediodía y tarde del día 11 de julio, llegando a alcanzar el máximo de 85 ppb con un fondo ya elevado de 68 ppb a medio día del mismo día.
 8. Así, el episodio de O₃ estudiado se produjo por un proceso de acumulación local/regional, principalmente por 2 días de transporte y formación de O₃ en el VdG mediante flujos de brisa marina, que causaron la inyección y recirculación de un estrato entre 400 y 1850 m s.n.m. con alto O₃ y flujo ENE, como indican los ozono-sondeos realizados en paralelo con los vuelos. La fumigación en superficie desde estos estratos de reserva, además del impacto de plumas transportadas a niveles más bajos fueron las causas de los episodios de contaminación estudiados. Sobre un fondo regional inicial de 45 ppb el día 9 de julio, las emisiones regionales/locales llegaron a producir un episodio de 85 ppb a mediodía del día 11 de julio de 2019.
 9. Los ozono-sondeos realizados a las 06:00 h UTC, 12 h UTC y 18 h UTC de cada uno de los tres días, han permitido caracterizar el episodio de acumulación por recirculación vertical de masas de aire dentro del VdG. Así se formó una 'barriga' de O₃ en la capa <1800 m s.n.m. fruto del transporte de masas de aire desde Huelva a Jaén, la inyección vertical en la cabecera del Valle y el transporte hacia el SO en altura, desde donde por crecimiento de la capa de mezcla fumiga la superficie en O₃. Independientemente de que el viento sinóptico en altura fue de componente SO, la capa de mezcla intersecada con la topografía creciente de la base del VdG hacia la parte alta del Valle cerró la circulación e hizo posible el transporte hacia el Atlántico de los estratos de reserva recirculados (con una velocidad del viento muy baja). Esta situación es la descrita también para los episodios de alto O₃ en la Cuenca de Madrid, generados por la recirculación de masas de aire producidas al generarse capas de mezcla de altura inferior a la Sierra del Guadarrama.
 10. Es importante resaltar que además de los impactos positivos y negativos sobre los niveles de O₃ observados para la quema de biomasa agrícola, se registraron impactos muy elevados en los niveles de BC, UFP y PM2.5, especialmente al NE de Sevilla, con extensas explotaciones agrarias, especialmente los días 9 y 11 de julio de 2019. La tarde del día 11 de julio de 2019

eran evidentes abundantes quemas agrícolas, pero también penachos negros derivados de quema de residuos (plásticos, neumáticos, etc.). Durante el vuelo pudimos observar que una quema agrícola se convirtió en incendio incontrolado. Creemos muy necesario actuar para evitar la quema de biomasa agrícola y de residuos.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

IV.1. PRECURSORES DE O₃ EN LA CAMPAÑA GUADALQUIVIR JULIO 2019

Del 27 de junio al 12 de julio de 2019 se han registrado niveles muy elevados de un gran número de HCOVs en los sectores de Huelva a Monturque (Huelva–Sevilla–Córdoba) comparados con los relativamente bajos de Castro del Río-Villanueva del Arzobispo (sector Jaén). En OCOVs esta diferenciación no es evidente para la gran mayoría, e incluso para algunos el sector Jaén presenta niveles más elevados.

Las medidas de COVs y los potenciales máximos de formación de O₃ muestran que en Huelva-Córdoba los principales precursores de O₃ son los Hidrocarburos (82% de potencial máximo de formación, 73% alquenos e hidrocarburos aromáticos), seguidos de los aldehídos (10%), mientras que en el área Metropolitana de Barcelona los hidrocarburos dominan menos (59%, de ellos 46% aromáticos, y los alquenos solamente 9%), con una contribución muy relevante de aldehídos (30%).

Los principales precursores de O₃ en Huelva-Córdoba son los alquenos (1-hepteno y 1-octeno, así como una relativa amplia variedad de aromáticos, y en menor proporción de alcanos. El hecho de que las concentraciones de éstos presenten un enriquecimiento por factores de 24 a 5 respecto a los niveles de Vic-Barcelona indica que su fuente principal es con mucha probabilidad la petroquímica. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque como fuentes principales de estos figuran algunos combustibles y procesos, la gran diferencia entre Vic-Barcelona y Huelva-Córdoba, apunta al origen petroquímico de los precursores COVs principales de O₃.

Las medidas con dosímetros de niveles de O₃ y NO₂, combinadas con las medidas de las estaciones de CA durante el periodo 27 de junio a 12 de julio de 2019 muestran que las localizaciones de Fuentes de Andalucía, La Montiel y Castro del Río, situadas inmediatamente a sotavento de la ciudad de Sevilla a lo largo del eje del VdG, muestran los valores más altos de O₃ medidos con dosímetros (> 90 µg m⁻³) así como los valores de O_x (NO₂ + O₃) lo que muestra la necesidad de aumentar o reubicar la vigilancia de O₃ en la zona con la instalación de más estaciones de CA. En el VdG, se observa un aumento progresivo de los niveles de O₃ medidos en las estaciones de CA (con excepción de la Orden en Huelva y Bailén, en Jaén) a lo largo del Valle, con valores próximos a los 72 µg m⁻³ en Huelva y Sevilla, 83 µg m⁻³ en Córdoba, 91 µg m⁻³ en Jaén y 97 µg m⁻³ en Villanueva del Arzobispo. Estos valores medios están altamente afectados por la titración nocturna de O₃ además de la formación y transporte diurno.

En el VdG, se observan los mayores niveles de NO₂ en Sevilla, corroborando la ciudad como el principal foco de NO₂ (no la zona de Huelva) tal y como muestran las observaciones de NO₂ por satélite. Las medidas del TROPOMI de la ESA y OMI-NASA muestran también mayores niveles de NO₂ en y alrededores de Sevilla. Así mismo resulta interesante también observar como a pocos kilómetros de la desembocadura del Guadalquivir existe una fuente significativa de NO₂ debida al intenso tráfico marítimo en la zona (observable especialmente el día 11 de julio), la cual tiene probablemente un efecto en la dinámica de O₃ en el área de estudio por su situación, a barlovento del VdG.

IV.2. MEDIDAS INTENSIVAS DEL 9 AL 11 DE JULIO 2019

Las medidas de las estaciones de la red de CA de la Junta muestran claramente el incremento de los niveles de O₃ a lo largo de la semana del lunes 8 a jueves 11 de julio de 2019. Este comportamiento responde a un típico ciclo de acumulación en el que las concentraciones diarias de O₃ aumentan progresivamente debido a la recirculación de la misma masa aérea durante varios días sobre la región, en paralelo con el mantenimiento de la emisión de precursores a lo largo de la semana laboral (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). El cambio de las condiciones meteorológicas del 11 de julio de 2019 por la tarde, rompió el ciclo de acumulación, lo que puede observarse en los niveles significativamente inferiores de O₃ observados en casi todas las estaciones a lo largo del VdG el día 12 de julio. En el caso de que se hubieran mantenido las mismas condiciones meteorológicas y el ciclo de acumulación durante toda la semana, probablemente se habrían alcanzado concentraciones del orden de 160–170 µg m⁻³ en algunos puntos durante el día 12 de julio de 2019.

Los vuelos instrumentados con un avión ultraligero (entre el 9 y 11 de julio de 2019, a las 8:00 h, 13:30 h y 19:30 h hora local) y los nueve ozono-sondeos (entre el 9 y 11 de julio de 2019, a las 8:00 h, 14:00 h y 19:00 h hora local) permitieron estudiar en detalle un episodio de acumulación de O₃ en el VdG. Así el fondo a 300 m s.n.m. entre las 8:00 y las 10:00 h (hora local) de los días 9 y 10 de julio de 2019 era de 45 ppb, mientras que el día 11 alcanzó 65 ppb. A medio día este incremento fue más progresivo, con 48, 60 y 65 ppb para cada uno de los días. Por la tarde se rompe la tendencia, con 45, 70 y 62 ppb respectivamente. La bajada de O₃ del fondo del día 11 de julio por la tarde se debe al cambio de condiciones atmosféricas producido, que terminó con el periodo de acumulación. Así pues, este periodo de acumulación de O₃, predominantemente generado local/regionalmente elevó el fondo del VdG hasta en 25 ppb por la tarde del día 10 y 20 ppb por la mañana y medio día del día 11 de julio de 2019.

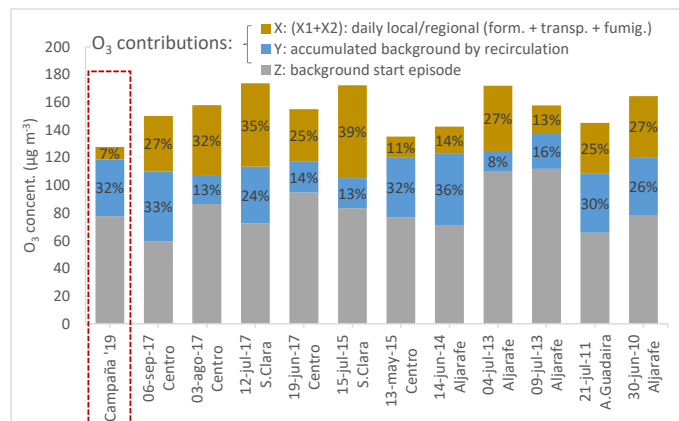
Además de este marcado incremento del fondo regional de O₃ en el VdG, se ha podido caracterizar el impacto de las plumas de la planta petroquímica de Huelva, de la ciudad de Sevilla y de la emisión de precursores por quema de biomasa agrícola.

