

INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LOS EPISODIOS DE O₃ EN CUENCAS ATMOSFÉRICAS SELECCIONADAS

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

INFORME ACTUACIÓN A6

Realizado por:



Para:



Junio de 2022

Autores:

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

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Enrique Mantilla, Amalia Muñoz, Ester Borrás, Teresa Vera, Millán Millán

Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

Miguel Escudero

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Zaragoza (UNIZAR)

Gotzon Gangoiti, Eduardo de la Torre

E.T.S. Ingeniería de Bilbao, Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad País Vasco (UPV/EHU), Bilbao

Eliseo Monfort, Ana López Lilao, Vicenta Sanfelix

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)
Universitat Jaume I (UJI)

Jesús de la Rosa, Ana Sánchez de la Campa

Departamento de Ciencias de la Tierra
Universidad de Huelva (UHU)

CONTENIDO	
I. INTRODUCCIÓN	2
II. OBJETIVOS	2
III. NIVELES DE O ₃ EN ESPAÑA	4
IV. FENOMENOLOGÍA DE EPISODIOS DE O ₃ EN ESPAÑA.....	7
IV.1. CUENCA DE MADRID	7
IV.1.1. Precursores de O ₃	7
IV.1.2. Fenomenología de episodios de O ₃	11
IV.2. CUENCA DE BARCELONA-VIC	16
IV.2.1. Precursores de O ₃	16
IV.2.2. Fenomenología de episodios de O ₃	20
IV.3. CUENCA DEL GUADALQUIVIR.....	26
IV.3.1. Precursores de O ₃	26
IV.3.1.1. Campaña de 2019	26
IV.3.1.2. Campaña de 2021	29
IV.3.2. Fenomenología de episodios de O ₃	37
IV.4. CUENCA DEL PUERTOLLANO	41
IV.4.1. Fenomenología de episodios de O ₃	41
IV.5. CASTILLA Y LEÓN	45
IV.5.1. Precursores de O ₃	45
IV.5.2. Fenomenología de episodios de O ₃	47
IV.6. PAÍS VASCO	50
IV.6.1. Precursores de O ₃	50
IV.6.2. Fenomenología de episodios de O ₃	50
V. SÍNTESIS Y CONCLUSIONES	54
V.1. GRADOS DE CONTAMINACIÓN POR O ₃ EN ESPAÑA: TIPOS DE REGIONES DE O ₃	54
V.2. GRADOS DE CONTAMINACIÓN POR PRECURSORES DE O ₃	58
VI. REFERENCIAS.....	65

I. INTRODUCCIÓN

A escala global, aproximadamente el 90% del ozono (O₃) troposférico se genera por procesos foto-químicos en la propia 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 relevante (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 oxidación (ozonólisis) de compuestos orgánicos volátiles (COVs) pueden reducir marcada y temporalmente los niveles de O₃ (Monks et al., 2015).

A escala regional, los niveles de O₃ varían significativamente dependiendo de las condiciones climáticas y meteorológicas, los diferentes ambientes químicos atmosféricos y de los escenarios de transporte atmosférico y de transferencia vertical troposférica (Millán et al., 1997, 2000, 2002 y Millán 2014). La destrucción química de O₃ es mayor donde las concentraciones de vapor de agua son altas, principalmente en la troposfera inferior y en áreas contaminadas donde existe consumo directo de O₃ por reacción con otros contaminantes presentes en la atmósfera (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). Como se ha dicho anteriormente, en áreas contaminadas con NO_x, el NO favorece la destrucción de 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).

En Europa, las emisiones de los principales precursores de O₃ (NO_x, COVs, CO y CH₄) disminuyeron entre 2000 y 2018 de forma significativa, sin embargo, no se observaron tendencias similares en la mayoría de indicadores de O₃ (EEA, 2020). Ello refleja la gran complejidad de la dinámica del O₃ troposférico, y por lo tanto, del diseño de medidas efectivas para reducirlo, ya que entran en juego múltiples factores como son: (i) la gran variedad de fuentes y tipos de precursores (algunos de origen biogénico); (ii) el relativamente largo tiempo de residencia en la atmósfera del O₃ y de algunos de sus precursores, lo cual facilita su transporte a diferentes escalas espaciales (local/regional/hemisférica); (iii) la posible acumulación bajo condiciones atmosféricas durante varios días; (iv) la no linealidad de las reacciones de COVs y NO_x (por ejemplo, la reducción de uno de ellos puede suponer un aumento del O₃ generado según bajo qué condiciones); 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 (OMS, 2013). Además, provoca afectaciones tanto en exposiciones episódicas (altas concentraciones en periodos cortos de tiempo) como crónicas (niveles moderadamente altos 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 (OMS, 2013).

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece valores guía (OMS, 2021) equivalentes a niveles máximos recomendados de O₃ (100 µg m⁻³ máxima diaria de las medias móviles octohorarias, MD8h). Las nuevas guías de la OMS proponen también que la media de las MD8h de los 6 meses del año con niveles más elevados no supere 60 µg m⁻³.

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 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*.

Además de estos valores objetivos de protección a la salud humana, se usa para evaluar la calidad del aire respecto a O₃, el SOMO35 (*sum of ozone daily maxima above 35 ppb*) para evaluar los impactos de calidad del aire en salud para niveles medios-altos de O₃ (Tabla 1).

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire en Europa (EEA, 2021a), un 34% de la población urbana europea estuvo expuesta a niveles superiores al valor objetivo de O₃ para protección a la salud en 2019. Considerando los valores guía de la OMS, el porcentaje asciende al 99%.

Tabla 1. Resumen de valores objetivo y umbrales definidos en la legislación para la protección a la salud humana. ¹Concentración de 120 µg O₃ m⁻³ que no deberá superarse más de 25 días por año civil de promedio en un periodo de 3 años, equivalente al percentil 93,2 de los MD8h de todos los días en un año. ²Concentración de 120 µg O₃ m⁻³ que no deberá superarse más de 1 día por año civil. ³No superar. ⁴Media de cinco años.

objetivos para la protección de la salud humana	periodo promediado	concentración O ₃ (µg m ⁻³)
valor objetivo (VO)*	máxima diaria de las medias móviles octohorarias (8h) – MD8h	120 ¹
valor objetivo a largo plazo (VOLP)*		120 ²
valor objetivo (VO)**		100 ³
umbral de información (UI)*	1h	180
umbral de alerta (UA)*	1h	240

otros objetivos para protección	Concentración x tiempo O ₃ (µg m ⁻³ h o día)
AOT40 vegetación* ⁴	18000 µg m ⁻³ h
AOT40 cultivos ⁴ (desde 2020)*	6000 µg m ⁻³ h
AOT40 bosques***	10000 µg m ⁻³ h
SOMO35****	6000 µg m ⁻³ día

*2008/50/EC, **OMS, ***UNECE, ****Ellingsen et al. (2008)

Además del impacto en la salud humana, el O₃ troposférico puede dañar cultivos, bosques y vegetación en general, perjudicando su crecimiento y afectando a la biodiversidad.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

Para la protección de la vegetación y bosques se utiliza el parámetro AOT40 (*cumulated hourly ozone above 40 ppb during daylight, 8 to 20 CET*) desde mayo a julio (vegetación), y abril a septiembre (bosques) (Tabla 1).

Según EEA (2020) en 2018 la superficie agrícola total en Europa y EU-28 alcanzó 2430470 km² y 1997169 km², respectivamente. De éstas un 45 y 40%, respectivamente, estuvieron expuestas a niveles de O₃ superiores al valor AOT40 de la vegetación, y el 95 y 96% por encima del valor objetivo a largo plazo a cumplir desde 2020 (Tabla 1). En cuanto a los objetivos UNECE para los bosques, la situación es también muy adversa, con un 86-87% de la superficie de bosques habiendo excedido el ATO40 para bosques.

Las regiones del sur y especialmente la cuenca mediterránea, son las zonas más expuestas a la contaminación por O₃ en Europa (Figura 1), donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En España también observamos esta gradación, con las franjas septentrional, noroccidental y occidental presentando menos superaciones de los valores objetivo de protección a la salud de este contaminante que las zonas meridional, central y oriental (Figura 1; EEA, 2021b), pues los contrastes climáticos y de emisiones son también importantes. La Figura 1 muestra que en 2020, por primera vez, no se superaron los valores objetivo de O₃ en la franja mediterránea peninsular, y que ello puede deberse a factores meteorológicos, pero también de reducción de emisiones de precursores (en junio-julio, cuando se producen principalmente las superaciones en esta región), como la reducción de un 20% de los vehículos urbanos en casi todas las ciudades. Ello muestra que hay un margen de actuación para la mejora de O₃ en España, pero también que la persistencia de las superaciones en Madrid, Extremadura y Andalucía muestra lo complejo que es el problema.

La Figura 2 (modificada de Massagué et al., 2022) muestra que, como se ha dicho anteriormente, en España también existe una gradación de O₃ debida a contrastes climáticos, con los sectores NW y N de la Península Ibérica registrando los valores más bajos para todos los parámetros de O₃ (media abril-septiembre, SOMO35, percentil 98 de las concentraciones máximas diarias octohorarias, o MD8h, superaciones diarias del valor MD8h de protección a la salud, AOT40 y superaciones horarias del umbral de información a la población).

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

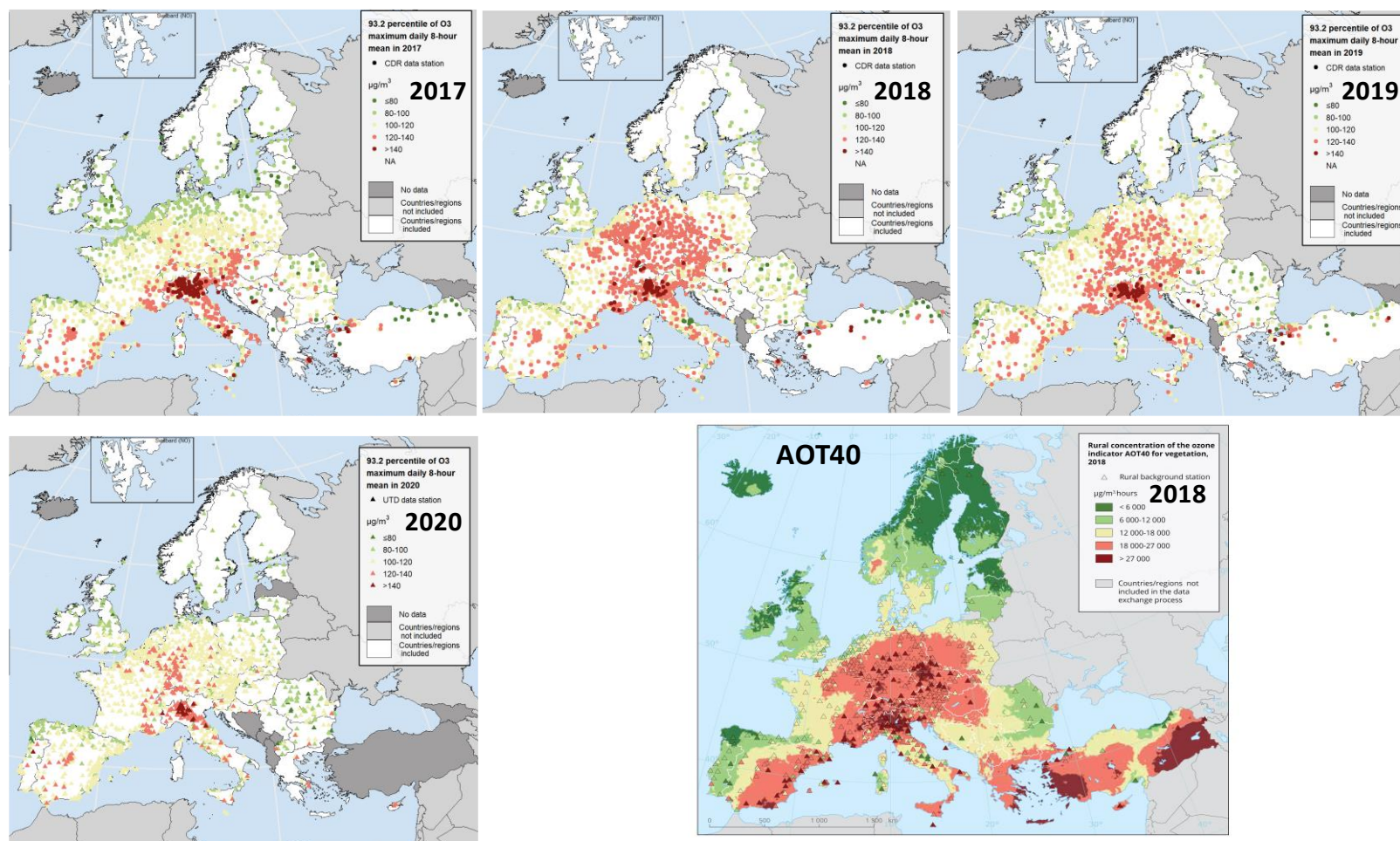


Figura 1. Concentraciones de O₃ observadas en Europa durante 2017-2020: Mapas del percentil 93,2 de las medias móviles 8h máximas diarias, lo que representa el 26° valor en series completas, lo que equivale a la superación del VO de la directiva si es >120 µg O₃ m⁻³ (EEA, 2021b). Inferior derecha: Valores de ATO40 de protección a la vegetación para 2018. Los valores rojos equivalen a superaciones del valor objetivo de la directiva. (EEA, 2020).

La media de O₃ entre abril y septiembre tiene máximos repartidos a través de toda la Península Ibérica excepto en los sectores NW y N, y en la gran mayoría de casos se trata de estaciones de fondo regional o remotas (FR-REM) (Figura 2) situadas en altura. La baja titración y ozonólisis de COVs nocturna en estaciones ubicadas en altura (nocturnamente fuera de la capa de mezcla) con respecto al consumo nocturno de O₃ por estos dos procesos en estaciones de ambientes más contaminados y de baja altitud, explica en gran parte la mayor concentración media de los emplazamientos en altura, sin perjuicio de que los máximos diurnos se alcancen en emplazamientos diferentes de las zonas referidas con anterioridad, con episodios más intensos de contaminación, que además, registran los valores más altos de exposición humana (SOMO35).

Sin embargo, los niveles superiores a 150 µg m⁻³ como percentil 98 (P98) de las MD8h se registran exclusivamente en la cuenca de Madrid y el eje Vic-Barcelona, así como ocurre para registros >9 superaciones por año del umbral horario de información de 180 µg m⁻³. Para ambos parámetros en un segundo grupo destaca la cuenca del Guadalquivir, Extremadura, algunos puntos interiores de la Comunidad Valenciana (CV), otras zonas de Cataluña y estaciones específicas de Castilla y León (CyL)-Navarra, y de Castilla La Mancha (CLM), en el caso del P98 de los MD8h, con 138-150 µg m⁻³, y la cuenca de Puertollano para el umbral de información, 5-9 superaciones por año.

Por otra parte, las superaciones del umbral de protección a la salud (25 superaciones anuales del valor 120 µg m⁻³ de los MD8h) se registran en la cuenca de Madrid y áreas próximas a esta de CyL, interior de la CV y Cataluña, Extremadura y CLM, cuenca del Guadalquivir, así como algunos próximos a la frontera norte de Portugal y a CyL-Navarra.

Así pues, los episodios más agudos de contaminación, como apuntaban Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2022), claramente se registran en la cuenca de Madrid y el N de Barcelona, seguidos a cierta distancia por la cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la CV y N de Tarragona, y regiones colindantes con las dos primeras zonas y con en N de Portugal. Estos estudios muestran que las emisiones locales de precursores de O₃ en la Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, contribuyen marcadamente a la generación de episodios de O₃ en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la CV y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el O₃ formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o de otras CCAA; y esta contribución genera máximos de O₃ bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros).

Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de O₃, zonas colindantes a ellas y al N de Portugal como el W y S de CyL, N de CLM, Extremadura, y cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto más diluido y registrar episodios de O₃, pero de un grado muy inferior a las citadas anteriormente.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

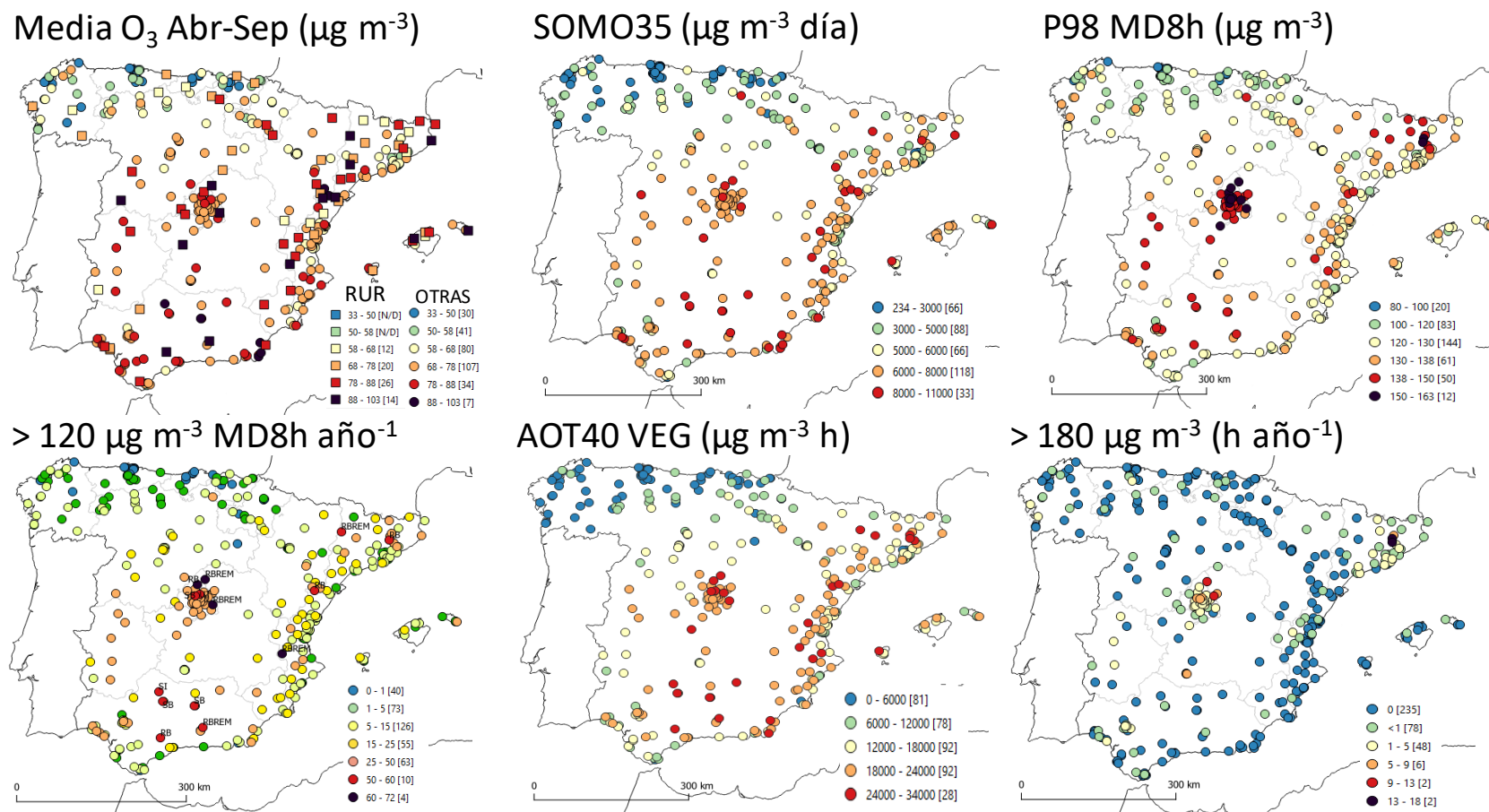


Figura 2. Concentraciones medias de abril a septiembre de O₃ ($\mu\text{g m}^{-3}$), valores SOMO35 ($\mu\text{g m}^{-3}$ día), AOT40 ($\mu\text{g m}^{-3}$ h), percentil 98 de los MD8h, número de días por año con >120 $\mu\text{g m}^{-3}$ O₃ MD8h, y concentraciones de O₃ ($\mu\text{g m}^{-3}$) del percentil 98 de los MD8h. Modificado de Massagué et al. (2023). RUR, Estaciones rurales y estaciones de fondo regional y remotas; OTRAS, resto de tipo de estaciones de calidad del aire.

II. OBJETIVOS

Para el estudio de la dinámica de formación del O₃ troposférico en el territorio español en el marco de la transferencia directa recibida por el CSIC y BSC en julio de 2021 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares a finales de diciembre de 2021 y finales en 2022, con fecha límite diciembre de 2022. Estas actuaciones cubren parte de las previstas en los planeados para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2025). A continuación, se resumen las actuaciones para julio 2021 a diciembre 2022, indicando con los códigos 'AX' la relación con las actuaciones previstas para el programa de 4 años.

Por parte del CSIC

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

Por parte del BSC

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

En base a lo expuesto en el apartado anterior y en la tarea A6 (marcada en negrita unos párrafos más arriba) este informe tiene como objetivo principal el análisis de los episodios de contaminación de O₃ en las cuencas atmosféricas con problemas de cumplimiento de los valores objetivo de O₃, aquellas con episodios más agudos y frecuentes, y mayores problemas de incumplimiento normativo. Además, se incluyen otras con escenarios muy diferentes, ejemplificando otras situaciones de contaminación por O₃ presentes en España. Así pues, este informe da respuesta a los trabajos derivados de la tarea A6.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

Los resultados de los estudios realizados muestran que el incumplimiento de valores guía de O₃ de protección a la salud de la OMS es generalizado en toda España, y que incluso en el periodo del confinamiento de la pandemia COVID19 se superó en determinadas zonas. Esto último muestra que es poco probable que este valor se pueda cumplir en España a medio plazo, incluso aplicando medidas drásticas de reducción de precursores.

Sin embargo, los episodios más agudos registrados en las cuencas más problemáticas están claramente localizados y asociados a zonas con altas emisiones de precursores locales y regionales, y es sobre éstas en las que un Plan Nacional de Ozono ha de actuar para tratar de reducir estos episodios más agudos. Al mismo tiempo estas reducciones, y como se ha demostrado en estudios sobre el efecto de reducción de emisiones asociadas a COVID19, las zonas receptoras limítrofes se verán beneficiadas por tales reducciones de emisión de precursores (Querol et al., 2021). Así pues, para conseguir reducir los niveles de O₃ en zonas con menores niveles de O₃, y por supuesto también en las que presentan problemas más agudos, las medidas a implementar no deben ser solo locales y regionales sino, mayoritariamente de tipo estatal, europeo y global (ámbito UNECE), ya que las mayores contribuciones al O₃ en estas zonas se producen desde fuera de su jurisdicción. En las cuencas con problemas más agudos, los aportes de O₃ no solo son regionales/locales, sino que estos se sobreponen sobre las importantes contribuciones externas a la cuenca, y contribuyen decisivamente al incumplimiento normativo.

Así pues, el presente informe se centra en integrar los resultados del análisis de series temporales y campañas de medida realizadas en diferentes cuencas atmosféricas para obtener regiones tipo:

Episodios más agudos:

- Cuenca de Madrid, incluidas áreas receptoras de la propia cuenca (El Atazar), CLM (Montes de Toledo, Campisábalos) y CyL (Ávila, Segovia).
- El eje Barcelona-Vic.
- La Cuenca del Guadalquivir
- Cuenca de Puertollano

Escenario intermedio

- La Comunidad Autónoma de CyL.

Niveles más bajos:

- País Vasco.

III. NIVELES DE O₃ EN ESPAÑA

Con el objetivo de comparar más en detalle los niveles máximos de O₃ registrados en las diferentes comunidades autónomas y encuadrar las cuencas más problemáticas al respecto, se ha establecido un método reproducible para poder cuantificar dichos indicadores en distintas zonas del territorio. En cada CA, se ha considerado para cada métrica de O₃, el valor calculado como media 2015-2019 para la estación que registra el percentil 99 de todas las estaciones de cada comunidad autónoma. Para la nueva métrica de O₃ de la OMS se han calculado los promedios abril-septiembre 2015-2019 en todos los casos. La OMS recomienda que durante 6 meses (seguidos) las medias de las MD8h no superen 60 µg m⁻³. La Tabla 2 muestra un resumen de la comparativa realizada.

Tabla 2. Comparativa de los indicadores de O₃, usando para cada métrica el valor calculado como media 2015-2019 para la estación que registra el percentil 99 de todas las estaciones de cada CA. Las columnas indican, de izquierda a derecha: MD8h promedio para abril-septiembre, nueva métrica OMS como media de los valores MD8h durante los 6 meses consecutivos con concentraciones más elevadas (abril a septiembre en esta tabla), AOT40, SOMO35, superaciones del valor objetivo a largo plazo de protección a la población, media del percentil 93.2 de los valores MD8h, 4º valor más elevado de las MD8hs (equivalente al p98 de las MD8h en un año), y superaciones horarias anuales del umbral de información de 180 µg m⁻³. En la parte inferior se indica la estación, y tipo de ambiente en el que se sitúa la misma, en la que se ha registrado cada valor máximo en las diferentes CCAA.

C. autónoma	núm. est.	O ₃ abr.-sep. (µg m ⁻³)	niveles OMS temporada O ₃ (µg m ⁻³)	AOT40 veg. (µg m ⁻³ hora)	SOMO35 (µg m ⁻³ día)	supera. VOLP (días año ⁻¹)	p93.2 (µg m ⁻³)	4rta mayor MD8h (µg m ⁻³)	supera. UI (horas año ⁻¹)
Andalucía	56	99	115	31633	10776	59	131	145	2.4
Aragón	16	92	106	22902	8336	26	121	134	0.4
Asturias	18	75	88	6367	5091	5	106	124	1.0
Islas Baleares	15	91	104	25110	8648	27	122	133	0.2
C. Valenciana	52	102	115	33420	10875	64	131	144	1.2
Islas Canarias	43	75	83	6397	5096	7	105	116	0.2
Cantabria	8	67	81	5096	4392	3	103	119	0.2
Cataluña	50	101	111	29800	10434	54	135	161	17.6
Castilla La Mancha	14	99	111	24332	9664	47	127	153	10.4
Castilla y León	37	88	106	21964	8537	32	123	138	0.4
Extremadura	7	84	107	19465	7182	40	125	147	3.6
Galicia	24	73	87	7626	5191	14	111	136	4.2
Madrid	36	95	116	27597	10607	72	141	163	9.8
Murcia	5	84	104	21911	8236	25	119	129	0
Navarra	7	82	101	18902	6677	24	120	136	0
País Vasco	14	81	102	16151	8034	30	122	140	0.8
La Rioja	5	73	94	15256	5365	15	114	127	0

CCAA	O ₃ abr.-sep.	niveles OMS temporada O ₃	AOT40 veg.	SOMO35	supera. VOLP	p93.2 MD8h	4rta mayor MD8h	supera. UI
Andalucía	Bédar (SF)	Las Fuentezuelas (sf)	Víznar (RFREM)	Bédar (SF)	Víznar (RFREM)	Víznar (RFREM)	Víznar (RFREM)	Centro (UF)
Aragón	La Cerollera (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Castelnou (RI)	Torreisa (RFREM)
Asturias	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Blimea (SF)	Niembro (RFREM)	Niembro (RFREM)	Jardines de Juan XXIII (UT)
Islas Baleares	Mahón (RFREM)	St A. Portmany (SF)	St A. Portmany (SF)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Mahón (RFREM)	Hospital J.March (RF)
C. Valenciana	Morella (RI)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	Zarra (RFREM)	V. del Arzobispo (RF)
Islas Canarias	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Vuelta Pájaros-Sta C. (UI)	Costa Teguisse (SI)	Costa Teguisse (SI)	Caletilla (UI)
Cantabria	Los Tojos (RF)	Reinosa (UF)	Reinosa (UF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)	Los Tojos (RF)
Cataluña	Montsec (RFREM)	Montsec (RFREM)	Tona (RF)	Montsec (RFREM)	Tona (RF)	Tona (RF)	Tona (RF)	Tona (RF)
Castilla La Mancha	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	S. P. Montes (RFREM)	Toledo2 (SF)	Azuqueca de Henares (SF)
Castilla y León	El Maíllo (RF)	El Maíllo (RF)	Segovia 2 (UT)	El Maíllo (RF)	Segovia 2 (UT)	Segovia 2 (UT)	Segovia 2 (UT)	Cortiguera (SI)
Extremadura	Plasencia (SF)	Monfragüe (RF)	Plasencia (SF)	Cáceres (UF)	Cáceres (UF)	Cáceres (UF)	Plasencia (SF)	Cáceres (UF)
Galicia	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	F. Redonda (F-2) (RI)	Noia (RFREM)
Madrid	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	Orusco de Tajuña (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)	El Atazar (RFREM)
Murcia	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Alumbres (SI)	Caravaca (RF)	Alumbres (SI)	Alcantarilla (SI)	-
Navarra	Funes (RI)	Tudela (RI)	Tudela (RI)	Funes (RI)	Tudela (RI)	Tudela (RI)	Funes (RI)	-
País Vasco	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)	Valderejo (RFREM)
La Rioja	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	Alfaro (RI)	-

Los resultados muestran que Cantabria, La Rioja, Canarias, Galicia y Asturias presentan **concentraciones diarias medias de O₃** entre abril y septiembre mucho más bajas (67-75 µg m⁻³) que el resto de CCAA (81 µg m⁻³, País Vasco a 101-102 µg m⁻³, Comunidad Valenciana y Cataluña).

En cuanto a **la media de los valores MD8h de los 6 meses con niveles superiores de O₃** (en este informe se han calculado las MD8h promedio entre abril y setiembre, temporada de O₃ en España), superan en todos los casos los valores Guía de la OMS (2021) (60 µg m⁻³), con valores de 81-94 µg m⁻³ para el primer grupo de CCAA, y 101-102 (País Vasco-Navarra) a 115-116 (Andalucía-Madrid) µg m⁻³.

El valor de concentración del **percentil 93,2 de los valores MD8h** (fijado en 120 µg m⁻³ por la directiva 2008/50/CE, VO) y **número de superaciones anuales de 120 µg m⁻³ como MD8h** (fijado en un máximo de 25 días/año en el VO o 1 día/año en el VOLP, todavía sin vigor) muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles muy elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
 - Madrid (141 µg m⁻³ y 72 superaciones/año).
 - Cataluña (135 µg m⁻³ y 54 superaciones/año).
 - Comunidad Valenciana (131 µg m⁻³ y 64 superaciones/año).
 - Andalucía (131 µg m⁻³ y 59 superaciones/año).
 - Castilla La Mancha (127 µg m⁻³ y 47 superaciones/año).
 - Extremadura (125 µg m⁻³ y 40 superaciones/año).
 - Castilla y León (123 µg m⁻³ y 32 superaciones/año).
 - País Vasco (122 µg m⁻³ y 30 superaciones/año).
 - Baleares (122 µg m⁻³ y 27 superaciones/año).
 - Aragón (121 µg m⁻³ y 26 superaciones/año).
- CCAA con niveles elevados, próximos, pero sin superar los valores legislados para ambos parámetros:
 - Navarra (120 µg m⁻³ y 24 superaciones/año).
 - Murcia (119 µg m⁻³ y 25 superaciones/año).
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero sí los equivalentes de las guías de calidad del aire de la OMS (2021):
 - La Rioja (114 µg m⁻³ y 15 superaciones/año).
 - Galicia (111 µg m⁻³ y 14 superaciones/año).
 - Asturias (106 µg m⁻³ y 5 superaciones/año).
 - Canarias (105 µg m⁻³ y 7 superaciones/año).
 - Cantabria (103 µg m⁻³ y 3 superaciones/año).