- a. Quema de biomasa agrícola: El día 9 de julio de 2019 a mediodía entre Sevilla y Lora del Río, y regreso se registraron aumentos de 20 ppb sobre el fondo en una zona donde se produjeron abundantes quemaduras agrícolas la mañana del mismo día. Los altos niveles de PM_{2.5}, BC y UFP registrados en paralelo con los incrementos de O₃ apoyan este origen. Por el contrario, las emisiones de quema de biomasa y la niebla de esta zona agrícola produjeron un marcado consumo de O₃ (-15 ppb) en los vuelos matutinos de los días 9 y 10 de julio de 2019.
- b. Plumadas de la planta petroquímica y de la ciudad de Sevilla: Durante la mayoría de vuelos de mediodía y tarde al intersecar estos dos penachos se registraron incrementos marcados de UFP y PM_{2.5}, y en algunos casos de BC para el de la refinera. Estos episodios coinciden con incrementos de 10 ppb O₃ sobre el fondo regional a 300 m s.n.m. los vuelos de mediodía y tarde del 9 de julio de 2019, 15 ppb sobre el penacho de Sevilla la tarde del 10 de julio de 2019, y 10 a 17 ppb a mediodía y tarde del día 11 de julio, llegándose a alcanzar el máximo de 85 ppb con un fondo ya elevado de 68 ppb a medio día del mismo día.

Así, el episodio de O₃ estudiado se produjo por un proceso de acumulación local/regional, principalmente por 2 días de transporte y formación de O₃ en el VdG mediante flujos de brisa marina, que causaron la inyección y recirculación de un estrato entre 400 y 1850 m s.n.m. con alto O₃ y flujo ENE, como indican los ozono-sondeos realizados en paralelo con los vuelos. La fumigación en superficie desde estos estratos de reserva, además del impacto de plumas transportadas a niveles más bajos fueron las causas de los episodios de contaminación estudiados. Sobre un fondo regional inicial de 45 ppb el día 9 de julio, las emisiones regionales/locales llegaron a producir un episodio de 85 ppb a mediodía del día 11 de julio de 2019.

Los ozono-sondeos realizados a las 06:00 h UTC, 12 h UTC y 18 h UTC de cada uno de los tres días, han permitido han permitido caracterizar el episodio de acumulación por recirculación vertical de masas de aire dentro del VdG. Así se ha formado una ‘barriga’ de O₃ en la capa < 1800 m s.n.m. fruto del transporte de masas de aire desde Huelva a Jaén, la inyección vertical en la cabecera del Valle y el transporte hacia el SO en altura, desde donde por crecimiento de la capa de mezcla fumiga la superficie en O₃. Independientemente de que el viento sinóptico en altura es de componente SO, la capa de mezcla intersecada con la topografía creciente de la base del VdG hacia la parte alta del Valle cierra la circulación y hace posible el transporte hacia el Atlántico de los estratos de reserva recirculados (con una velocidad del viento muy baja). Esta situación es la descrita también para los episodios de alto O₃ en la Cuenca de Madrid, generados por la recirculación de masas de aire producidas al generarse capas de mezcla de altura inferior a la Sierra del Guadarrama.

La gráfica inferior (izquierda) muestra la procedencia de las contribuciones de O₃ a los niveles máximos registrados en Aljarafe (Sevilla) el día 11 de julio de la campaña (mayores niveles), así como en 11 episodios que han dado a lugar a superaciones del umbral de información de O₃ en Sevilla entre 2010 y 2018. Para ello se ha utilizado la metodología expuesta en el apartado de series temporales, basada en medidas de estaciones de calidad del aire. La componente ‘Z’ representa la contribución de los niveles de fondo en la entrada del VdG en el inicio del episodio, la componente ‘Y’ representa la parte de O₃ acumulada como fondo regional en el interior del VdG a lo largo del episodio causado por recirculación de masas de aire de los días anteriores y la componente ‘X’ (‘X₁’ + ‘X₂’) representa la contribución de O₃ aportado local/regionalmente el mismo día.



Es importante resaltar que además de los impactos positivos y negativos sobre los niveles de O₃ observados para la quema de biomasa agrícola, se registraron impactos muy elevados en los

niveles de BC, UFP y PM_{2.5}, especialmente al NE de Sevilla, con extensas explotaciones agrarias, especialmente los días 9 y 11 de julio de 2019. La tarde del día 11 de julio de 2019 eran evidentes abundantes quemadas agrícolas, pero también penachos negros derivados de quema de residuos (plásticos, neumáticos, etc.). Durante el vuelo pudimos observar que una quema agrícola se convirtió en incendio incontrolado. Creemos muy necesario actuar para evitar la quema de biomasa agrícola y de residuos.

IV.3. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES 2005-2018 EN EL VALLE DEL GUADALQUIVIR

Los niveles de NO y NO₂ más altos se registran en las estaciones de tráfico y de fondo urbano del área de Sevilla. Los niveles de NO₂ troposférico observados por OMI-NASA para 2005-2018 de la zona a nivel regional (resolución de 30 × 30 km) representan los más altos de toda Andalucía. El penacho de contaminación de Sevilla se transporta diurnamente a lo largo del eje del VdG en dirección noreste con incrementos de intensidad relativos en Écija, Córdoba y Jaén. Los niveles en la zona urbana e industrial de Huelva son muy inferiores a los de Sevilla. Ello demuestra, tal como apuntaba Diéguez et al., (2009), que los altos niveles de O₃ que se registran alrededor de Sevilla se deben a la interacción entre los altos niveles de NO₂ de la zona con los altos niveles de COVs antropogénicos derivados de las emisiones de la refinería de Nuevo Puerto y otros posibles focos antrópicos y biogénicos.

Las estaciones del VdG registran altos percentiles 93,2 de la concentración 8h móvil de O₃ (120–128 µg O₃ m⁻³) con un ligero incremento hacia Jaén (Mazagón, El Arenosillo y Matalascañas alrededor de los 125 µg O₃ m⁻³; Aljarafe, Centro, Bermejales, Santa Clara y Alcalá de Guadaíra; 120–125 µg m⁻³; Asomadilla 128 µg z m⁻³, Las Fuentezuelas y Ronda del Valle 128 y 125 µg m⁻³; y Villanueva del Arzobispo 124 µg O₃ m⁻³ son las estaciones que registran los valores más altos de O₃ en la VdG). Casi la totalidad de las estaciones registran sistemáticamente medias 8h diarias por encima del valor objetivo (VO) de O₃ de protección a la población, destacando con un promedio de más de 50 días al año de superación las estaciones de Las Fuentezuelas (Jaén) y Asomadilla (Córdoba) situadas en el VdG y Bédar, Campillos, Villaharta y Víznar.

En cuanto a los valores extremos registrados (considerados aquí como el percentil 99, lo que representa el 1% de los máximos promedios 8h diarios registrados), destacan las estaciones Sevillanas (Aljarafe, Centro, Santa Clara, Bermejales, Dos Hermanas y Alcalá de Guadaíra), que, aunque no están entre las estaciones con mayores promedios de O₃ (debido a la titración nocturna), registran con relativa frecuencia niveles diurnos más elevados que el resto de emplazamientos. De hecho, son las únicas, junto con Mazagón que registran superaciones (1–3 al año) del Umbral de Información (180 µg m⁻³ para el promedio horario).

En la mayoría de estaciones se observa un aumento de los niveles nocturnos de O₃ durante los fines de semana, probablemente debido a una menor intensidad de titración de O₃ asociada a un menor tráfico. Respecto a los niveles diurnos, durante el fin de semana se observa un ligero descenso de los niveles de O₃ en casi todas las estaciones (excepto en La Línea), lo que sugiere que una aportación significativa de O₃ en las mismas, proviene de transporte local-regional, de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábado y domingo. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de O₃, en donde

los niveles de este contaminante transportado desde áreas externas son más elevados por una menor titración del mismo en el fin de semana debido a los menores niveles de NO.

En el litoral Atlántico, las estaciones de CA muestran ciclos diarios de O_x (O₃ + NO₂) en los que los niveles máximos (48–55 ppb) se registran a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y se mantienen prácticamente constantes hasta las 18h UTC (probablemente debido al aporte de O₃ de masas de aire oceánicas). En las estaciones de la zona de Sevilla, los máximos (60–65 ppb) se registran también a las 12h UTC (por fumigación de capas superiores y formación local) y descienden progresivamente hasta las 18h UTC para posteriormente descender de forma brusca, probablemente por titración. Al este de Sevilla, en Córdoba (Asomadilla), y en menor medida en Jaén (Fuentezuelas), Bailén y Villanueva del Arzobispo, se observan máximos relativos de O_x a las 12h UTC con posteriores aumentos hasta llegar a los valores máximos (60–66 ppb) a las 17h UTC (por transporte de masas de aire desde el suroeste). En las otras localizaciones se observan perfiles distintos que en el VdG, donde las estaciones situadas en la vertiente sur de Sierra Morena (de oeste a este: Cerro, Sierra Norte y Villaharta) muestran ciclos similares, con aumentos progresivos desde las 12h UTC hasta las 17–18h UTC, probablemente influenciadas por las dinámicas de brisas marina del VdG y de montaña, además de mostrar niveles máximos más elevados cuanto más al este (52, 59 y 61 ppb, respectivamente). La estación de Víznar (tipo RFREM), representativa de los niveles de fondo regional en altura, muestra los niveles máximos de O_x (63 ppb) a las 12h UTC. Así pues, los máximos relativos o absolutos registrados en todas las estaciones a las 12h UTC, son causados probablemente por la fumigación vertical y formación local de O₃. En las estaciones en el interior del VdG, se observa un aumento de los niveles de O_x posterior a las 12h UTC, debido a transporte de masas de aire con altos niveles de O₃, especialmente por la circulación de brisas marinas.

En las zonas costeras andaluzas fuera del VdG los niveles máximos 8h diarios medios se registran en mayo, mientras que éstos se registran en julio en las del interior del VdG. Esta diferenciación se debe al mayor desarrollo estival (julio) de la capa de mezcla en zonas interiores del VdG (mayor fumigación de capas altas con altos niveles de O₃) y a la mayor intensidad de circulación de brisas marinas (que favorece el transporte de precursores hacia el interior). En la costa la propia brisa favorece el adelgazamiento de la capa de mezcla y disminuye a su vez la fumigación, así como la entrada de masas de aire marino con menos precursores y O₃. En Huelva la situación es intermedia, con máximos en mayo y en julio.

En cuanto a los niveles máximos 8h diarios medios por día de la semana, durante los meses fríos, se observa el típico efecto fin de semana de O₃ en estaciones influenciadas por el tráfico urbano (la menor emisión de NO durante sábado y domingo, provoca un aumento de los niveles de O₃). Sin embargo, en estas mismas estaciones, se observa un comportamiento inverso en los meses más cálidos, donde durante los fines de semana las concentraciones de O₃ descienden, indicación clara de la importancia de la formación y transporte local/regional. En algunos casos, durante los lunes también se registran concentraciones mínimas debido al aporte de O₃ generado a nivel regional, donde la reducción de O₃ producida debido a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se observa con un día de desfase respecto al domingo. Se observan también niveles más altos en algunas estaciones durante los martes, que podrían responder al desfase de un día desde el arranque de focos emisores como industrias los

lunes, en aquellas estaciones donde los niveles de O₃ tienen aportación significativa de generación y transporte regional/local.

En lo concerniente a las tendencias interanuales 2005-2018, en primavera y verano se observa un descenso generalizado de los niveles promedio de NO y NO₂ (-4,2% año⁻¹ y -3,1% año⁻¹, respectivamente, y -4,3% NO₂ año⁻¹ para los captadores de difusión pasiva de junio-agosto). Los descensos en niveles de fondo de NO₂ se observan en captadores situados mayormente en localizaciones del oeste de Huelva, del interior de Cádiz, Málaga y Almería, y de Sevilla.

En 2005-2018 el área (con mayores niveles de NO₂) de Sevilla registra un descenso con significancia estadística de los niveles de OMI-NO₂ de primavera y verano (-1,7% año⁻¹). También es importante resaltar que el descenso en la zona sevillana es más acentuado que en la cordobesa, de tal manera que la diferencia de los niveles entre ellas se ha reducido un 50% entre 2005 y 2018.

En el área de Sevilla y el VdG, el descenso de NO₂ es claramente más acusado desde 2008 en las estaciones de fondo urbano y suburbano que para la columna NO₂-OMI de fondo troposférico, el cual incluso incrementa ligera pero claramente desde 2011. Estas tendencias diferentes han causado que el gap entre NO₂-OMI y NO₂ de superficie haya incrementado marcadamente en los últimos años. Tanto el menor descenso de NO₂-OMI de fondo troposférico, respecto al NO₂ de las estaciones de CA, así como el ligero aumento generalizado desde 2011 en el NO₂-OMI troposférico puede deberse al incremento de emisiones ajenas a las urbanas e industriales, tales como el incremento de tráfico rodado extraurbano o la quema de biomasa doméstica y agrícola o bien a que la crisis económica con inicio en 2008 tuvo un efecto más acusado en el sector del transporte particular que en la industria

Con respecto a los niveles promedio de O₃ en primavera y verano, trece estaciones mayoritariamente urbanas/suburbanas registran disminuciones estadísticamente significativas (-0,9% O₃ año⁻¹) y ocho, principalmente urbanas, registran aumentos (+0,9% O₃ año⁻¹). Estas últimas registran también descensos en los niveles de NO, y por ello el incremento de O₃ es probablemente consecuencia de una menor destrucción de O₃ por titración con NO, como ocurre en otras ciudades de España y Europa. A nivel de fondo, de las 3 estaciones RFREM, sólo Sierra Norte (situada en Sierra Morena) registra una tendencia a la reducción de las concentraciones de O₃. De los noventa y tres captadores de difusión destacan descensos en tres captadores de Huelva para mayo. Sin embargo, los niveles promedio de verano muestran aumentos estadísticamente significativos (+2,9% O₃ año⁻¹) en 6 captadores difusivos a lo largo del VdG y Sierra Morena.

La intensidad de los episodios tiende a disminuir en áreas urbanas y permanece estable en el fondo regional. Así, los niveles extremos de O₃, cuantificados mediante el percentil 93,2 de las máximas diarias 8h, muestran un descenso generalizado en 15 estaciones mayoritariamente urbanas/suburbanas con significación estadística (media -0,8% año⁻¹). Los niveles de fondo del percentil 93,2 (medidos en las 3 estaciones RFREM) no muestran ninguna tendencia.

Las superaciones del umbral de información ($180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ horario) son relativamente escasas en Andalucía, si se comparan con Cataluña o Madrid, y muestran una tendencia inter-anual irregular y altamente influenciada por las olas de calor, pero con clara tendencia a la disminución durante 2005-2018 ($-6,9\% \text{ año}^{-1}$, $-6,0\% \text{ año}^{-1}$ si consideramos un umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ horario para obtener mejor estadística en el análisis de tendencia). Estas superaciones son más frecuentes en Julio en el VdG y repartidas entre abril y septiembre en el resto de Andalucía. Esta diferenciación del VdG con máximos episódicos en julio se debe a las mismas causas aducidas anteriormente para interpretar el máximo de julio en los niveles de O_3 en el Valle: mayor frecuencia e intensidad de brisas marinas, y mayor fumigación desde capas altas debido a un mayor espesor de la capa de mezcla.

Las superaciones de los umbrales de 150 y $180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ O_3 en gran parte de las estaciones del VdG, y en especial en las de Sevilla, se caracterizan por mostrar un perfil semanal en forma de 'u' invertida, con mínimos en los lunes y domingos y máximos los miércoles–jueves. Así pues, las superaciones en estas estaciones parecen estar gobernadas por O_3 transportado a nivel regional, donde la reducción de O_3 producido debida a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase. Ello indica que, las causas del episodio tienen principalmente origen local/regional. Vízcar, Asomadilla, Matalascañas, Mazagón y Campillos presentan claros mínimos en domingo, apuntando también a un origen local/regional como causa de las mismas.

Esta alta contribución local/regional se deduce también del registro horario de las superaciones de dichos umbrales. Así, las estaciones de Sevilla y las situadas dentro de un radio de 20 km de la ciudad registran los picos de superaciones de 13h (al suroeste de Sevilla), 14h (en Sevilla) y 15h UTC (al este y noreste). Esta progresión horaria hacia el noreste es debida al efecto del transporte de la pluma de Huelva. Sin embargo, la fumigación por crecimiento de la capa de mezcla y formación local acentúan también los máximos de O_3 registrados ya hacia las 13 h UTC al oeste de Sevilla. Las estaciones en el interior del valle (Asomadilla, Bailén, Fuentezuelas y Villanueva del Arzobispo) muestran perfiles con máximos prolongados entre 12h y 17 h, debidos a fumigación al principio y transporte del VdG posteriormente. Las estaciones de Villaharta y Sierra Norte, ambas situadas en la vertiente sur de sierra Morena, muestran los máximos horarios a las 17h (UTC), probablemente coincidiendo con la llegada de las brisas del VdG.

Las contribuciones locales/regionales de O_3 generado/transportado y fumigado de estratos de reserva durante el mismo día de episodio (considerado como día de superación del VO o día de superación del umbral de $150 \mu\text{g m}^{-3}$), aumentan respecto a los niveles totales de O_3 a lo largo del VdG. Estas contribuciones oscilan entre el 6–9% ($8\text{--}12 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el 14–24% ($20\text{--}34 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) en las estaciones situadas en el litoral y el 13–19% ($17\text{--}23 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y el 18–28% ($25\text{--}40 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) respectivamente, de la máxima diaria 8h en las estaciones situadas en el interior del VdG, en el periodo 2005-2018.

Utilizando una metodología específicamente desarrollada para este estudio, se han calculado los márgenes máximos de mejora a escala local/regional que se pueden esperar en base a los datos de 11 episodios agudos con superación del UI en alguna estación de CA de la ciudad de Sevilla (últimos 9 años) en donde creemos ha habido acumulación local/regional en el VdG por

recirculación y fumigación. Ello representa al menos un 58% (11) de los episodios con superación del UI (19) durante el periodo, en el resto de episodios, en 5 no se aprecia recirculación/acumulación y en 3 no existe suficiente disponibilidad de datos en la estación de Doñana para determinar la existencia de acumulación/recirculación. Los resultados muestran que, en los 11 episodios descritos, la aportación de fondo antes del inicio de los episodios alcanza una concentración media del 53% (40–71%) de la máxima diaria 8h (media de $157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para los 11 episodios, y por tanto $83 \mu\text{g m}^{-3}$ ($60\text{--}112 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente, para los citados porcentajes. Por otro lado, la contribución de O_3 local regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire alcanza una concentración media del 22% (8–36%) de la máxima diaria 8h, lo que representan $34 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ($15\text{--}51 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente, para los citados porcentajes del valor medio de las máximas 8h ($157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). La contribución diaria local/regional alcanza de media un 25% (11–39%), $40 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ($20\text{--}67 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente. Así pues, la contribución local /regional total durante los 11 episodios alcanza como media 47% ($74 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) del valor medio de las máximas 8h ($157 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), que representa el margen máximo de mejora en el caso de tener la capacidad de predecir las condiciones meteorológicas que provocan procesos de recirculación de masas de aire en el VdG, y al aplicar medidas de reducción de emisión de precursores de O_3 el día de antes del inicio del episodio y hasta el final del mismo.

Actualización (2022):

Los resultados obtenidos en el estudio de las series temporales 2005-2018, han sido revisados científicamente mediante la publicación de los mismos en una revista científica con evaluación por pares (Massagué et al., 2021).

Los resultados obtenidos en la campaña intensiva de mediciones 2019 han sido revisados científicamente mediante la publicación de los mismos en una revista científica con evaluación por pares (In 't Veld et al., 2021).