Los **valores de exposición a la población SOMO35** siguen, en la mayoría de las CCAA, una variación relativa similar a la descrita para el percentil 93,2 y el número de superaciones anuales del valor 120 µg m⁻³ como MD8h, con rangos de 7182-10776 (Extremadura-Madrid), 6677-8236 (Navarra-Murcia) y 4392-5091 (Cantabria-Asturias) µg m⁻³ día, respectivamente para los 3 grupos distinguidos.

Las **superaciones del umbral de información a la población de 180 µg m⁻³ como media horaria**, son marcadamente superiores en Cataluña (17,6 horas/año), Castilla La Mancha (10,4) y Madrid (9,8), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2,4 a 4,2), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (0,8 a 1,2). El resto de las CCAA registra medias de entre 0 y 0,4 horas/año.

Finalmente, los **valores AOT40 para la protección de la vegetación**, siguen también una diferenciación similar pero más marcada:

- 33420, 31633, 29800 y 27597 µg m⁻³ hora, para Comunidad Valenciana, Andalucía, Cataluña y Madrid, respectivamente.
- 251100, 24632, 22902, 21964 y 21911 µg m⁻³ hora, para Baleares, Castilla La Mancha, Aragón y Castilla y León y Murcia, respectivamente.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

- 19465, 18902, 16151 y 15256 µg m⁻³ hora, Extremadura, Navarra, País Vasco y La Rioja.
- 7627 a 5096 µg m⁻³ hora, para Galicia, Canarias, Asturias y Cantabria, por orden decreciente.

IV. FENOMENOLOGÍA DE EPISODIOS DE O₃ EN ESPAÑA

IV.1. CUENCA DE MADRID

IV.1.1. Precursores de O₃

Como muestra la Figura 3, la cuenca de Madrid presenta una amplia zona ~2700 km² con concentraciones de NO₂ de fondo troposférico muy elevadas (superiores a 40 μmol m⁻² y máximos hasta 90 μmol m⁻² en la zona urbana), durante la campaña julio 2021, según las mediciones satélite TROPOMI-ESA, cubriendo no tan solo el término municipal de la ciudad de Madrid, sino extendiéndose a zonas metropolitanas de los sectores NE, E, SE y S. Ello contribuye sin duda alguna a generar episodios de O₃. Se observan también zonas hacia el NE, y SW (hacia El Atazar y S. Pablo de los Montes) con concentraciones relativamente elevadas de NO₂ debido a las emisiones del transporte por superficie, pero también al transporte de la pluma en esas dos direcciones predominantes durante el día y la noche. Se observa también una banda de NO₂ relativamente alto, al NW, hacia Collado Villalba, conectando la cuenca con CyL.

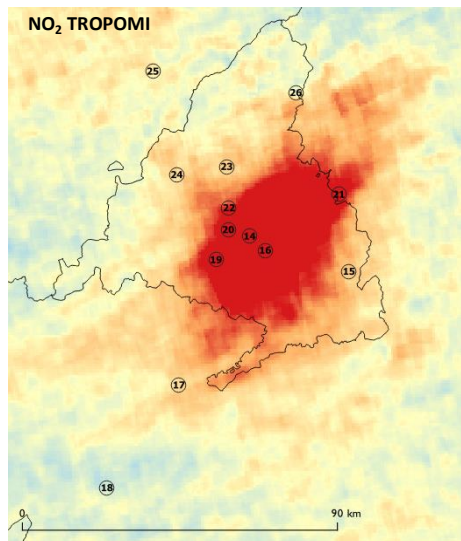


Figura 3. Variabilidad espacial de niveles de NO₂ columnar de fondo troposférico de TROPOMI-ESA de NO₂ para la campaña de Madrid de julio de 2021.

En cuanto a los COVs durante una campaña realizada del 28 junio al 14 julio de 2021 en 13 emplazamientos la cuenca de Madrid (ver Figura 4) se pudieron evaluar las concentraciones de 45 COVs (27 HCOVs y 18 OCOVs) en concentraciones superiores a 0,1 μg m⁻³, como media para los 13 emplazamientos. Para la descripción de los resultados distinguimos MAD-TRAF, estación de tráfico de Madrid Escuelas Aguirre; MAD-MET, media de estaciones del área metropolitana de Madrid (Ensanche de Vallecas, El Pardo, Alarcón, Aravaca y Azuqueca de H.); URB-REC1, media de ciudades receptoras de O₃ de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB-REC-2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); URB-REC1, media de ciudades receptoras de O₃ de (Madrid, Colmenar V., Orusco de T., Collado V.); URB-REC-2, ídem a mayor distancia (Segovia y Toledo); REG-REC1, estación de fondo regional receptora del O₃ de Madrid en el sector SW (S. Pablo de los M.), REG-REC2, ídem del sector NE (El Atazar). El grupo de ubicaciones metropolitanas se ha distinguido por estar dentro de una zona con concentraciones de NO₂ de fondo troposférico TROPOMI-ESA elevadas, por encima de 40 μmol m⁻² (Figura 3). Considerando

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs alcanzó 63 $\mu\text{g m}^{-3}$, con un claro gradiente: 114, 68, 52, 48, 43, y 66 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MAD-TRAF, MAD-MET, URB-REC1, URB-REC2, REG-REC1 y REG-REC2, respectivamente. El marcado incremento de la concentración de COVs en El Atazar (REG-REC-2) respecto a San P. de los Montes y las ubicaciones urbanas, se debe al aumento de COVs biogénicos, como luego se expondrá. Exceptuando este efecto, hay pues un claro incremento del tráfico al fondo urbano metropolitano y fondo urbano extra-metropolitano a fondo regional. En estudios realizados en el mes de julio en el Guadalquivir-2019, y 2021, Barcelona-Vic-2019 y Castellón-Interior-2021 y 2020 y CyL-2020, las concentraciones medias de COVs totales alcanzaron 157, 59, 52, 48, 21 y 17 $\mu\text{g m}^{-3}$. Así pues, los niveles de COVs de Madrid-2021 pueden considerarse relativamente elevados, y próximos a los de Barcelona-Vic-2019, Guadalquivir 2021 y Castellón-Interior 2021. Los niveles de COVs de la estación MAD-TRAF, de 114 $\mu\text{g m}^{-3}$ son inferiores a los 182 $\mu\text{g m}^{-3}$ registrados en el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva en julio de 2021. Los niveles de fondo urbano (48-63 $\mu\text{g m}^{-3}$) son más similares a las concentraciones de entre 40 y 63 $\mu\text{g m}^{-3}$ en entornos urbanos de fondo de Castellón, Barcelona, y Sevilla, y superiores a los de Valladolid, Porto y Ávila (17-38 $\mu\text{g m}^{-3}$) y sector industrial cerámico (20-35 $\mu\text{g m}^{-3}$).

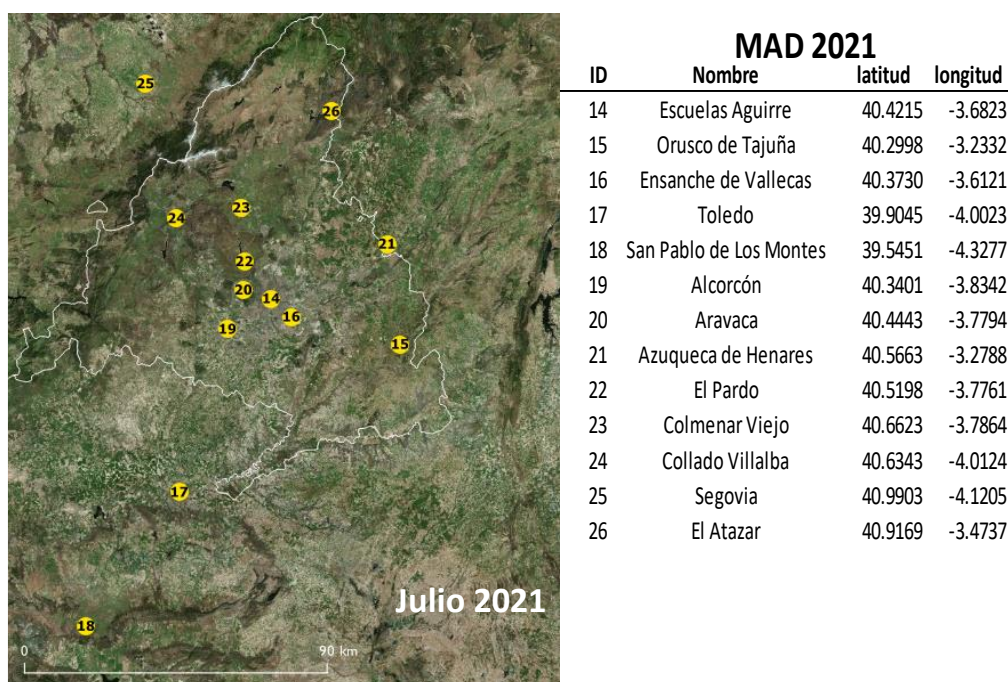


Figura 4. Localización de los dosímetros de HCOVs y OCOVs utilizados en la campaña Madrid 2021.

La Figura 5a muestra la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio en la campaña de julio 2021, dominados por hidrocarburos antrópicos (67% de la media de COVs totales, especialmente por los hidrocarburos aromáticos, 47%, seguidos de 12% alcanos y 8% alquenos), aldehídos (11%), terpenos (10%), cetonas (8%) y ésteres y ácidos carboxílicos (1% en cada caso). En el emplazamiento de tráfico de Madrid los niveles de COVs fueron un 68% superiores a los del fondo urbano de su área metropolitana, causado sobre todo por un incremento de aromáticos del 100% respecto a dicho fondo. Así mismo, el emplazamiento de tráfico y el fondo urbano de Madrid, se caracterizan por concentraciones de aromáticos superiores, representando el 61 y 50% de los COVs, respectivamente, frente al 27-

42% del resto de emplazamientos. Por otro lado, es de destacar también la diferente composición de COVs de los dos emplazamientos de fondo regional, con una concentración muy superior de terpenoides biogénicos, muy superior en El Atazar respecto a S. Pablo de los Montes (29% frente a 8%) y de aldehídos (19% frente a 13%). En el primer caso se debe a las mayores emisiones de COVs biogénicos de los bosques del sector NE frente a los del SW, y en el segundo, probablemente, a la mayor oxidación de COVs primarios (antrópicos y biogénicos) en el NE debido a los mayores niveles de O₃.

El perfil composicional de COVs de la cuenca de Madrid en julio 2021 (67% hidrocarburos antrópicos, dominados por los aromáticos 47%, 10% terpenoides y 23% OCOVs) es similar al obtenido para Guadaluquivir 2021 (67% hidrocarburos, dominados por aromáticos 41%, 6% terpenoides y 27% OCOVs). Pero marcadamente diferente de los obtenidos para CyL julio 2020 (51% hidrocarburos dominados por aromáticos 26% y alcanos 22%, 8% terpenos y 41% OCOVs), Castellón-Interior 2021 (52% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 31%, 14% terpenos, 34% OCOVs) y Guadaluquivir 2019 (78% hidrocarburos antrópicos, 6% terpenoides y 16% OCOVs) con un probable elevado impacto de emisiones petroquímicas de alcanos y alquenos; y de Barcelona-Vic julio de 2019 (50% hidrocarburos, 44% OCOVs, y 6% terpenos), con una elevada oxidación de COVs (producción de OCOVs secundarios) debido a niveles muy elevados de O₃.

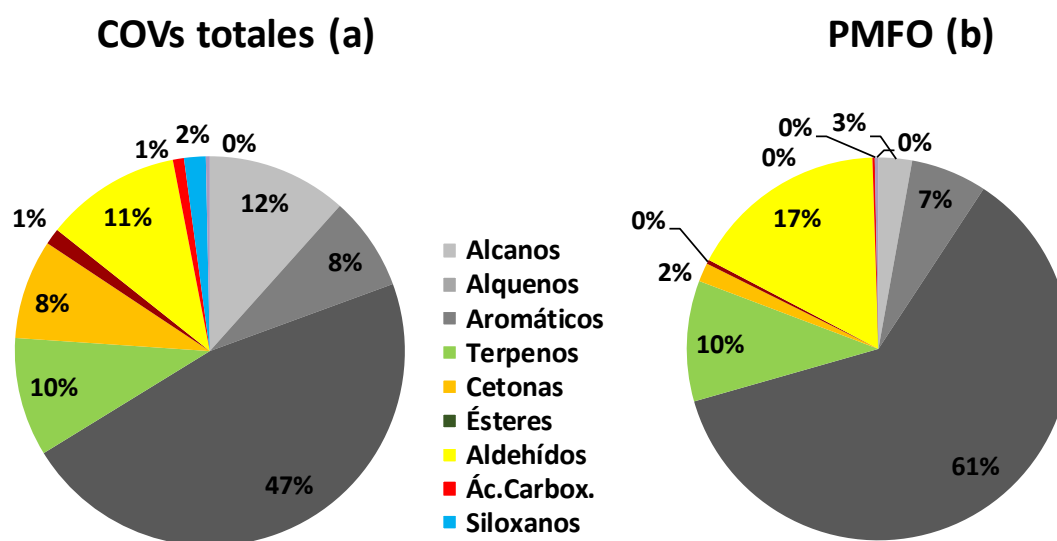


Figura 5. a) Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios totales de COVs medidos, expresado como porcentaje de la concentración media considerando los 16 emplazamientos donde se muestreó de COVs del 28 de junio al 14 de julio de 2019. b) Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) por agregación de los productos la concentración de COVs por sus respectivos valores de máxima reactividad incremental (MIR).

Se ha obtenido para cada COV su potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, en $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$) resultante de multiplicar su concentración por su MIR (*Maximum Incremental Reactivity*, en gramos de O₃ formados por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, obtenidos de Carter, 1999, 2009, 2010; y Venecek et al., 2018). Así mismo se puede obtener el PMFO total sumando los PMFOs de los COVs analizados para emplazamiento de muestreo. Obviamente, este potencial de formación es máximo, pues hay competencia entre

los COVs y es altamente probable que no todos los compuestos alcancen un máximo de formación. Además, hay compuestos no analizados, como isopreno y algunos alcanos de bajo peso molecular que tienen alto potencial de formación y no los tenemos en cuenta. No obstante, nos da una idea de cuál es el potencial de formación de O₃ de una masa de aire, y cuales los grupos de COVs que contribuyen más a ello.