V. BIBLIOGRAFÍA

Adame, J., Lozano, A., Bolívar, J., de la Morena, B.A. Contreras, J., Godoy, F.: Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere* 70 2008 841–849, 2008.

Adame, J., Carnero, J., Bolívar, J., de la Morena, B.A.: Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environ Sci Pollut Res* 2010 17:355–368, 2009.

AEMET: Vigilancia nacional del medio ambiente atmosférico, AEMET. http://www.aemet.es/es/idi/medio_ambiente/vigilancia, último acceso: 5 febrero de 2020, 2018a.

AEMET: Sede electrónica Agencia Estatal de Meteorología. Petición de datos meteorológicos. <https://sede.aemet.gob.es/>, último acceso: 5 febrero de 2020, 2018b.

Agência Portuguesa do Ambiente: Qualar, Informação sobre qualidade do ar.. <https://qualar.apambiente.pt/>, último acceso: 5 febrero de 2020, 2019.

Almatarneh, M. H., Elayan, I. A., Altarawneh, M. and Hollett, J. W.: Hydration and Secondary Ozonide of the Criegee Intermediate of Sabinene, *ACS Omega*, 2417-2427, 2018.

Alwedian, F.: A new look at the β -pinene–ozone reaction using the atmospheric pressure reactor, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Supplement 1, S665-S670, 2017.

Andreae, M. O., Talbot, R. W. and Li, S.: Atmospheric Measurements of Pyruvic and Formic Acid, *Journal of Geophysical Research*, Volume 92, no. D6, 6635-6641, 1987.

ATSDR: Public health statement 2-hexanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=736&tid=134>, último acceso: 16 de enero de 2020, 1992

ATSDR: Public health statement acetone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp21-c5.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 1994

ATSDR: Toxicological profile for 2-butanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp29.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2019

Baratella, V., Volpe, D., Marucchini, C., Pucci, C.: Early attempts to detect VOCs emission from *Olea europaea* L. in different phenological growth stages Early attempts to detect VOCs emission from *Olea europaea* L. (Laurales : Oleaceae) in different phenological growth stages. *Integrated Protection of Fruit Crops Subgroups “Pome fruit arthropods” and “Stone fruits” IOBC/wprs Bulletin Vol. 74, 2012 pp. 233-240, 2015.*

Barbella, R., Ciajolo, A., D'Anna, A. and Bertoli, C.: Effect of fuel aromaticity on diesel emissions, *Combustion and Flame*, Elsevier, Volume 77, Issues 3–4, 267-277, 1989.

Bergin, M.S, Russell, A.G., Milford, J.B.: Effects of Chemical Mechanism Uncertainties on the Reactivity Quantification of Volatile Organic Compounds Using a Three-Dimensional Air Quality

Model. Environmental Science & Technology 1998, 32 (5), 694-703.
<https://doi.org/10.1021/es9704489>, 1998.

Bingham, E. and Cohrssen, B.: Patty's Toxicology, John Wiley & Sons, 201, 2012.

Calogiroi, A., Duane, M., Kotzias, D., Lahaniati, M. and Larsen, B. R.: Polyphenylenesulfide, NOXON[®], an ozone scavenger for the analysis of oxygenated terpenes in air, Atmos. Environ., Volume 31, 17, 2741-2751, 1997.

Carlaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair - an R package for air quality data analysis, Environmental Modelling & Software, Volume 27-28, 52-61, 2012.

Carter, W.P.L.: Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Assessment, vol. 1, no. June 2000, p. 329, 1999.

Carter, W.P.L.: Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, Calif. Air Resour. Board Contract, no. 2000, pp. 07-339, 2009.

Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, Atmos. Environ., vol. 44, no. 40, pp. 5324-5335, 2010.

CE: Directiva 2008/50/EC of 21 May 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa,. Off. J. Eur. Union 11.6.2008, L152/1. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, último acceso: 5 febrero de 2020, 2008.

Courtier, P. and Geleyn, J.F.: A global numerical weather prediction model with variable resolution: application to the shallow water equations. Q J R Meteorol Soc 114:1321-1346. <http://www.meteociel.fr/modeles/arpege.php?map310>, último acceso: 5 febrero de 2020, 1988.

DAWE, National Pollutant Inventory: n-Hexane, Australian Government. [DAWE http://www.npi.gov.au/resource/n-hexane-sources-emissions](http://www.npi.gov.au/resource/n-hexane-sources-emissions), último acceso: 16 de enero de 2020, 2020.

DEFRA: Department for Environment Food & Rural Affaris, Conversion Factors Between ppb and $\mu\text{g m}^{-3}$ and ppm and mg m^{-3} , available at: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat06/0502160851_Conversion_Factors_Between_ppb_and.pdf (last access: 11 February 2018), 2014.

Dieguez 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.

Dieguez 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.

Dpt. Of Health: Cyclic volatile methyl siloxanes - Environment tier II assessment, Australian Government. <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/imap-assessments/imap-assessments/tier-ii-environment-assessments/cvms>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2018.

Draxler, R. R., Hess, G.D.: Description of the HYSPLIT_4 modeling system, *NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224*, 24 pp., <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, último acceso: 5 febrero de 2020, 1997.

EEA: Air quality in Europe–2018 report, EEA Report, No 12/2018 (ISSN 1977-8449), 88 pp., 2018.

EEA: Air quality in Europe–2019 report, EEA Report, No 10/2019 (ISSN 1977-8449), 104 pp., 2019.

EMEP-CCC: Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012, EMEPCCC-Report 2016/1 102 pp., 2016.

EPA, Acute Exposure guideline levels for selected airborne chemicals, The national academies press, Volume 16, 124, 2014.

Escudero, M., Segers, A., Kranenburg, R., Querol, X., Alastuey, A., Borge, R., de la Paz, D., Gangoiti, G., Schaap, M.: Analysis of summer O₃ in the Madrid air basin with the LOTOS-EUROS chemical transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(22), 14211–14232. <https://doi.org/10.5194/acp-19-14211-2019>, 2019.

EWG's Tap Water Database, p-isopropyltoluene. <https://www.ewg.org/tapwater/contaminant.php?contamcode=2030>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2019

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Elsevier, 853, 1999.

Friedman, B., Link, M. F., Fulgham, S. R., Brophy, P. Galang, A., Brune, W. H. Jathar, S. H. and Farmer, D. K.: *Primary and Secondary Sources of Gas-Phase Organic Acids from Diesel Exhaust*, ACS Publications, 10872-10880, 2017.

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., García, J. A., and Millán, M. M.: North African soil dust and European pollution transport to America during the warm season: Hidden links shown by a passive tracer simulation, *J. Geophys. Res.*, 111, D10109. <https://doi.org/10.1029/2005JD005941>, 2006.

Graedel, T. E., Hawkins, D. T. and Claxton, L. D.: *Atmospheric Chemical Compounds - Sources, Occurrence and Bioassay*, 178, 2012.

Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. and Höke, H.: "Hydrocarbons" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Hellén, H., Praplan, A. P., Tykkä, T., Ylivinkka, I., Vakkari, V., Bäck, J., Petäjä, T., Kulmala, M. and Hakola, H.: Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry of a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 18, 13839–13863, 2018.

Howard, P. H.: Handbook of Environmental Fate and Exposure Data For Organic chemicals, Volume 5, solvents 3, Lewis publishers, New York City, 182-188, 1997.

INTA: Segundo informe a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Análisis de las concentraciones de ozono de Córdoba y Sevilla: características de las series y análisis comparativo, 2006a.

INTA: Tercer informe a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Evaluación de las concentraciones de ozono en el área metropolitana de Sevilla, 2006b.

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

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

Jiménez, P. and Baldasano, J.M.: Ozone response to precursor controls in very complex terrains: use of photochemical indicators to assess O₃-NO_x-VOC sensitivity in the northeastern Iberian Peninsula, Journal of Geophysical Research 109, D20309, 2004.

Junta de Andalucía: Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía: http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=a6a92e62ea1a3210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=948a445a0b5f4310VgnVCM2000000624e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=86a92e62ea1a3210VgnVCM1000001325e50a_¶m1=1, último acceso: 5 febrero de 2020, 2018a.

Junta de Andalucía: Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía, Red de captadores difusivos de la Junta de Andalucía., 2018b

Kley, D. and Geiss, H.: Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe, Atmospheric Environment, 8, 149–158, 1994.

Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B.A., Thiessen, P.A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., Bolton, E.E.: PubChem 2019 update: improved access to chemical data. Nucleic Acids Res. 2019 Jan 8; 47(D1):D1102-1109. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1033>. PubMed PMID: 30371825, 2019

Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, John Wiley & Sons, 300-301, 2008.

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.

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

Le Crâne, J.P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., Nishida, S., Takahashi, K., Matsumi, Y.: Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of (CH₃)₃CC(O) and (CH₃)₂CHC(O) Radicals, and Self-Reaction Kinetics of (CH₃)₃CC(O)O₂ and (CH₃)₂CHC(O)O₂ Radicals. *J. Phys. Chem. A*, Volume 108, 5, 795–805, 2004.

Massague, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., Querol, X.: 2005-2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7445–7465. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019.

Massague, J., Contreras, J., Campos, A., Alastuey, A., and Querol, X.: 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, southern Spain. *Atmospheric Environment*, 254:118385, 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.

Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel E., Riemer, D. D., Palmer, P. I. and Barkley, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 10, 3405–3425, 2010.

MITECO: Evaluación de la calidad del aire en España, 2018. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2018_tcm30-498764.pdf, último acceso: 5 febrero de 2020, 2019a.

MITECO: Información detallada de la calidad del aire en España, 2018. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/evaluacion_calidad_aire_espana_2018_tcm30-501337.xlsx, último acceso: 5 febrero de 2020, 2019b.

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

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.

NCBI, Summary of data for chemical selection: Decane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/decane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020a.

NCBI, Summary of data for chemical selection: n-heptane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane#section=TSCA-Test-Submissions>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020b.

NCBI, Summary of data for chemical selection: 1-octene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-octene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020c.

NCBI, Summary of data for chemical selection: Methylcyclohexane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylcyclohexane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020d.

NCBI: Summary of data for chemical selection: Butyraldehyde, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/261>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020e.

NCBI: Summary of data for chemical selection: Hexanal, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexanal#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020f.

NCBI: Summary of data for chemical selection: Limonene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22311#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2020g.

NCBI: Summary of data for chemical selection: O-cymene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-cymene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020h

NCBI: Summary of data for chemical selection: Camphene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Camphene#section=Artificial-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020i.

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 febrero de 2020, 2012.

Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., & Manning, W. J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environmental Pollution*, 192(x), 295–299, 2014.

Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., Vanderplas, J., Passos, A., Cournapeau, D., Brucher, M., Perrot, M., Duchesnay, É.: Scikit-learn: machine learning in Python *Oct J. Mach. Learn. Res.*, 12, pp. 2825-2830, 2011.

Quack, B., Atlas, E., Petrick, G., Stroud, V., Schauffler, S. and Wallace, D. W. R.: Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere, *Geophysical Research Letters*, Volume 31, Issue 23, 2004.

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. March, N. Moreta, J. R. Revuelta, M. A. Salvador, P. Artiñano, B. García dos Santos, S. Anguas, M. Notario, A. Saiz-Lopez, A. Harrison, R. M. Ahn, K.-H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2017, 1–38, 2018.

Rand, S. J.: Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM International, 29, 2010.

Royal Society: Ground-level Ozone in the 21st Century: Future Trends, Impacts and Policy Implications. *Sci. Policy Rep.* 15/08. R. Soc., London, 2008.

Sayers, B. C.: NTP Research Concept: C9 Alkylbenzenes, NIEHS/DNTP/Toxicology Branch, https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/bsc/2014/june/alkylbenzenes_concept_508.pdf, último acceso 21 de enero de 2020, 2014.

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.

Sicardi, V., Ortiz, J., Rincón, A., Jorba, O., Pay, M.T., Gassó, S., Baldasano, J.M.: Assessment of Kalman filter bias-adjustment technique to improve the simulation of ground-level ozone over Spain. *Science of The Total Environment* 416, 329–342, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.050>, ISSN: 0048-9697, 2012.

Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Muller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., and Szopa, S.: 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.

Stolark, J.: A brief history of octane in gasoline: from lead to ethanol, Environmental and energy study institute. <https://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-a-brief-history-of-octane>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2016

Szabó, E., Djehiche, M. and Riva, M.: Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals, *The journal of chemistry A*, 2011.

TCEQ: Fact sheet Nonane, all isomers. <https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/tox/dsd/facts/nonane.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 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.

Ueda, A. C. and Tomaz, E.: BTEX concentrations in the atmosphere of the metropolitan area of Campinas (São Paulo, Brazil), *School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Brazil*, Volume 147, 211, 2011.

US-EPA: Air Quality Criteria For Ozone And Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, 2006.

Valverde V., Pay M.T., Baldasano J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula, *Science of the Total Environment*, 543, 670–682, 2016.

Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J.F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. and Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012.

Venecek, M.A., Carter, W.P.L., Kleeman, M.J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 68, no. 12, pp. 1301–1316, 2018.

WHO: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=B3E8D689A3A41767E63E0929E4C8016D?sequence=1, último acceso 5 febrero de 2020, 2005.

WHO Regional Office for Europe, Styrene, Copenhagen, Denmark, 2000. (as visited 25/01/2020) http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0018/123066/AQG2ndEd_5_12Styrene.pdf?ua=1, último acceso 13 enero de 2020, 2000

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 febrero de 2020, 2013.

Wnorowski, A. and Charland, J. P.: Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada), *Chemosphere*, Volume 189, 55-66, 2017.

Wolkoff, P., Larsen, S. T., Hammer, M. and Nielsen, G. D.: Human reference values for acute airway effects of five common ozone-initiated terpene reaction products in indoor air, *Toxicology Letters*, 2013.

Yang, T., Li, H., He, J., Liu, Y., Zhao, W., Wang, Z., Ji, X. and Yang, S.: Porous Ti/Zr Microspheres for Efficient Transfer Hydrogenation of Biobased Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone, *ACS Omega*, 1047-1054, 2017.

Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R. B., Shindell, D. T., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: 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.

Zhou, X., Hang, G., Civerolo, K. and Schwab, J.: Measurement of atmospheric hydroxyacetone, glycolaldehyde and formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, Volume 43, Issue 8, 2753-2759, 2009.

Tabla VI - 2. Características de las estaciones meteorológicas de la AEMET cuyos datos se han utilizado: provincia, nombre, coordenadas en grados decimales, altitud sobre el nivel del mar (m) y porcentaje de disponibilidad de datos de O₃ durante el periodo abril a septiembre para cada año durante 2005–2018. Las estaciones marcadas pertenecen a la red EMEP. Solo se dispone de datos de 2019 para la estación de Écija.

provincia	nombre	long.	lat.	alt.	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Almería	Almería/Aeropuerto	-2.357	36.846	21	94	100	100	100	100	99	100	100	99	99	100	100	100	100
Cádiz	Cádiz,Obs.	-6.258	36.500	2	100	99	100	99	99			98	99	89	100	97	100	100
	El Bosque, San Jose	-5.512	36.729	295				19	100	95	84	99	100	99	100	100	100	100
	Jerez de la Frontera/Aeropuerto	-6.056	36.751	27	86	100	99	99	99	99	100	100	100	99	100	100	100	99
Córdoba	Córdoba/Aeropuerto	-4.847	37.849	90	97	99	98	100	100	99	100	100	100	100	99	92	96	99
	Espiel - C.Térmica	-4.930	38.112	465					8	100	100	100	100	99	100	100	100	100
Granada	Granada/Aeropuerto	-3.789	37.190	567	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Víznar*	-3.534	37.237	1230	81	95	97	86	97	95	98	96	98	100	100	100	100	95
Huelva	Huelva, Ronda Este	-6.912	37.278	19	99	99	99	97	77	99	97	100	100	100	100	100	100	100
	Doñana*	-6.555	37.052	-				92	97	91	100	98	96	100	100	96	100	96
Jaén	Jaén	-3.809	37.778	580	100	100	99	100	100	96	100	96	100	99	100	99	100	99
	Villanueva Del Arzobispo	-2.998	38.175	680				30	100	91	100	95	98	90	90	5	100	100
	Bailén	1.545	9.018	345					55	100	100	100	100	100	100	91	100	100
Málaga	Málaga/Aeropuerto	-4.482	36.666	5	90	92	92	93	93	93	92	92	96	100	100	100	100	100
Sevilla	Cazalla De La Sierra	-5.770	37.926	550	91	96	44	97	100	96	89	95	86	93	100	100	96	99
	Sevilla/San Pablo	-5.879	37.417	34	92	94	93	94	93	91	92	99	100	100	100	100	100	100
	Écija	-5.084	37.518	130								Sólo 2019						

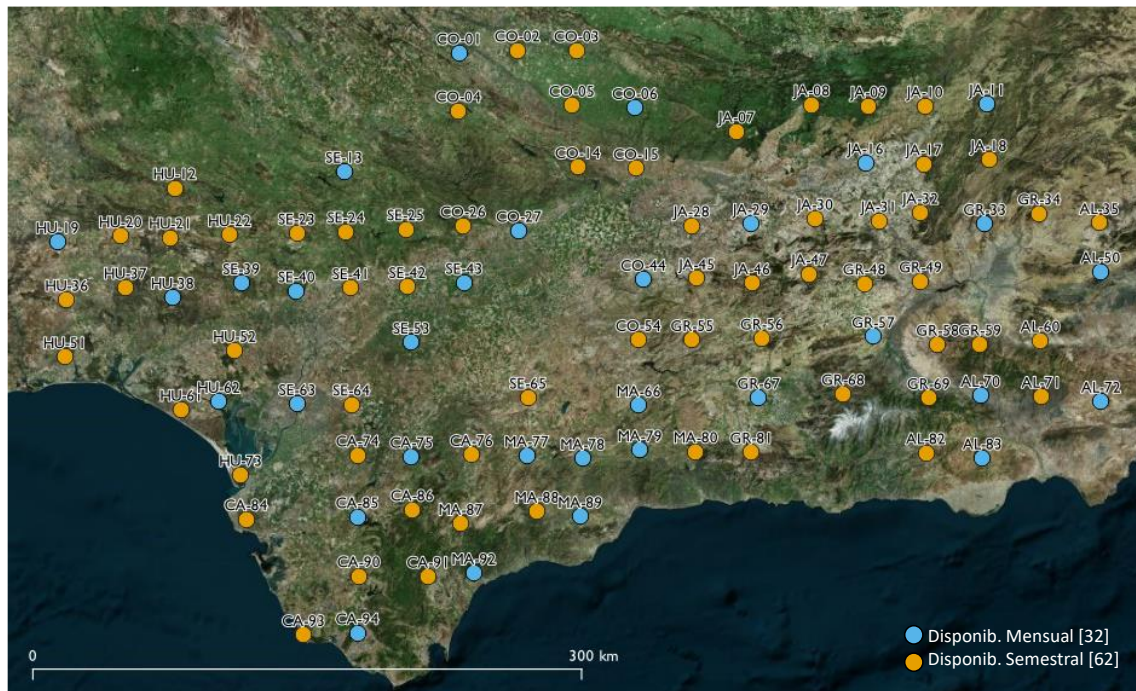


Figura VI - 1. Distribución de los captadores difusivos de la red de medición de contaminación de fondo de la Junta de Andalucía. Los captadores difusivos que proveen datos mensualmente y semestralmente están representados en color azul y naranja respectivamente.