Los resultados muestran que el PMFO total obtenido es muy alto, alcanzando 254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, con valores de hasta 460 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en el emplazamiento de tráfico, y el resto entre 167 (S. Pablo de los M.) y 300-305 (Ensanche de V.-El Pardo) $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$. Cabe destacar el alto PMFO de El Atazar (278 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) debido a los elevados OCOVs y terpenoides biogénicos. Así, al igual que para las concentraciones de COVs, el PMFO muestra un gradiente muy fuerte desde el tráfico de Madrid, al fondo urbano del mismo y fondo regional, aunque en el caso de El Atazar, por las razones expuestas, el PMFO es similar al de fondo urbano metropolitano. Estos valores de PMFO de Madrid en julio de 2021 (254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) caben ser calificados como de muy altos si los comparamos con los obtenidos para Castellón-Interior 2020 (65 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y CyL (53 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y Barcelona-Vic (162 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) en las campañas de julio de 2019 y 2020; inferiores o similares a los obtenidos en Guadalquivir en julio de 2019 y 2021 (438 y 216 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

La Figura 5b muestra que, como media para todos los emplazamientos, el 70% del PMFO viene generado por los hidrocarburos antrópicos (con claro dominio de los aromáticos, 61%, seguidos de alquenos, 6% y alcanos, 3%), 17% de aldehídos, 10% de terpenos y 2% de cetonas. En emplazamientos de tráfico y fondo urbano de Madrid el 85 y 75% del PMFO se genera por hidrocarburos (77 y 66% aromáticos), con tan solo 8 y 14 % por aldehídos y 5 y 9% por terpenoides. En El Atazar el origen del alto PMFO calculado es muy diferente al resto, con tan solo 35% generado por aromáticos (43% hidrocarburos), pero 31% por terpenos y 24% por aldehídos. Estas contribuciones son muy diferentes a las de S. Pablo de los M. (68% hidrocarburos, 57% aromáticos, 8% terpenos y 20% aldehídos). Las contribuciones al PMFO de Madrid en julio 2021 (71% hidrocarburos, 17% de aldehídos, 10% de terpenos y 2% de cetonas) son similares a Guadalquivir 2021 (74, 17, 7, y 2%, respectivamente) y algo superiores en hidrocarburos respecto a Castellón-Interior 2020 (56, 19, 16, 9) y CyL 2020 (54, 25, 12 y 9%), y especialmente a las de Barcelona-Vic 2019, con mayor peso de aldehídos (51, 36, 8, 2%). A su vez son ligeramente inferiores en hidrocarburos (alcanos y alquenos) a las de Guadalquivir 2019 (76, 13, 7, 2%) cuando las emisiones de la petroquímica de Huelva tuvieron un impacto probablemente relevante en los perfiles de COVs. Merece destacar que en El Atazar el perfil de PMFO (43, 24, 31, 2%) es marcadamente diferente (por enriquecimiento en terpenoides) al resto de los emplazamientos estudiados.

Los COVS con mayor contribución al PMFO medio de la cuenca de Madrid fueron **aromáticos (etilbenceno, 57 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$; o-xileno 45 y tolueno, 39, además de 4-etilbenceno, 5; propilbenceno 4, y 1,3,5, trimetilbenceno, 3), seguidos a mucha distancia por aldehídos (formaldehído y acetaldehído, 15 en cada caso; y butanal, 7), terpenos biogénicos (α -pineno, 11; camfeno, 6 y m-cimeno, 3) y sabinketona (3)**. Es importante remarcar que 156 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ del PMFO se aporta por 4 compuestos aromáticos específicos, y derivados probablemente de las emisiones del tráfico rodado. Deben también considerarse **eteno a hexeno**, no medidos en estas campañas, pero con alto MIR.

IV.1.2. Fenomenología de episodios de O₃

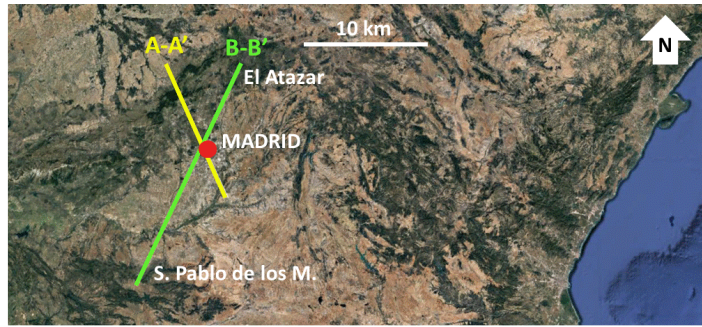
La fenomenología de los episodios de O₃ en la cuenca atmosférica de Madrid se describe en detalle en informes entregados a MITERD, la Comunidad de Madrid y el Ayuntamiento de Madrid, en Plaza et al. (1997), Diéguez et al. (2009a y 2014) y más recientemente en Querol et al. (2018). Todos estos trabajos concuerdan en que los episodios de O₃ en la cuenca están relacionados en parte con precursores emitidos en la cuenca de Madrid y en que están modulados por la compleja dinámica atmosférica regional. Los perfiles verticales (hasta 1200 m sobre el nivel del mar), obtenidos mediante globos cautivos e instrumentación miniaturizada, así como los sondeos libres de O₃ de AEMET, durante julio de 2016, mostraron cuán complejo es el O₃ en espacio y tiempo en la cuenca.

La mayor frecuencia e intensidad de episodios se registran en julio. En verano, el modelo conceptual presentado por Querol et al. (2018) para los episodios de O₃, se basa en la concatenación de episodios cortos con relativamente bajo O₃ (ventilación) que separan episodios más largos con altas concentraciones (acumulación). En la cuenca atmosférica de Madrid, durante ambos tipos de episodios, la fumigación de la superficie desde capas altas con elevadas concentraciones en O₃ (capas de alto O₃ de transporte a gran escala o estratos de reserva generados por recirculación-vertical, para venteo y acumulación, respectivamente) aporta una fracción relevante a las concentraciones de O₃ superficial en ambos tipos de episodios.

El modelo conceptual para el desarrollo de episodios agudos de acumulación (por recirculación vertical) se muestra en la Figura 6. A continuación, se resumen sus características principales.

- Los episodios de acumulación son activados por una capa de mezcla relativamente más delgada (<1500 m s.n.m. al mediodía) de lo normal para esta época estival, con vientos sinópticos ligeros y el desarrollo de vientos anabáticos a lo largo de la vertiente SE de la Sierra de Guadarrama (W y NW de la cuenca, con elevaciones de > 2400 m s.n.m.). Una altura relativamente reducida de la capa de mezcla para el verano, más baja que la altura de la Sierra, y el desarrollo de las brisas de la montaña, provocan la recirculación vertical de masas de aire atrapadas por la capa límite y la orografía, que causan el enriquecimiento en O₃ en la troposfera inferior, así como la formación de capas de reserva, desde las cuales se fumiga la superficie por la convección diurna ('b' en Figura 6).

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas



- a) Formación local y fumigación de capas de la troposfera libre con aportes de O₃ del Atlántico o del Mediterráneo + EU
- b) Formación local y fumigación de estratos de reserva generados por recirculación de masas de aire de la cuenca con capas límite a mediodía relativamente delgadas
- c) Impacto de la pluma de Madrid en diferentes periodos del día
TCL Techo de la capa límite a mediodía

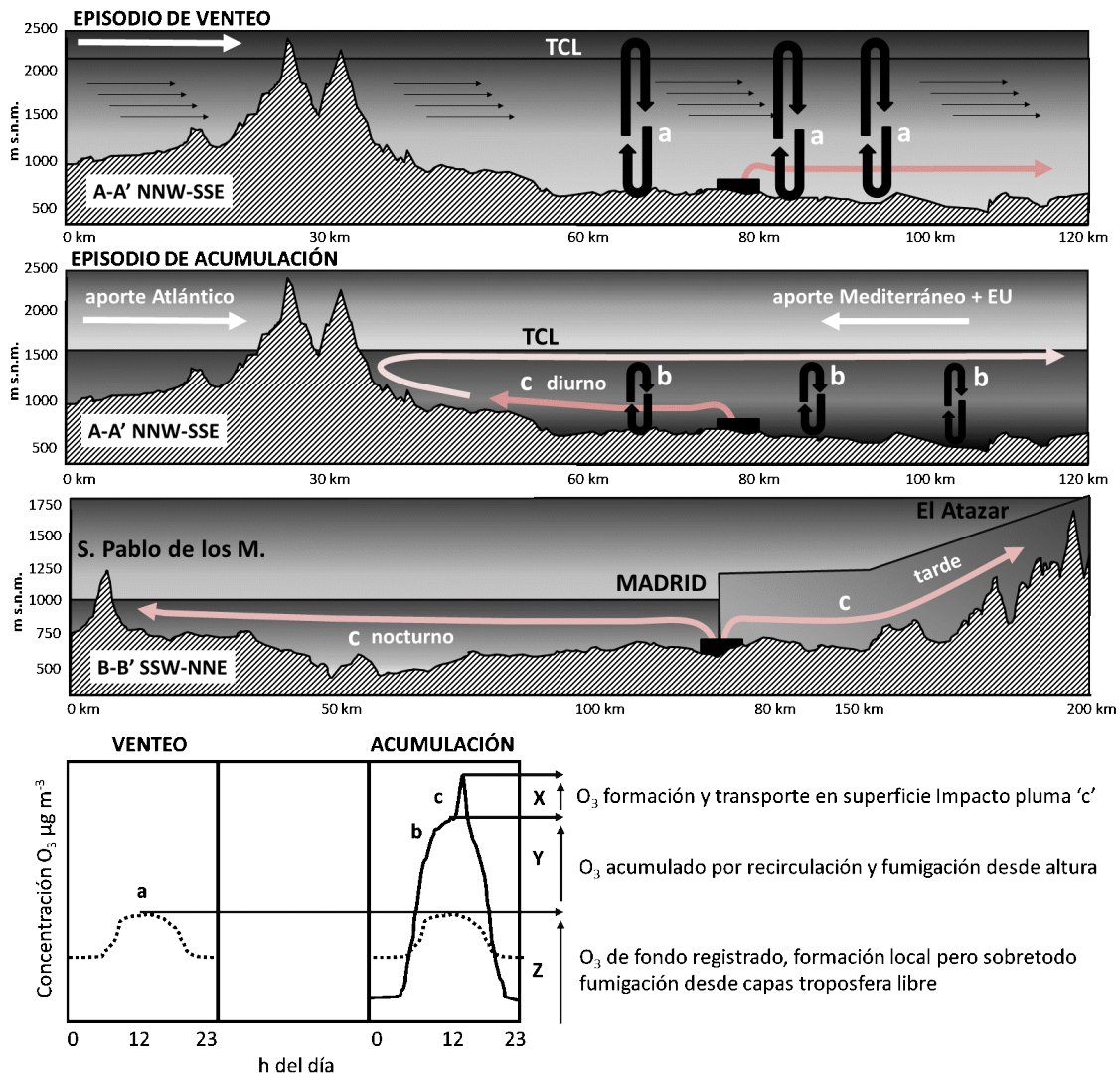


Figura 6. Modelo conceptual de los episodios de venteo (bajo O₃) y acumulación (O₃ muy alto) en la cuenca atmosférica de Madrid.

- Esta recirculación se produce, con una pluma de contaminación nocturna ('c nocturno' en Figura 6) que transporta O₃ y precursores, en dirección SW) hacia los Montes de Toledo con vientos de derrame de las laderas de la Sierra de Guadarrama, con componente NE. A medida

que se calientan las vertientes SE de Guadarrama y se desarrollan las brisas de ladera, la pluma gira hacia el NW-N-NE ('c diurno' en Figura 6) inyectando O₃ y precursores en altura que si la capa límite es baja se recirculan verticalmente. Al mismo tiempo dicha pluma afecta El Pardo, Colmenar Viejo, y, a última hora de la tarde, el Atazar ('c tarde' en Figura 6), cuando la pluma se transporta en dirección NE. Finalmente con los vientos de derrame nocturnos se produce un giro horario y se re-establece el régimen de transporte nocturno, hacia el SW.

- Durante los episodios de venteo, los vientos sinópticos son más intensos, y el techo de la capa límite generalmente alcanza > 2000 m s.n.m, la cual alcanza capas con alto O₃ transportadas desde el Atlántico o el Mediterráneo y Europa, que por fumigación afectan la superficie ('a' en Figura 6).
- En los episodios de venteo los perfiles verticales de O₃ se caracterizan por un aumento ascendente en las concentraciones, mientras que en la acumulación se caracterizan por una 'barriga', con los máximos de O₃ a bajas alturas, paralela al perfil de partículas ultrafinas, que en este caso evolucionan de manera paralela al O₃, acumulándose en la cuenca y en capas bajas.
- Así pues, en episodios agudos de O₃ se distinguen los aportes en altura hemisféricos, estratosféricos y europeos que por fumigación convectiva diurna afectan a la superficie ('Z' en Figura 6), la fumigación desde estratos de reserva inyectados por recirculación de masas de aire de la cuenca atrapados por la capa límite y la orografía ('Y' en Figura 6), y el transporte en superficie de la pluma de Madrid ('X' en Figura 6) que gira según las agujas del reloj desde el SW nocturno al N a mediodía y NE por la tarde. Las contribuciones relativas de estos aportes a las concentraciones absolutas de O₃ varían muy marcadamente en el tiempo y el espacio, pero para episodios agudos, el aporte por recirculación de masas de aire de la cuenca y por impacto de la pluma ('X+Y') se consideran muy relevantes.
- Si los análisis de sensibilidad por modelización demuestran que la reducción de precursores específicos tendría un efecto importante en la reducción de los picos de O₃, entonces las estrategias de reducción (extensión geográfica, tiempo, etc.) para disminuir los componentes Z de los de X e Y son muy diferentes. Las medidas para disminuir Z deben aplicarse a escala estatal, europea y hemisférica, mientras que los de X+Y tienen escala de cuenca aérea.
- Para aplicar medidas para reducir X+Y se pueden aplicar medidas estructurales de reducción de precursores de mayo a julio, o bien pronosticar los escenarios meteorológicos que causan los episodios de acumulación de verano en Madrid (altas temperaturas, vientos sinópticos débiles y techo de capa límite a mediodía < 1500 m s.n.m.) para aplicar medidas unos días antes y durante el episodio.

El modelo conceptual descrito en este estudio para episodios de O₃ en la cuenca de Madrid confirma la relevancia de las recirculaciones verticales (además del alto fondo atmosférico de O₃, y múltiples fuentes de precursores en la cuenca) que Millán et al. (1997, 2000), Gangoiti et al. (2001), Millán (2014) y Diéguez et al., (2009a, 2014) describieron, controlado en este caso por condiciones sinópticas específicas y altura de la capa límite. Así, Otero et al. (2016) demuestran que, en Europa Central, la temperatura más alta es el parámetro más estadísticamente relacionado para los episodios de O₃, mientras que en la cuenca occidental mediterránea es el nivel de O₃ registrado el día anterior (reflejando la recirculación).

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

En base a los resultados de los análisis de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- La cuenca de Madrid, junto a la de Barcelona-Vic, registra los episodios más agudos en España de contaminación por O₃, con el mayor número de superaciones anuales por estación del valor objetivo de protección a la salud, y el segundo lugar en cuanto a las del umbral de información a la población.
- Los episodios más agudos se registran en episodios de acumulación de O₃ en la cuenca con procesos de recirculación vertical de masas de aire por las brisas de montaña de la vertiente SE de la Sierra del Guadarrama y que son obstaculizadas por capas de mezcla relativamente bajas (< 1500 m) a mediodía, e intensos procesos de fumigación desde los estratos de reserva (resultantes al inyectar las masas de aire contaminadas por las citadas vertientes y quedar atrapadas bajo el techo de la capa de mezcla) que acumulan y concentran el O₃. Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.
- Los episodios terminan con escenarios de venteo con flujos generalmente de componente W y NW que limpian la atmósfera de la cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el N de África (Gangoiti et al., 2006b).
- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de O₃ a las concentraciones superficiales en el área de estudio:
 - Producción local de O₃ a partir de precursores emitidos en la cuenca, con máximos a las 12h UTC.
 - Transporte horizontal de O₃ en la masa de aire contaminada por el área metropolitana de Madrid hacia el norte, primero y noreste por la tarde, con máximos entre las 11 y 12h UTC en el norte, y 16-18h UTC en el El Atazar.
 - Fumigación vertical de O₃ desde estratos de reserva y O₃ de fondo troposférico, ambos en altura, hasta la superficie, favorecida en cuenca, donde la generalmente gran altura de la capa de mezcla lo permite. Este aporte tiene un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
 - Recirculación vertical de masas de aire ricas en O₃ al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde Madrid al Guadarrama por las brisas diurnas, por interacción con la orografía de la sierra y con alturas de capa de mezcla a mediodía < 1500 m, lo cual atrapa las circulaciones y genera un transporte de nuevo hacia la cuenca formando estratos de reserva. Si la altura de la capa de mezcla es superior a la sierra de Guadarrama estos procesos no se favorecen y se producen episodios de O₃ mucho menos intensos o no se producen.
 - Aportes regionales de O₃ y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.
 - Aportes de un fondo elevado de O₃ en la troposfera libre debido a flujos hemisféricos de gran escala.
 - Aportes de O₃ a la troposfera libre por intrusiones de masas de aire estratosféricas.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen

simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de O₃ en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de O₃ más intensos, la contribución local (de la cuenca y de la recirculación) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).

- Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de O₃ están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de O₃, se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.
- Con una alta probabilidad, tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de NO_x y COVs en el área metropolitana de Madrid, pueden dar lugar a reducciones evidentes de O₃, tanto en El Atazar y San Pablo de los Montes, como en Madrid, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado (Querol et al., 2021).
- El mapa de NO₂ de fondo troposférico obtenido por mediciones satelitales TROPOMI-ESA muestra sobre esta cuenca una gran área (~2700 km²) con muy elevadas concentraciones de NO₂ que sin duda propicia los episodios tan agudos de O₃ que en ella se registran, confluyendo un tráfico denso, generación eléctrica y un gran aeropuerto, además de emisiones de quemados agrícolas de biomasa.
- Los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O₃ en la cuenca de Madrid son: etilbenceno (57 μg O₃ m⁻³), xileno (45), tolueno (39), formaldehído (15), acetaldehído (15), a-pineno (11), butanal (7), camfeno (6) y 4-etiltolueno (5). Es decir, 156 μg O₃ m⁻³ del PMFO se aporta por 4 compuestos aromáticos específicos, y derivados probablemente de las emisiones del tráfico rodado. Sobre los antropogénicos de esta lista es sobre los que se sugieren actuar para reducir preferencialmente sus concentraciones.

IV.2. CUENCA DE BARCELONA-VIC

IV.2.1. Precursores de O₃

La Figura 7 muestra los niveles promedio de NO₂ (a) y O₃ (b) medidos en superficie por las estaciones de calidad del aire y los dosímetros durante el periodo de muestreo en verano de 2019. Se muestra también la medición de NO₂ en columna troposférica medida por TROPOMI-ESA, donde se observa claramente la presencia del gran foco de NO₂ del área metropolitana de Barcelona (AMB). Tanto en las mediciones con estaciones de calidad del aire como dosimetría, se observa un decrecimiento general de las concentraciones de NO₂ desde el sur (Barcelona ciudad) a norte (Plana de Vic). En cuanto al O₃ (Figura 7b), las mayores concentraciones medidas en estaciones de calidad del aire (>90 µg m⁻³) se observan en áreas montañosas como el Montseny y Bellver de Cerdanya, incluso dentro del municipio Barcelonés (Observatorio Fabra, >100 µg m⁻³), influenciadas por altos niveles de O₃ diurnos y nocturnos, donde las bajas concentraciones de NO, no consumen el O₃ presente, contrariamente a lo que sucede en otras estaciones influenciadas por la titración nocturna de O₃ en zonas urbanizadas e industrializadas. En cuanto a las medidas corregidas de dosímetros, la ausencia de titración nocturna de O₃ hace que las medias superiores sean las de emplazamientos de mayor altura por quedar nocturnamente fuera de la capa de mezcla y no consumirse O₃, así como algunas costeras que pueden recibir O₃ nocturno por la brisa tierra-mar.

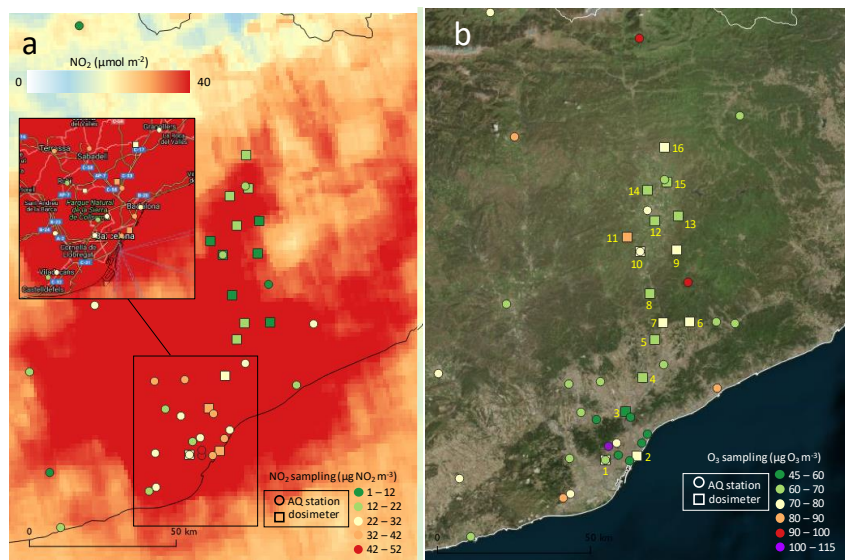


Figura 7. Variabilidad espacial en el eje Barcelona-Vic de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de NO₂ (a) y O₃ (b) durante el muestreo (03/07/2019 al 17/07/2019). En la figura izquierda se han añadido las observaciones de TROPOMI de NO₂ troposférico para complementar la información de NO₂. En ambas figuras se han añadido los resultados de todas las estaciones de calidad del aire de la región (círculos) con al menos un 60% de disponibilidad de datos durante el muestreo. La numeración en color amarillo de la figura de la derecha, corresponde a la numeración asignada a los dosímetros.

En cuanto a los COVs, el análisis de HCOVs (36 con concentraciones >0.1 µg m⁻³) y OCOVs (29) realizado del 3 al 17 julio de 2019 en 16 emplazamientos entre la costa de Barcelona y el extremo norte de la Plana de Vic (Figura 8) reveló una concentración media de COVs de 52 µg m⁻³ siendo Montcada y Parets del Vallès las localizaciones con mayor concentración (82 y 80 µg m⁻³), seguidas de las dos de la ciudad de Barcelona (IDAEA y Bogatell, 63 y 61 µg m⁻³); y los

emplazamientos rurales de la Plana de Vic los de menor concentración (Tona, Muntanyola y St. J. Vilatorra, 39-40 $\mu\text{g m}^{-3}$). En estudios realizados en el mes de julio de Guadalquivir 2019 y 2021, Madrid 2021, Castellón-Interior, 2021 y 2020 y Castilla y León 2020 la suma de COVs alcanzó 157, 59, 63, 48, 21 y 17 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, pudiéndose pues considerar los niveles de COVs de Barcelona-Vic (52 $\mu\text{g m}^{-3}$) como intermedio-altos.

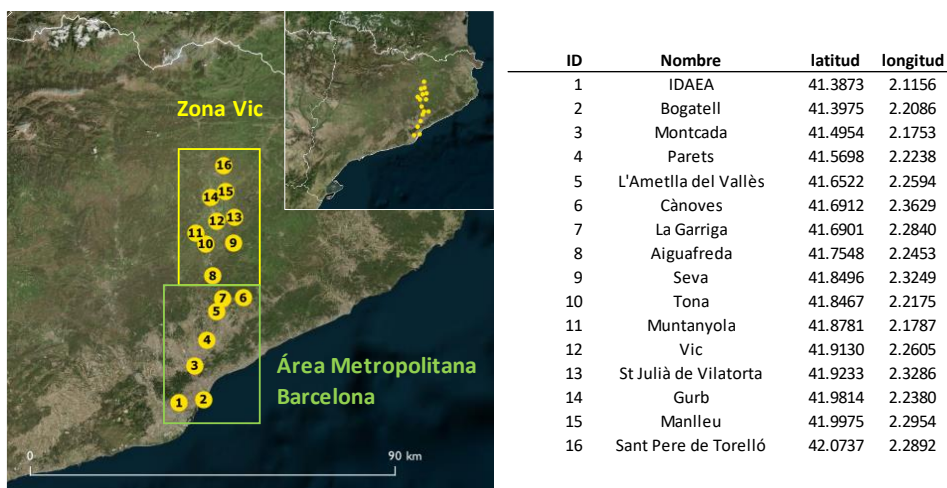


Figura 8. Localización de los dosímetros utilizados para el muestreo y análisis de COVs, NO₂ y O₃ en Barcelona-Vic en julio 2019.

La Figura 9a muestra que los grupos dominantes son los hidrocarburos, que contribuyen a la mayor parte de la concentración de COVs (50%), de los cuales un 25% son aromáticos, un 13% alcanos y un 12% alquenos. Los aldehídos contribuyen con 26%, los ésteres 8%, terpenos 6%, cetonas 6%, ácidos carboxílicos 3% y siloxanos 1% (44% OCOVs). Este perfil de COVs es marcadamente diferente a los obtenidos en campañas de Guadalquivir 2019 y 2021 y Madrid 2021, con un mayor predominio de hidrocarburos (78, 67 y 67%) debido sobre todo a mayores proporciones de aromáticos (47 y 41% en Guadalquivir y Madrid 2021) o alcanos y alquenos (34 y 24% en Guadalquivir 2019). Los perfiles de Castellón-Interior 2020 (57% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 28% y alcanos 24%, 5% alquenos, 11% terpenos, 15% aldehídos, 11% cetonas, 2% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 3% siloxanos), Castellón-Interior 2021 (52% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 31, seguidos de 14% alcanos y 7% alquenos, 14% terpenos, 19% aldehídos, 10% cetonas, 2% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 2% siloxanos) y Castilla y León 2020 (51% hidrocarburos antrópicos, con dominio de aromáticos 26, seguidos de 22% alcanos y 3% alquenos, 8% terpenos, 20% aldehídos, 15% cetonas, 1% ésteres, 1% ácidos carboxílicos y 4% siloxanos) son más parecidos a los de Barcelona-Vic 2019.

Barcelona-Vic se caracteriza por una alta proporción de aldehídos y de ésteres y cetonas (OCOVs en general) respecto a los perfiles de COVs obtenidos en las otras campañas, Guadalquivir se caracteriza por una elevada proporción de hidrocarburos antrópicos, especialmente alcanos y aromáticos, y Castilla y León y Castellón-Interior parecen tener una composición de COVs similar a la de Barcelona-Vic. La alta proporción de OCOVs de Barcelona-Vic, probablemente se debe a su generación a partir de HCOVs en una atmósfera muy oxidante (con elevados niveles de O₃) y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire. Este hecho retro-alimenta el O₃, ya que en la mayoría de los casos el HCOV del que deriva el OCOV, como el formaldehído, presenta una mayor capacidad de formación de O₃ que el HCOV oxidado. Así, los niveles de formaldehído

son más elevados porque las concentraciones de O₃ son más altas, y a su vez el formaldehído genera mucho más O₃ en su oxidación.

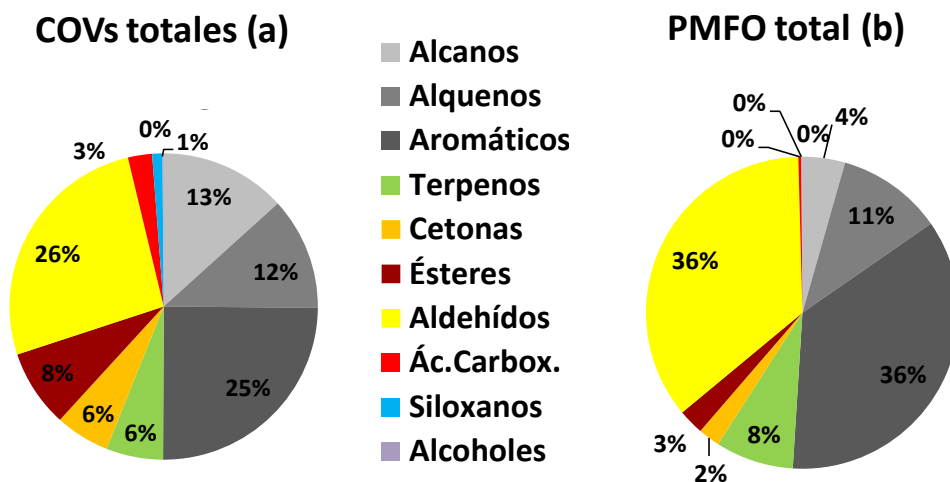


Figura 9. a) Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios totales de COVs medidos, expresada como porcentaje de la concentración media considerando los 16 emplazamientos donde se muestreó de COVs del 3 al 17 julio de 2019. b) Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO) por agregación de los productos la concentración de COVs por sus respectivos valores de máxima reactividad incremental (MIR).

Para un número elevado de COVs las concentraciones son muy superiores en el AMB respecto a la Plana de Vic, sin embargo, dentro de la Plana de Vic, destaca Manlleu y St. P. de Torelló, donde los niveles incrementan respecto al resto. Así, se alcanzan máximos de COVs de 81 y 79 $\mu\text{g m}^{-3}$ en AMB, seguidas de 63 y 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ en ambiente urbano de la ciudad de Barcelona; mientras que los emplazamientos rurales de la Plana de Vic registran concentraciones de hasta 38-39 $\mu\text{g m}^{-3}$. Manlleu y St. P. Torelló registran niveles ligeramente más elevados dentro de la Plana de Vic, con 45-48 $\mu\text{g m}^{-3}$. En Manlleu-St. P. Torelló, en la Plana de Vic, pero con elevada influencia industrial, las proporciones de los diferentes grupos son muy similares a el AMB, con mayor proporción de hidrocarburos (59%, derivados de una alta contribución de aromáticos, con 37%) y se reducen los ésteres a una tercera parte. En el resto de la Plana de Vic, se reducen los hidrocarburos a un 50% e incrementan ligeramente aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (39% conjuntamente).

Se ha obtenido para cada COV su potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, en $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$) resultante de multiplicar su concentración por su MIR (*Maximum Incremental Reactivity*, en gramos de O₃ formados por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, obtenidos de Carter, 1999, 2009, 2010; y Venecek et al., 2018). Así mismo se puede obtener el PMFO total sumando los PMFOs de los COVs analizados para emplazamiento de muestreo. Obviamente, este potencial de formación es máximo pues hay competencia entre los COVs y es altamente probable que no todos los compuestos alcancen un máximo de formación. Además, hay compuestos no analizados, como isopreno y algunos alcanos de bajo peso molecular que tienen alto potencial de formación y no los tenemos en cuenta. No obstante, nos da una idea de cuál es el potencial de formación de O₃ de una masa de aire, y cuales los grupos de COVs que contribuyen más a ello.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

Los resultados muestran que el PMFO total obtenido es elevado, alcanzando 162 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, con valores máximos de 259 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en Montcada, y mínimos de 120 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en Tona, y medias de 200, 149 y 127 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para el AMB, Manlleu-St. P. Torelló y los emplazamientos rurales de la Plana de Vic. Estos valores de PMFO total son muy superiores a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 (65 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y Castilla y León 2020 (53 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), pero muy inferiores a los de Guadalquivir 2019 (438 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), y algo inferiores a los de Castellón-Interior 2021, Guadalquivir 2021, y Madrid 2021 (172, 209 y 254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el Guadalquivir con mayor PMFO que el Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O₃ y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O₃, mientras que en el Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO_x, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Así mismo, en Montcada y Parets, seguidos de los emplazamientos del interior de Barcelona, los valores de PMFO son los más altos, mientras que los niveles de O₃ son los más bajos, situación inversa a la que ocurre en Tona. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales es mucho más baja que en las regiones indicadas.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs muestra que, como media, la principal generación de O₃ en Barcelona-Vic se debe a la oxidación de los hidrocarburos (51%, sobretodo aromático 36% y alquenos 11%, con solo 4% alcanos) y aldehídos (36%), seguidos por terpenos (8%) y cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos (2, 3 y <1%, respectivamente) (Figura 9b). En el AMB y en Manlleu-St. P. Torelló, el PMFO derivado de los hidrocarburos es superior (51 y 57%, respectivamente), con respecto a la zona rural (47%), contrariamente a la contribución de los aldehídos, con 24 y 27% para las dos primeras zonas y 30% para la rural. Los terpenos contribuyen al 8% del PMFO de la zona rural, y 5 y 2% en AMB y Manlleu-St. P. Torelló, respectivamente. Estas contribuciones al PMFO del Barcelona-Vic (51% hidrocarburos, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres, 2% cetonas, <1% ácidos carboxílicos, lo cual supone un 41% OCOVs) están enriquecidas en OCOVs, especialmente aldehídos, respecto a las obtenidas en Castellón-Interior 2020 (56% hidrocarburos, 19% aldehídos, 16% terpenos, 9% cetonas, 28% OCOVs), Castellón Interior 2021 (52% hidrocarburos, 29% aldehídos, 16% terpenos, 2% cetonas, 32% OCOVs), Castilla y León 2020 (54% hidrocarburos, 12% terpenos, 9% cetonas y 25% aldehídos, 34% OCOVs); y especialmente Guadalquivir 2019 (76% hidrocarburos, 13% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas, 17% OCOVs), Guadalquivir 2021 (73% hidrocarburos, 18% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas, 20% OCOVs) y Madrid 2021 (71% hidrocarburos, 17% aldehídos, 10% terpenos y 2% cetonas, 19% OCOVs), con mayor peso de hidrocarburos.