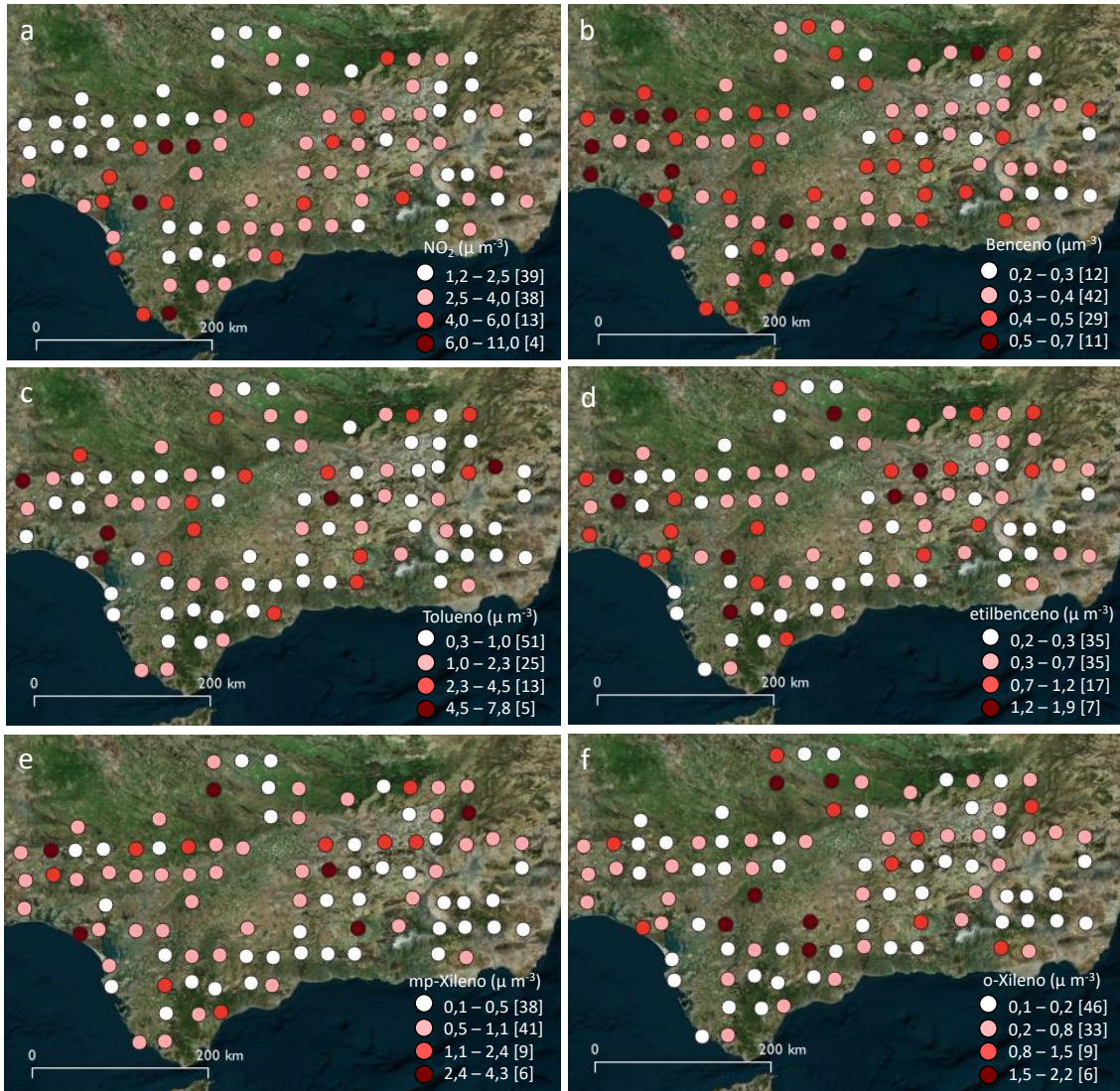
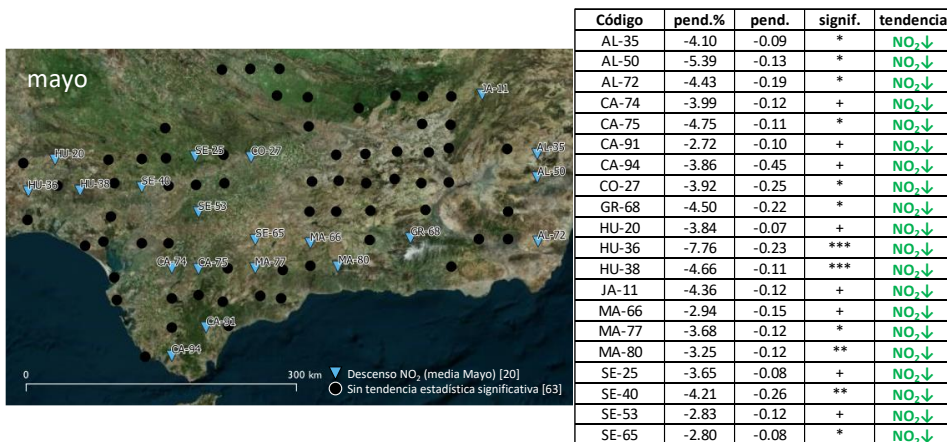


Figura VI - 2. Distribución espacial de las medidas realizadas por los captadores difusivos de la Junta de Andalucía, medias del mes de mayo en el periodo 2006–2017. (a) NO₂, (b) benceno, (c) tolueno, (d) etilbenceno (e) mp-Xileno y (f) o-Xileno.



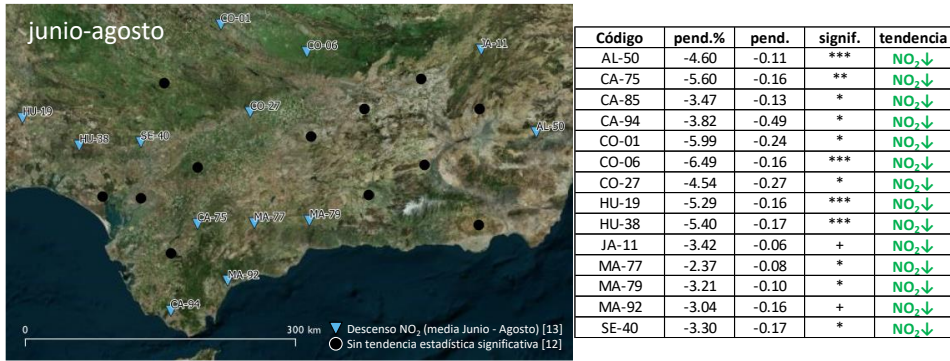


Figura VI - 3. (Izquierda) Distribución espacial de las tendencias estadísticamente significativas de los niveles de NO₂ (arriba: niveles medidos en mayo durante el periodo 2006–2017, abajo medias junio-agosto) calculadas a partir de las medidas de los captadores difusivos de la Junta de Andalucía. Los círculos negros muestran captadores con 9 años de datos válidos, pero sin tendencias estadísticamente significativas. (Derecha) Estimaciones de las tendencias temporales de las concentraciones medias del mes de mayo de NO₂ medidas en la red de captadores difusivos de la Junta de Andalucía mediante el método Theil-Sen para el periodo 2006–2017. Los símbolos mostrados valor-p (p.stars) muestran cuán estadísticamente significativa es la tendencia estimada: p<0.001 = *** (significancia estadística superior), p<0.01 = ** (media), p<0.05 = * (moderada), p<0.1 = + (baja). Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística de los 78 captadores que disponen de un mínimo de 9 años con datos válidos de mayo (y los 25 con promedios junio-agosto).

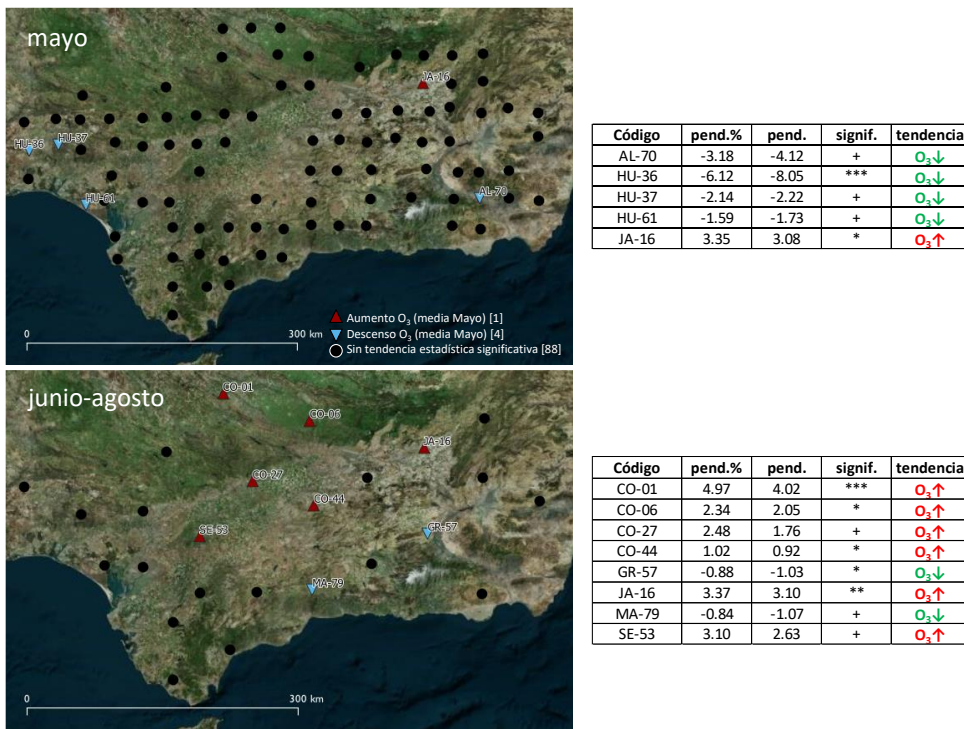
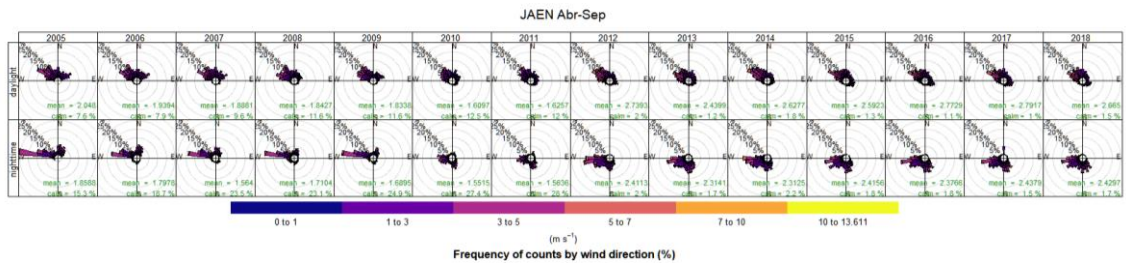
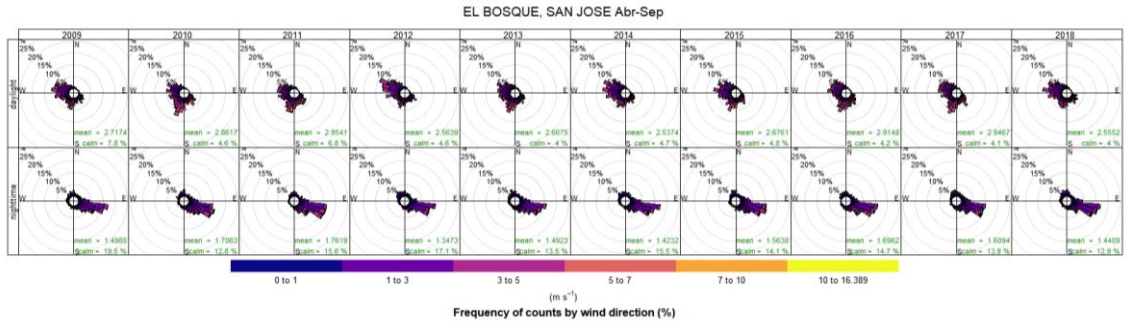
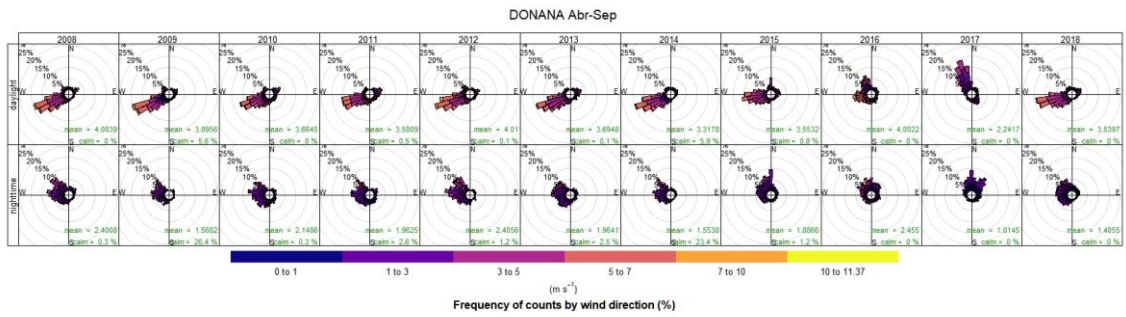
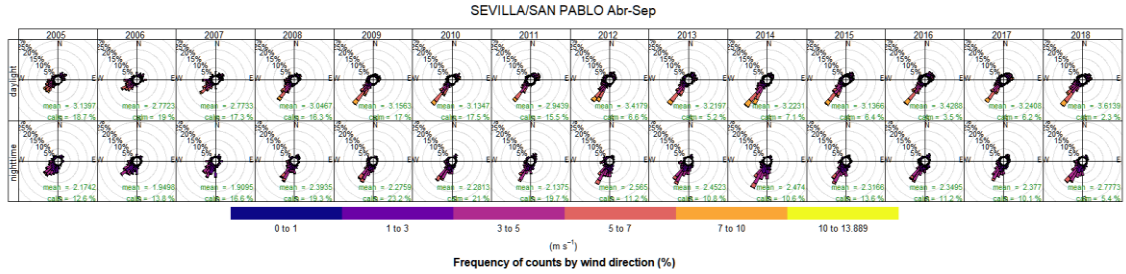
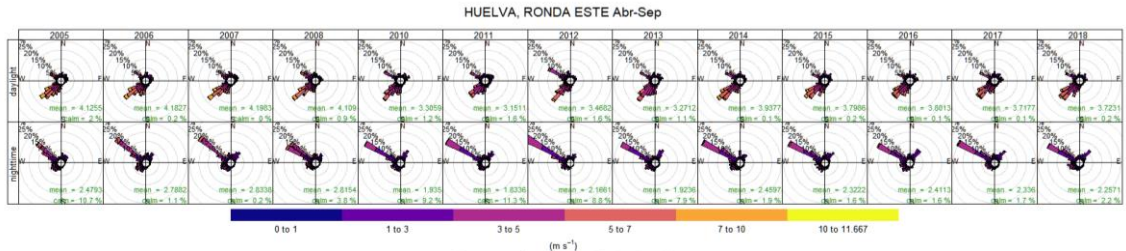
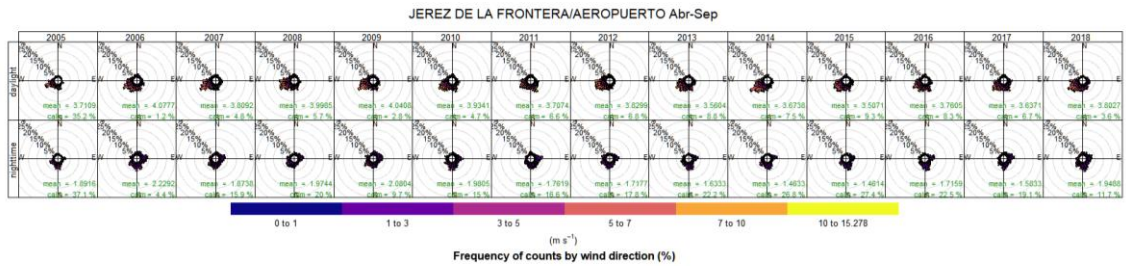
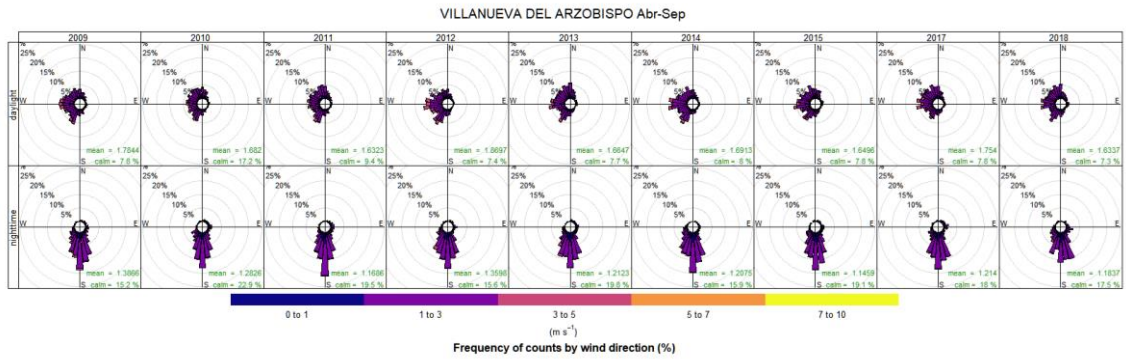
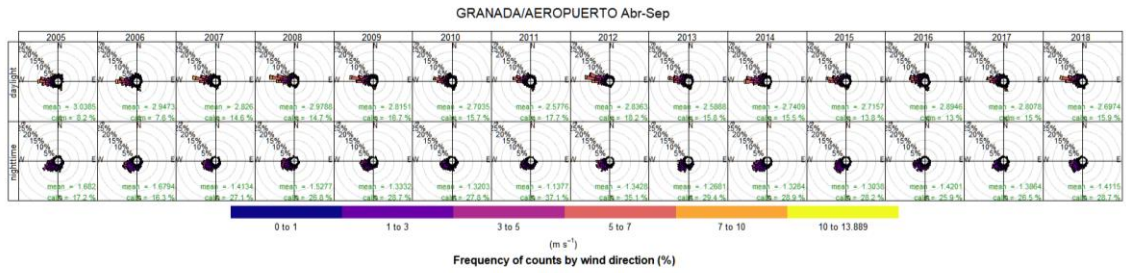
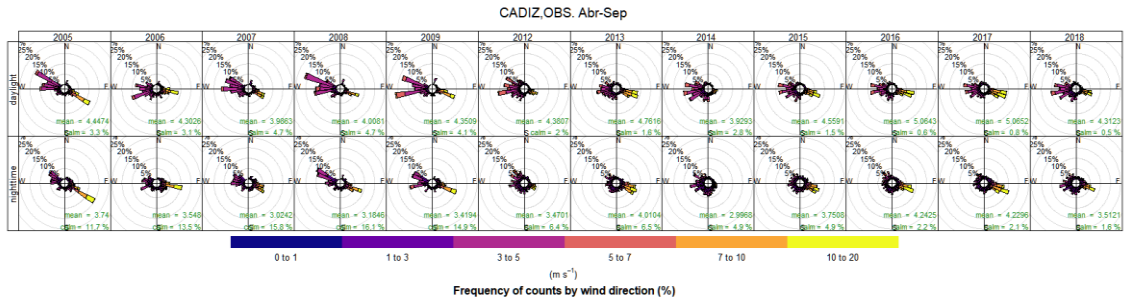
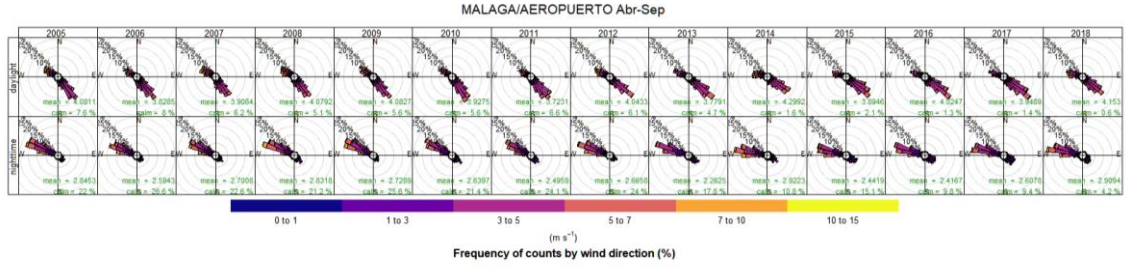
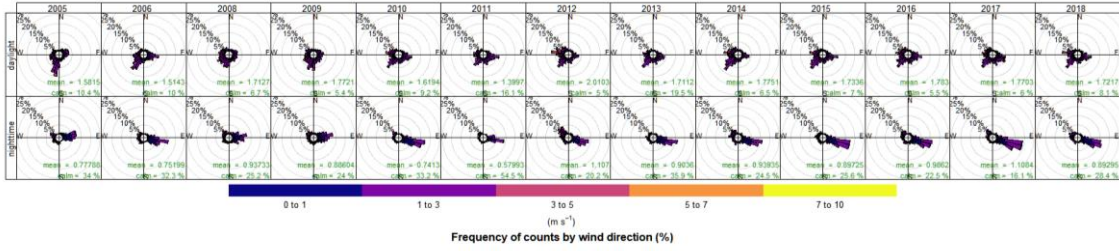