Como ya hemos indicado anteriormente, la mayor concentración de aldehídos (OCOVs secundarios generalmente procedentes de la oxidación de HCOVs, aunque puedan existir emisiones primarias de ellos), es probablemente resultado de los elevados niveles de O₃ de esta zona respecto al resto de las cuencas aéreas estudiadas. Pero a su vez estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un elevado PMFO que hace incrementar los niveles de O₃ muy marcadamente. Así pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros compuestos y generan más O₃ una vez formados.

Esta cuenca se caracteriza por un marcado incremento de la contribución de OCOVs al PMFO total, en cuyos cálculos de PMFO destacan por sus mayores contribuciones los **aromáticos (tolueno, 22 µg O₃ m⁻³; etilbenceno, 8; o-, y m,p-xileno, 8 y 8; y 1,3,5 trimetilbenceno, 44), múltiples aldehídos (heptanal, 10; butanal, 8; formaldehído, 6; glicolaldehído, 6, pivaldehído, 7; acetaldehído, 4; y nonanal, 4), los terpenos (α-pineno, 6; y camfeno, 5) y un éster (butilacetato, 4)**. Dado que los alquenos <C₆, **eteno a hexeno**, con MIR entre 5,1 y 9,3 g O₃ g⁻¹ COV, y no detectables por el sistema de muestreo utilizado, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C₅, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

IV.2.2. Fenomenología de episodios de O₃

La Plana de Vic, situada unos 50 km al N de Barcelona, registra episodios estivales de O₃ de alta frecuencia e intensidad, siendo con la Cuenca de Madrid, el valle del Guadalquivir, y la cuenca de Puertollano las zonas más problemáticas para este contaminante (Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2016).

La compleja orografía de la zona la protege de las advecciones atlánticas y masas de aire continentales, pero también dificulta la dispersión de contaminantes (Baldasano et al., 1994). Los dos ríos principales de la zona (Llobregat y Besòs) fluyen perpendicularmente al mar y enmarcan la ciudad de Barcelona. Los valles de ambos ríos juegan un papel importante en la creación de patrones de flujo de aire. El río Congost es afluente del río Besòs y su valle conecta la llanura de Vic con la Depresión Prelitoral. El AMB se extiende a través de las depresiones Pre-Costeras y Costeras y es un área densamente poblada y muy industrializada con grandes emisiones provenientes del tráfico rodado, aéreo y marítimo, industrias, quema de biomasa, generación de energía, agricultura y ganadería. Durante el verano, el acoplamiento diario de los vientos ascendentes y las brisas marinas puede provocar la penetración de masas de aire contaminadas hasta 160 km hacia el interior, canalizadas desde el AMB hacia el norte por la compleja orografía de la zona. Estas masas de aire son inyectadas a grandes altitudes (2000-3000 m s.n.m.) por las sierras pre-pirenaicas y pirenaicas. Por la noche predomina la brisa terral y los vientos fluyen hacia el mar seguidos por hundimiento de las masas de aire, que pueden ser transportadas nuevamente por la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Toll y Baldasano, 2000; Gangoiti et al., 2001; Gonçalves et al., 2009; Millán, 2014; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019). En condiciones de falta de forzamiento a gran escala y el desarrollo de una baja térmica sobre la Península Ibérica que obliga a la confluencia de los vientos superficiales de las zonas costeras hacia la meseta central, esta recirculación vertical de las masas de aire da lugar a episodios regionales de O₃ estivales en el Mediterráneo occidental. Además, puede haber contribuciones externas de O₃, como el

transporte hemisférico o intrusiones estratosféricas (Kalabokas et al., 2007, 2008, 2017; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019).

Massagué et al. (2019) analizaron los episodios de O₃ registrados en esta cuenca entre 2005 y 2017. Los resultados mostraron una tendencia decreciente generalizada para el fondo regional de O₃, así como el conocido aumento en el O₃ urbano y las pendientes decrecientes de NO urbano más alto en comparación con las del NO₂. Se concluyó que los episodios de O₃ más intensos en la Plana de Vic son causados por:

- Un O₃ de fondo regional relativamente alto (debido a una combinación de contribuciones continentales, hemisféricas-troposféricas y estratosféricas).
- Fumigación superficial intensiva de las capas superiores de O₃ de la troposfera media que surgen de la concatenación de la recirculación vertical de masas de aire.
- Una importante contribución de O₃ del transporte / canalización hacia el norte de la columna de contaminación de la AMB. La alta relevancia de la contribución de O₃ local-diaria durante los episodios de contaminación más intensos se deduce claramente del análisis de datos de O₃ (concentración superficial) y de los altos niveles de fondo NO₂ medidos por el satélite TROPOMI-ESA.

La Figura 10 muestra el modelo conceptual de desarrollo de episodios agudos de O₃ en la cuenca Barcelona-Vic, basado en los trabajos de Millán et al. (1997, 2000, 2002), Toll y Baldasano (2000), Gangoiti et al. (2001), Gonçalves et al. (2009), Millán (2014), Valverde et al. (2016), Querol et al. (2017) y Massagué et al. (2019). Estos se suelen desarrollar en verano, sobre todo en julio, cuando las condiciones atmosféricas están dominadas por circulaciones de mesoescala. Durante el verano, se intensifica la circulación de brisas de mar y de montaña que transportan las masas de aire marinas hacia el interior, arrastrando precursores y O₃ hacia el interior por los valles del Besòs y Congost hacia la Plana de Vic, y ya a últimas horas de la tarde hacia el pre-pirineo (transporte 'a1' en la Figura 10). En este sector, la intersección del transporte superficial con la orografía inyecta en altura (>2 km) las masas de aire superficiales enriquecidas en O₃ y precursores. En altura el viento dominante es del W / NW y transporta esas masas de aire hacia el mar formando estratos de reserva ricos en O₃ (transporte 'b') y desacoplados de la circulación en superficie. Por la noche, el terral transporta las masas de aire de la cuenca hacia el mar a través de la cuenca (transporte 'c'), y el O₃ se consume por titración y ozonólisis al no producirse generación, registrándose niveles muy bajos de O₃ ('l' en Figura 10).

Sobre el mar los estratos de reserva ricos en O₃ se hundén por subsidencia compensatoria (transporte 'd'), de manera que enriquecen en O₃ la masa de aire marina que al día siguiente vuelve a arrastrar la contaminación de la costa hacia el interior (transporte 'a2'). Además, a esas masas de aire marinas se les añade las contribuciones (de O₃ y precursores) regionales desde Marsella, Tarragona, Italia y transporte marino (transporte 'e') que pueden ser más o menos relevantes respecto al regional, dependiendo de la situación meteorológica y la actividad antropogénica.

Al día siguiente (día 2) el intenso calentamiento de la tierra debido a la fuerte radiación solar genera otra vez O₃ en la cuenca y regionalmente, desde horas tempranas en la mañana. Además, y de manera muy relevante, la actividad convectiva asociada a este calentamiento hace crecer la capa de mezcla y produce la fumigación ('f') desde los estratos de reserva ('b') y el fondo troposférico (en ocasiones enriquecido por intrusiones estratosféricas) ('g'), creando fuertes

aumentos en las concentraciones de O₃ con un máximo a las 12 h UTC ('II' en Figura 10, de la fumigación y generación regional de O₃). Ese mismo día la brisa transporta otra vez las masas de aire desde el mar tierra adentro ('a2') creando otra vez el hundimiento compensatorio de los estratos de reserva envejecidos (incluido el O₃) y de masas de aire de la troposfera libre enriquecidas en O₃ por aportes hemisféricos, regionales y/o intrusiones estratosféricas (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). Esta masa de aire arrastrada por las brisas diurnas que contiene O₃ recirculado y aportes externos ('a2'), alcanza la Plana de Vic entre las 13 y 15 h UTC, generando un segundo máximo de O₃ ('III' en Figura 10) más pronunciado que el antecedente, de formación y fumigación ('II'). Este máximo se registra en el pre-pirineo sobre las 16-18 h UTC. Si este escenario, denominado (al igual que en las cuencas del Guadalquivir, Madrid y de la costa de la Comunidad Valenciana) episodios de 'ACUMULACIÓN' perdura varios días, el segundo pico diurno suele producir las superaciones del valor objetivo de protección a la salud humana, y del umbral de horario de información. Su duración suele ser de entre 3 y 7 días ('a3 y a7'), y finaliza con procesos denominados de 'VENTEO' de la cuenca, en donde las circulaciones de escala sinóptica, generalmente del W y NW limpian la atmósfera envejecida con flujos de transporte de las masas contaminantes hacia el N de África (Gangoiti et al., 2006b). Cuando este venteo cesa, pueden desarrollarse nuevos episodios de contaminación.

En la zona se ha superado también en 2018 y 2019 el umbral de alerta de 240 µg m⁻³ horarios, coincidente con escenarios de acumulación en los que además se han evidenciado contribuciones importantes de O₃ y precursores desde Marsella o Tarragona.

El marcado aumento de la altura de la capa de mezcla en la Plana de Vic en comparación con el AMB (Soriano et al., 2001; Querol et al., 2017) puede producir un transporte preferencial e intensivo de O₃ desde las capas 'b' y 'g' superiores a la superficie ('f' en Figura 10).

La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de O₃ en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de O₃ más intensos, la contribución local (de la cuenca y de la recirculación)-regional (sobre todo de Marsella, Italia, Tarragona, y del transporte marítimo) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).

Además, la intensidad y frecuencia de los episodios de O₃ están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera (Vautard et al., 2007; Gerova et al., 2007; Querol et al., 2016; Guo et al., 2017). Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de O₃, se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.

Massagué et al. (2019) determinaron un potencial de disminución máximo, mediante la aplicación de medidas a corto plazo, a escala de la cuenca, para reducir las emisiones de precursores de O₃, de 49 µg O₃ m⁻³ (32%) de las concentraciones diurnas promedio. Las medidas implementadas estructuralmente entre junio y julio (cuando se registran con mayor frecuencia los episodios), en lugar de episódicamente, podrían resultar en importantes disminuciones adicionales de O₃ porque no solo se reduciría el O₃ local proveniente de la pluma de la AMB, sino

también el O₃ recirculado, y por lo tanto la intensidad de la fumigación de O₃ en la llanura. Por lo tanto, es muy probable que tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de NO_x y COVs en el AMB, den como resultado reducciones evidentes de O₃ en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado (Querol et al., 2021).

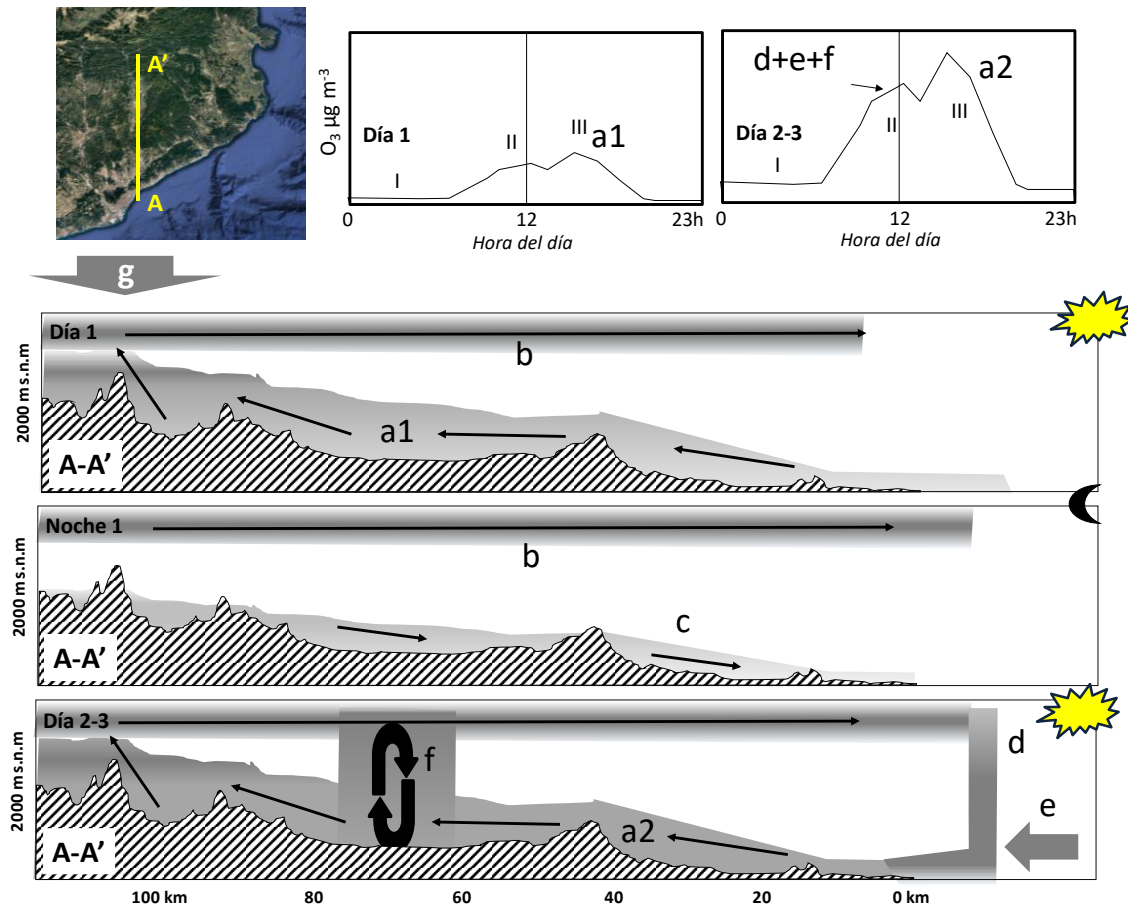


Figura 10. Modelo conceptual de generación de episodios estivales de O₃ en la Cuenca de Barcelona-Vic. Ver definición de 'a' a 'g' y 'I' a 'III' en el texto.