Figura VI - 4. (Izquierda) Distribución espacial de las tendencias estadísticamente significativas de los niveles de O₃ (arriba: niveles medidos en mayo durante el periodo 2006–2017, abajo medias junio-agosto) calculadas a partir de las medidas de los captadores difusivos de la Junta de Andalucía. Los círculos negros muestran captadores con 9 años de datos válidos, pero sin tendencias estadísticamente significativas. (Derecha) Estimaciones de las tendencias temporales de las concentraciones medias del mes de mayo de O₃ medidas en la red de captadores difusivos de la Junta de Andalucía mediante el método Theil-Sen para el periodo 2006–2017. Los símbolos mostrados valor-p (p.stars) muestran cuán estadísticamente significativa es la tendencia estimada: p<0.001 = *** (significancia estadística superior), p<0.01 = ** (media), p<0.05 = * (moderada), p<0.1 = + (baja). Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística de los 91 captadores que disponen de un mínimo de 9 años con datos válidos de mayo (y los 25 con promedios junio-agosto).

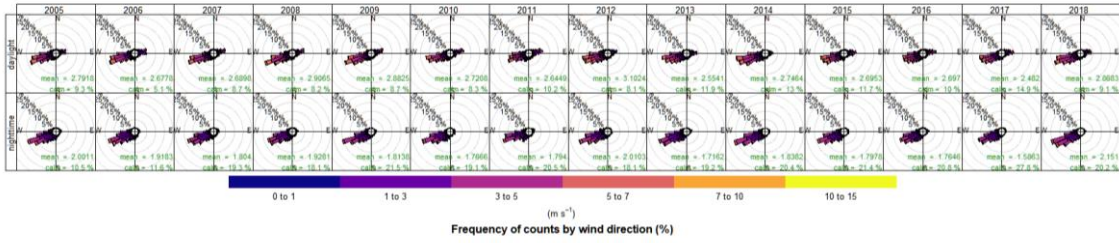




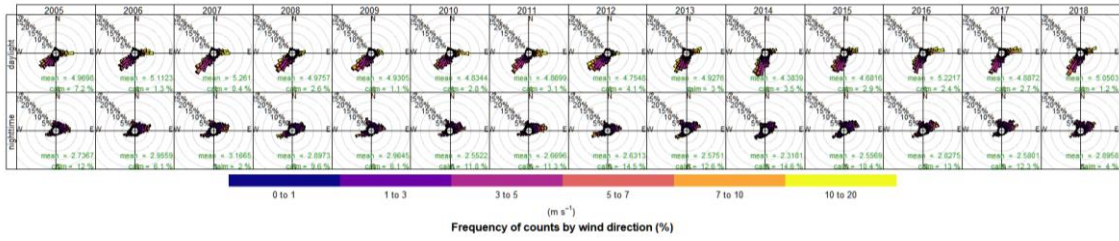
CAZALLA DE LA SIERRA Abr-Sep



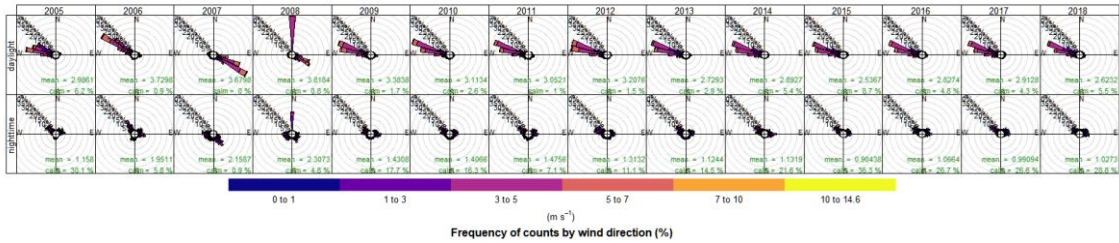
CORDOBA/AEROPUERTO Abr-Sep



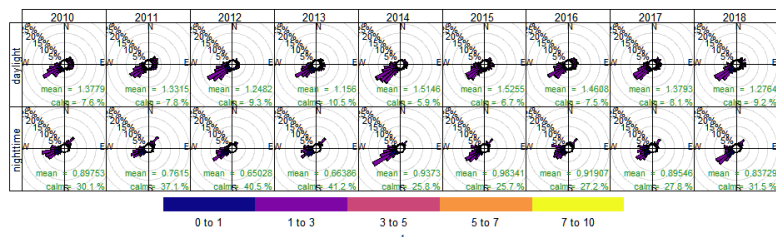
ALMERIA/AEROPUERTO Abr-Sep



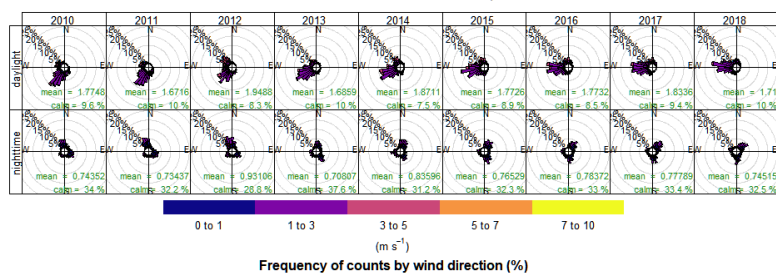
VIZNAR Abr-Sep



BAILEN Abr-Sep



ESPIEL-C.TERMICA Abr-Sep



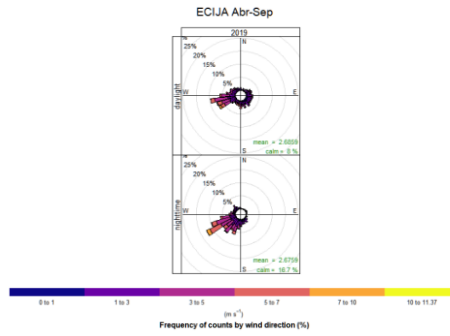


Figura VI - 5. Rosas de viento de primavera-verano (abril a septiembre) de las estaciones meteorológicas de la AEMET y EMEP: Huelva, Doñana, Sevilla, Cazalla De La Sierra, Córdoba, Jaén, Villanueva del Arzobispo, Jerez, Cádiz, El Bosque, Málaga, Granada, Víznar, Almería, Bailén, Espiel-C.Térmica, y Écija. En la parte superior se muestra el periodo diurno y en la inferior el periodo nocturno calculados según coordenadas geográficas para cada localización. Las velocidades de viento están repartidas en los intervalos mostrados en la escala de color inferior, los círculos concéntricos muestran el porcentaje de frecuencias (5% cada uno) de ocurrencia de cada dirección de proveniencia de viento.

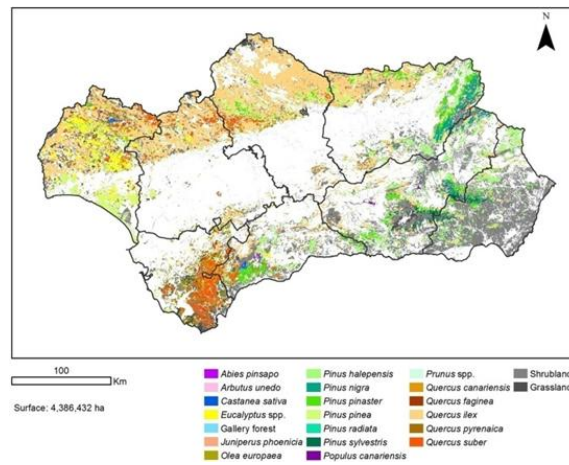


Figura VI - 6. Cobertura vegetal en Andalucía, (de Campos et al., 2019)