En base a los resultados del análisis de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- La cuenca de Barcelona-Vic, registra los episodios más agudos de contaminación por O₃, con el mayor número de superaciones anuales por estación del umbral de información a la población de toda España, y uno de los más altos en cuanto a superación del umbral de protección a la salud, si consideramos las estaciones de la Plana de Vic.
- Los episodios más agudos se registran en episodios de acumulación de O₃ en la cuenca, en los que además de los aportes sucesivos de O₃ y precursores desde la costa a Vic, se producen procesos de recirculación vertical de masas de aire e intensos procesos de fumigación desde estratos de reserva inyectados en altura, que acumulan y concentran el O₃. Estos episodios suelen durar entre 3 y 7 días.

- Las superaciones del umbral de alerta de O₃ se han registrado en la zona en este escenario de acumulación, al cual se le ha añadido contribuciones de O₃ y precursores importantes a nivel regional (Marsella, Tarragona, transporte marítimo), que son transportadas hacia la costa barcelonesa por circulaciones sinópticas y posteriormente arrastradas hacia el interior por las brisas marinas.
- Los episodios terminan con escenarios de venteo con flujos generalmente de componente W y NW que limpian la atmósfera de la cuenca expulsando por lo general la contaminación hacia el N de África (Gangoiti et al., 2006b).
- Se pueden diferenciar las siguientes contribuciones de O₃ a las concentraciones superficiales en el área de estudio:
 - Producción local de O₃ a partir de precursores emitidos en la cuenca, con máximos a las 12h UTC.
 - Transporte horizontal de O₃ en la masa de aire contaminada por el área metropolitana hacia el norte transportada y canalizada hacia los valles del Besòs-Congost, con máximos entre las 13 y 15h UTC en la Plana de Vic, y 16-18h UTC en el pre-Pirineo.
 - Fumigación vertical de O₃ desde estratos de reserva y O₃ de fondo troposférico, ambos en altura, hasta la superficie, favorecida en la Plana de Vic, donde la altura de la capa de mezcla lo permite. Este aporte tiene un máximo también sobre las 12 h UTC, coincidiendo con la máxima convección.
 - Recirculación vertical de masas de aire ricas en O₃ al inyectar en altura las masas de aire transportadas desde la costa por las brisas diurnas, por interacción con la orografía pre-pirenaica; transporte en altura hacia el E y SE por flujos dominantes de W y NW; hundimiento de estos estratos de reserva en el mar por subsidencia compensatoria; y arrastre hacia el interior de nuevo con las brisas diurnas del siguiente día.
 - Aportes regionales de O₃ y precursores desde zonas como Marsella, Tarragona y transporte marítimo del Mediterráneo, tanto en altura como en superficie.
 - Aportes de un fondo elevado de O₃ en la troposfera libre debido a flujos hemisféricos de gran escala.
 - Aportes de O₃ a la troposfera libre por intrusiones de masas de aire estratosféricas.
- La principal complejidad de este sistema surge del hecho de que todas estas contribuciones verticales / horizontales y locales / regionales / hemisféricas / estratosféricas se producen simultáneamente a lo largo del día, y que todas contribuyen a las concentraciones de O₃ en superficie con diferentes proporciones que pueden variar en gran medida con el tiempo y el espacio en la misma área de estudio. Sin embargo, para los episodios de O₃ más intensos, la contribución local (de la cuenca y de la recirculación)-regional (sobre todo de Marsella, Italia, Tarragona, y del transporte marítimo) podría ser muy relevante para causar las superaciones de los citados umbrales normativos (Pay et al., 2019).
- La intensidad y frecuencia de los episodios de O₃ están parcialmente favorecidas por las olas de calor en verano y primavera. Si las emisiones locales y regionales de precursores son elevadas, la intensidad de los episodios también será alta. Por lo tanto, aunque las olas de calor aumentan la gravedad de los episodios de O₃, se debe realizar un esfuerzo para reducir los precursores para disminuir su intensidad.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

- Con una alta probabilidad, tanto las medidas estructurales como las episódicas para reducir las emisiones de NO_x y compuestos orgánicos volátiles (COV) en el área metropolitana de Barcelona y las comarcas del Vallés Oriental y Occidental, pueden dar lugar a reducciones evidentes de O₃ en la Plana de Vic, tal como ocurrió en junio-julio 2020, por la reducción de emisiones del tráfico rodado (Querol et al., 2021).
- El mapa de NO₂ de fondo troposférico obtenido por mediciones satelitales TROPOMI-ESA muestra sobre esta cuenca una gran área (~2000 km²) con muy elevadas concentraciones de NO₂ que sin duda propicia los episodios tan agudos de O₃ que en ella se registran, confluendo un tráfico denso, varias centrales térmicas, dos cementeras, una gran metalurgia, una alta densidad de otras emisiones industriales, un gran puerto y un aeropuerto, además de emisiones de quemadas agrícolas de biomasa.
- Los COVs de la cuenca se caracterizan por una alta proporción de COVs oxigenados (OCOVs) producidos por la oxidación de hidrocarburos (HCOVs) debido a los altos niveles de O₃ registrados. Estos OCOVs, a su vez tienen un potencial de formación de O₃ superior a los HCOVs oxidados. Por tanto, los altos niveles de O₃ y la oxidación de HCOVs retroalimenta la formación de nuevo O₃. Otro producto de esta oxidación es la formación de compuestos particulados orgánicos secundarios que incrementan regionalmente los niveles de PM_{2.5}.
- Los principales precursores (con mayor contribución al PMFO) de O₃ en Barcelona-Vic son los **aromáticos (tolueno, 22 μg O₃ m⁻³; etilbenceno, 8; o-, y m,p-xileno, 8 y 8; y 1,3,5 trimetilbenceno, 44), múltiples aldehídos (heptanal, 10; butanal, 8; formaldehído, 6; glicolaldehído, 6, pivaldehído, 7; acetaldehído, 4; y nonanal, 4), los terpenos (α-pineno, 6; y camfeno, 5) y un éster (butilacetato, 4)**. Dado que los alquenos <C₆, **eteno a hexeno**, con MIR entre 5.1 y 9.3 g O₃ g⁻¹ COV, y no detectables por el sistema de muestreo utilizado, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. Se sugieren actuar sobre sus emisiones antropogénicas para reducir preferencialmente sus concentraciones. Así mismo, la mayor contribución de aldehídos y ésteres, respecto a otras cuencas, puede deberse en parte a emisiones industriales primarias, además de la oxidación de COVs para generar aldehídos y cetonas.

IV.3. CUENCA DEL GUADALQUIVIR

IV.3.1. Precursores de O₃

IV.3.1.1. Campaña de 2019

La Figura 11 muestra los niveles promedio de NO₂ (a) y O₃ (b) medidos en superficie por las estaciones de calidad del aire y los dosímetros durante el periodo de muestreo en verano de 2019. Se muestra también la medición de NO₂ en columna troposférica medida por TROPOMI-ESA, donde los mayores niveles de NO₂ de fondo se registran en los alrededores de Sevilla, Granada, el estrecho de Gibraltar y Málaga, además de las principales rutas terrestres que unen las capitales de provincia. También cabe destacar los relativamente altos niveles de NO₂ provenientes del intenso tráfico marítimo de la zona. Las concentraciones de NO₂ obtenidas en el muestreo tienden a ser bajas, con máximos entre 9 y 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ en las localizaciones 2, 8 y 15, y en general no muestran patrones espaciales de interés. Las mayores concentraciones de NO₂ medidas en estaciones de calidad del aire se dan en algunos puntos de La Línea, Málaga, Granada y Almería. En el Guadalquivir, 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. Los mayores niveles de O₃ se registran en algunas estaciones del litoral Mediterráneo o zonas montañosas de Sierra Morena y Sierra Nevada (>100 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Bédar, Rodalquilar, Víznar y Villaharta). En cuanto al Guadalquivir, se observa en general un aumento progresivo de los niveles de O₃ a lo largo del Valle, con valores próximos a los 72 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Huelva y Sevilla, 83 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Córdoba, 91 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Jaén y 97 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Villanueva del Arzobispo. La variabilidad espacial está muy influenciada por la titración nocturna de O₃ en zonas urbanizadas e industrializadas respecto a zonas rurales, además de la generación y transporte diurno de dicho contaminante. Las medidas obtenidas por dosimetría, muestran los valores más altos (>90 $\mu\text{g m}^{-3}$) en las localizaciones 13, 14 y 17, unos 100 km a sotavento de Sevilla. Cabe destacar la inexistencia de estaciones de calidad del aire para la vigilancia del O₃ entre Sevilla y Córdoba, zona con posibles altos niveles de O₃ como parecen demostrar las mediciones con dosímetros.

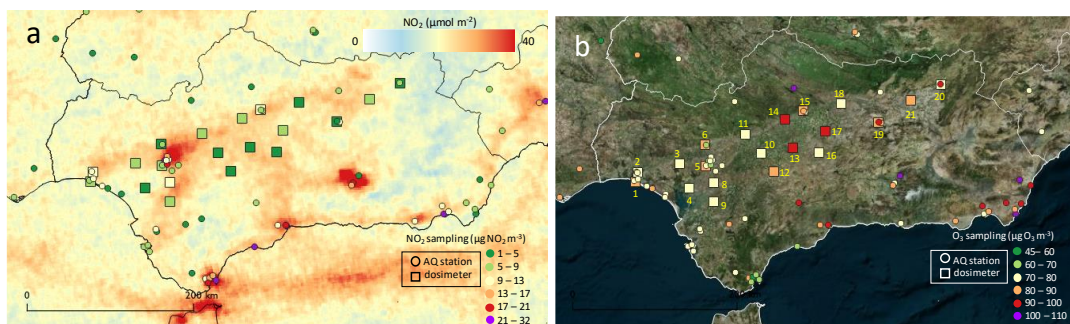


Figura 11. Variabilidad espacial en el Valle del Guadalquivir de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados) corregidas de NO₂ (a) y O₃ (b) durante el muestreo (26/06/2019 al 12/07/2019). En la figura izquierda se han añadido las observaciones de TROPOMI-ESA de NO₂ troposférico para complementar la información de NO₂. En ambas figuras se han añadido los resultados de todas las estaciones de calidad del aire de la región (círculos) con al menos un 60% de disponibilidad de datos durante el muestreo. La numeración en color amarillo de la figura derecha, corresponde a la numeración asignada a los dosímetros.

En cuanto a COVs, la Figura 12 muestra los puntos de medida en una campaña realizada durante los 15 días en julio de 2019 del muestreo.

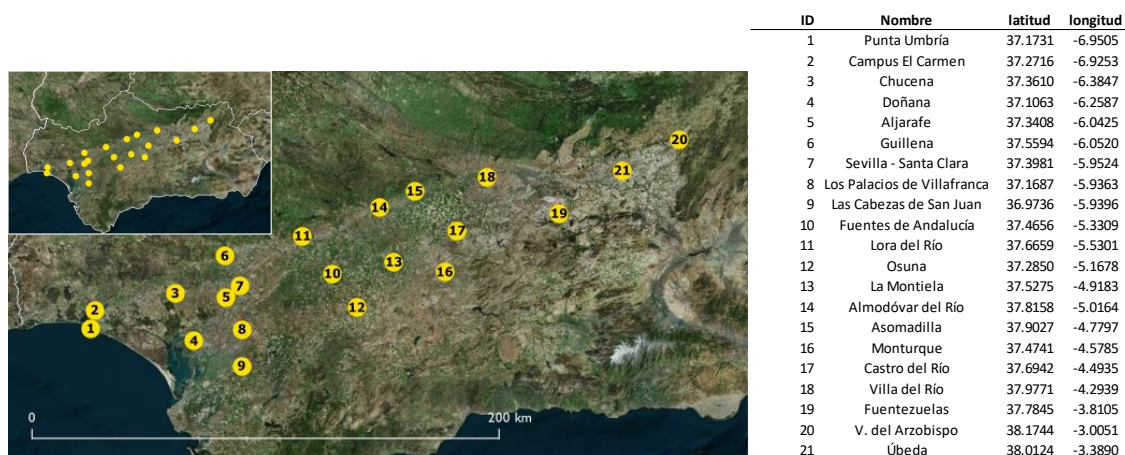


Figura 12. Localización de los puntos de medida en la campaña Guadalquivir 2019.

El rango de concentración de la suma de COVs analizados en Guadalquivir en julio de 2019 varía de 282 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Sevilla-Santa Clara a 31 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Las Fuentezuelas. La media alcanza 157 $\mu\text{g m}^{-3}$, muy superior a la obtenida en estudios realizados en el mes de julio en Castilla y León (2020), Barcelona-Vic (2019), Castellón-Interior (2020 y 2021), y Madrid (2021), donde la suma de COVs alcanzó 17, 52, 21 y 48, y 63 $\mu\text{g m}^{-3}$. Así mismo en la campaña de julio de 2021 en el Guadalquivir se registró una media de COVs totales de 59 $\mu\text{g m}^{-3}$, muy inferior a las medidas de 2019.

Teniendo en cuenta que el sistema de medida utilizado no es capaz de detectar COVs <C5, ni isopreno, los diez COVs con mayor concentración son 1-hepteno, dodecano, tetradecano, 1-octeno, tolueno, decano, propilbenceno, hexano, undecano, camfeno, es decir dos alquenos, cinco alcanos, 2 aromáticos y un terpeno. En promedio, el 82% de los COVs tienen origen antropogénico, mientras que solo el 6% son de origen biogénico. 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). Así pues, Guadalquivir 2019 se caracteriza por una elevada proporción de hidrocarburos antrópicos, especialmente alquenos y alcanos, con muy alta probabilidad derivados de emisiones petroquímicas y otros focos industriales, y su perfil de COVs es marcadamente diferente en niveles y composición a los obtenidos en las campañas citadas. Así, Barcelona-Vic 2019 se caracteriza por una alta proporción de aldehídos y de ésteres y cetonas (OCOVs en general) respecto a los perfiles de COVs obtenidos en las otras campañas; y Castilla y León 2020, Madrid 2021 y Castellón-Interior 2020 and 2021, así como Guadalquivir 2021, parecen tener una composición de COVs intermedia entre las dos anteriores.

El cálculo de los potenciales máximos de formación de O₃ (PMFO) para cada compuesto (multiplicación de su concentración por los valores específicos de *Maximum Incremental Reactivity*, MIR, de Carter, 2010) muestra que la media de la suma de éstos para los 21 puntos

de medida para Guadalquivir alcanza 438 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, con valores de 399-873 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O₃, y valores mucho más bajos en Córdoba-Jaén, con alrededor de 100 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$. Estos valores de PMFO total son muy superiores a los obtenidos para la campaña de Guadalquivir 2021 (209 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), Madrid 2021 (254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), Castellón-Interior 2020 y 2021 (65 y 172 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), Barcelona-Vic (162 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y Castilla y León (53 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$).

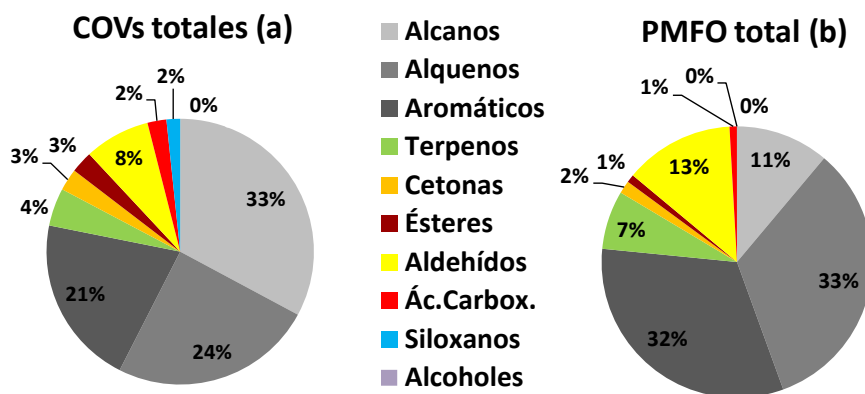


Figura 13. a) Contribuciones relativas medias de grupos de COVs a las concentraciones totales obtenidas en la campaña de Guadalquivir de julio 2019. b) Ídem, pero al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO en $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2010) y las concentraciones medias de cada COV.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs muestra que como media la principal generación de O₃ en el Guadalquivir se debe a la oxidación de los hidrocarburos (76%), de ellos 33% alquenos, además de 13% aldehídos, 7% terpenos, 2% cetonas y 2% ácidos carboxílicos+ésteres (Figura 13b). Este perfil de PMFO está enriquecido en alquenos y empobrecido en aromáticos respecto a los obtenidos en Guadalquivir 2021 (74% hidrocarburos, dominados por aromáticos 58%, alquenos 10%, 17% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas), Castellón-Interior 2020 y 2021 (56 y 52% hidrocarburos, dominados por aromáticos, 43 y 41%, aldehídos 19 y 29%, terpenos 16 y 16%, cetonas 9 y 2% y resto 1%), Madrid 2021 (71% hidrocarburos dominados por aromáticos 61%, 10% terpenos, 17 aldehídos, 2% cetonas), y Castilla y León (54% hidrocarburos dominados por aromáticos 45%, 25% aldehídos, 12% terpenos y 9% cetonas), y especialmente respecto a Barcelona-Vic, con mayor peso de aldehídos (51% hidrocarburos, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres y 2% cetonas).

Destacan por su mayor contribución a PMFO en Guadalquivir 2019, los alquenos (hepteno y octeno, 100 y 41 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), así como una relativa amplia variedad de aromáticos (tolueno 40 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 1,3,5-trimetilbenceno 21 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, o- y m,p-xileno 17 y 14 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y en menor proporción de terpenos (camfeno y a-pineno 16 y 11 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), éteres (butaldehído/butanal 10 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y alcanos (decano y dodecano, 5 y 9 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son los antropogénicos los que deben reducirse con prioridad en esta zona. Dado que se ha detectado hepteno y octeno con altas concentraciones y que los alquenos <C₆, eteno a hexeno, con MIR entre 5,1 y 9,3 g O₃ g⁻¹ COV, y no detectables por el sistema de muestreo utilizado, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan

relevantemente al PMFO en esta zona. No así los alcanos <C₅, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos.

Así pues, los niveles de precursores de O₃, tanto NO₂ como COVs en el Guadalquivir, pueden calificarse como elevados si los comparamos con otras cuencas españolas, como la de Castilla y León y País Vasco. El hecho de que las concentraciones de los COVs citados presenten un enriquecimiento muy alto al compararlas con las registradas en todas las otras zonas de estudio, indica que su fuente principal es con mucha probabilidad la petroquímica, y más específicamente algunas plantas que no estén en las instalaciones petroquímicas de Porto y Castellón. Igualmente, los alcanos con muy elevada concentración pueden atribuirse a emisiones petroquímicas, aunque sus fuentes principales son algunos combustibles y procesos, así como los vehículos, los niveles muy superiores en el Guadalquivir respecto a otras zonas estudiadas, apunta al origen petroquímico de los COVs principales precursores de O₃. La hexanona, con muy elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, el cual podría estar relacionado con las plantas orujeras. Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el Guadalquivir con mayor PMFO que el Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O₃ y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O₃, mientras que en el Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO_x, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

IV.3.1.2. Campaña de 2021

Debido a los elevados niveles de COVs registrados en julio de 2019 registrados en el sector Monturque-Huelva, se repitió la campaña en julio de 2021. Para ello se mostraron COVs siguiendo la misma metodología que en 2019, del 28 junio al 14 julio de 2021.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 59 $\mu\text{g m}^{-3}$, siendo la ubicación más próxima al complejo petroquímico de Huelva la que registró los niveles más elevados (182 $\mu\text{g m}^{-3}$). El resto de emplazamientos registraron niveles entre 28 (Chucena) y 91 (Las Fuentezuelas), con 62 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Sevilla-Santa Clara, ubicación de fondo urbano. Además, no se observa una variación con tendencias definidas a lo largo del valle. Estos niveles contrastan marcadamente con los de 2019, cuando la media alcanzó 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 $\mu\text{g m}^{-3}$). Además, se observó una clara gradación a disminuir los COVs totales a partir de Monturque, tendencia no observada en 2021. En estudios realizados en el mes de julio en Castilla y León (2020), Barcelona-Vic (2019), Castellón-Interior (2020 y 2021), y Madrid (2021), la suma de COVs alcanzó 17, 52, 21 y 48, y 63 $\mu\text{g m}^{-3}$, valores muy inferiores a

los 157 $\mu\text{g m}^{-3}$ del Guadalquivir 2019, pero en algunos casos similares a las de Guadalquivir 2021 (59 $\mu\text{g m}^{-3}$). Así pues, las medias de Barcelona-Vic 2019, Madrid 2021, y Guadalquivir 2021 alcanzaron entre 52 y 63 $\mu\text{g m}^{-3}$, con concentraciones de entre 60 y 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ en entornos urbanos de fondo de Barcelona, Madrid y Sevilla, de 114 $\mu\text{g m}^{-3}$ en estaciones de tráfico de Madrid, y de 182 $\mu\text{g m}^{-3}$ en emplazamientos próximos al complejo petroquímico de Huelva, pero mucho más bajo en los complejos petroquímicos de Porto y Castellón (20-40 $\mu\text{g m}^{-3}$) y sector industrial cerámico (20-35 $\mu\text{g m}^{-3}$). Los valores extraordinariamente elevados de 2019 en el sector Huelva-Córdoba de Guadalquivir, causados por altos niveles de alcanos y alquenos, con concentraciones de aromáticos similares a los de 2021, indican que en julio de 2019 el impacto de las emisiones del complejo petroquímico en los niveles totales de COVs era probablemente muy elevado.

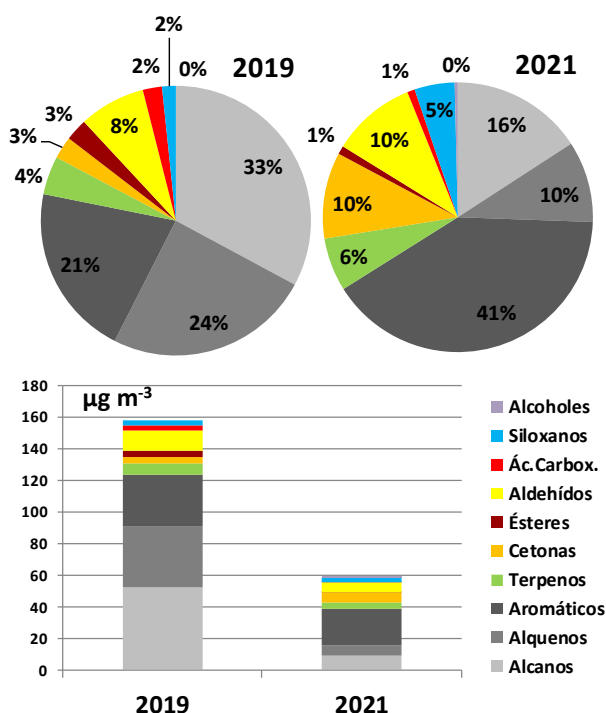


Figura 14. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresado como porcentaje (superior) y $\mu\text{g m}^{-3}$ (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando todos los emplazamientos donde se muestrearon COVs en las campañas de julio 2019 y 2021.

La Figura 14 muestra que la contribución de los distintos grupos funcionales a la concentración total promedio en la campaña de julio 2021 está dominada por hidrocarburos antrópicos (61%), específicamente dominada por los hidrocarburos aromáticos (35% de COVs totales) seguidos por 12% terpenos, 10% cetonas, 10% aldehídos, 5% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílico. Como muestra la Figura 15 en las inmediaciones del complejo petroquímico de Huelva hay un incremento marcado de alcanos y aromáticos que cambian por completo estas contribuciones, con un 85% de hidrocarburos (45% aromáticos, 33% alcanos y 7% alquenos), mientras que, en la ciudad de Sevilla, además de presentar niveles de COVs totales muy similares a la media de la campaña 2021 para todas las ubicaciones, su contribución por grupos de COVs es también similar a la descrita para la media. Así pues, el complejo petroquímico contribuyó en esta campaña con incrementos de aromáticos y alcanos, y en menor proporción alquenos.

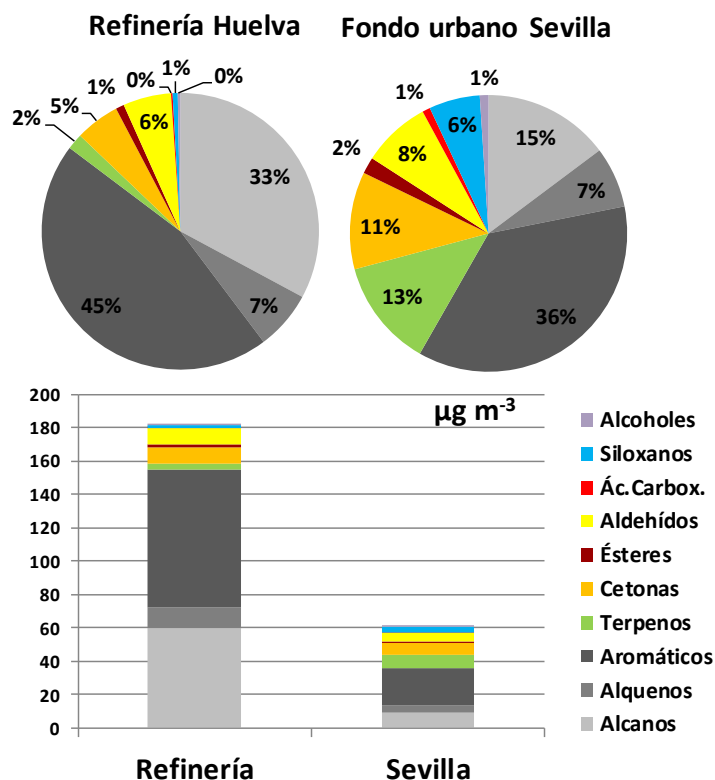


Figura 15. Contribución de los diferentes grupos estructurales a los niveles medios de COVs medidos, expresado como porcentaje (superior) y $\mu\text{g m}^{-3}$ (inferior) de la concentración media de la suma de COVs considerando el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva y el de fondo urbano en Sevilla en la campaña de julio 2021.

La Figura 14 muestra que en 2019 los aromáticos, alcanos y alquenos suponían 78% de los COVs totales, de los cuales un 33% eran alcanos, un 24% alquenos y un 21% aromáticos. Los aldehídos contribuyeron con un 8%, los terpenos 4%, ésteres 3%, cetonas 2%, siloxanos 2% y ácidos carboxílicos 2%. La misma figura muestra que el incremento en 2019 respecto a 2021 fue más notable en alquenos y alcanos. Este perfil de COVs es pues marcadamente diferente al de 2021 en el propio Guadalquivir y los obtenidos en campañas similares de julio en Castellón-Interior (58% hidrocarburos, con marcado predominio de aromáticos 29% y alcanos 24%, 15% aldehídos, 11% terpenos, 11% cetonas, 3% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020; y 52% hidrocarburos, con dominio de aromáticos 31%, 19% aldehídos, 14% terpenos, 10% cetonas, y 3% ésteres+ácidos carboxílicos+alcoholes en 2021), Barcelona-Vic (50% hidrocarburos con dominio de aromáticos 25%, 26% aldehídos, 6% terpenos, 8% ésteres, 6% cetonas, 3% ácidos carboxílicos y 1% siloxanos en 2019), Castilla y León (51% hidrocarburos, con muy marcado dominio de aromáticos 26% y alcanos 22%, 20% aldehídos, 15% cetonas, 8% terpenos, 4% siloxanos, y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2020) y Madrid (67% hidrocarburos, muy marcado dominio de aromáticos 47%, 10% terpenos, 11% aldehídos, 8% cetonas, 2% siloxanos y 2% ésteres+ácidos carboxílicos en 2021).

La Figura 16 muestra que, durante 2019, en el sector Huelva a Monturque (sectores Huelva, Sevilla y Córdoba) las concentraciones de COVs eran muy elevadas y la contribución de los diferentes grupos de COVs era bastante homogénea, mientras que las del Castro del Río a Villanueva del Arzobispo (sector Jaén) eran muy bajas. La misma figura muestra que los

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

aromáticos, alcanos y alquenos suponían 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 era 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 era 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. Las mismas figura y tabla muestran que para la campaña de 2021 el escenario es totalmente diferente, con niveles muy inferiores para Huelva-Córdoba, y sin distinguirse los dos sectores Huelva-Córdoba y Jaén, solamente destacando por altas concentraciones el emplazamiento del complejo petroquímico. También cabe destacar el claro aumento en el sector Jaén, respecto a 2019, sobre todo por un incremento de aromáticos.

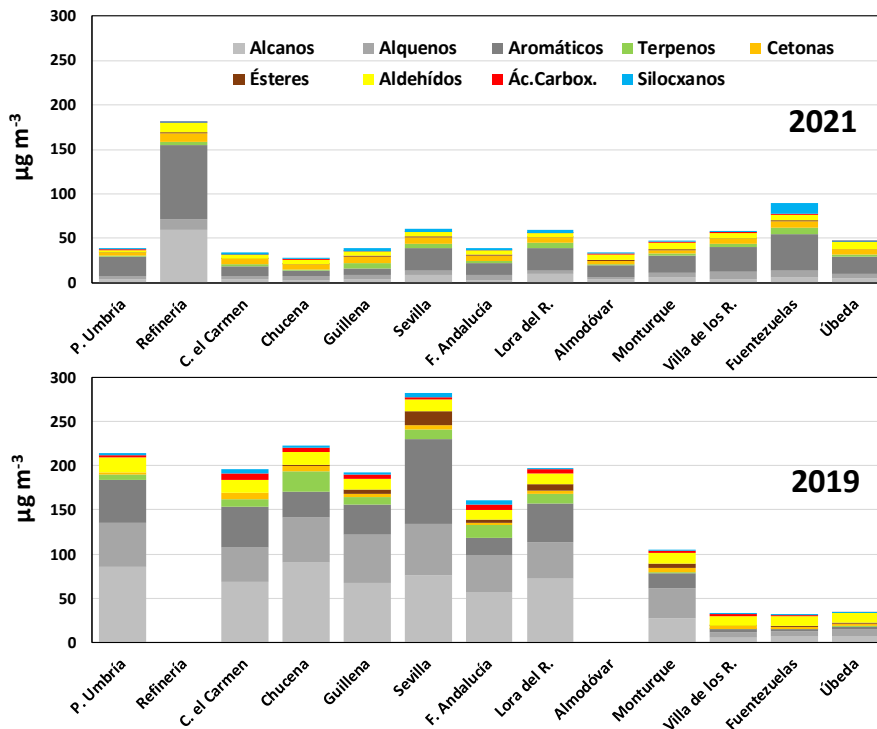


Figura 16. Concentración total de COVs distinguiendo las contribuciones de los grupos funcionales. Se muestran todas las localizaciones consideradas en el área de estudio, ordenadas por longitud geográfica (de oeste a este) para las campañas de 2019 y 2021.

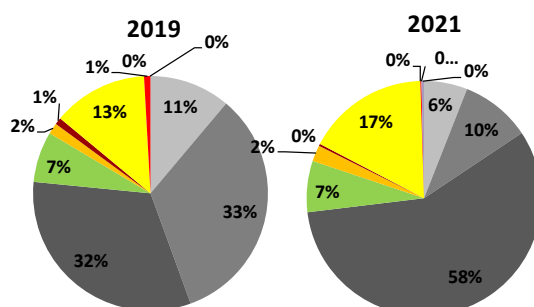
Los resultados muestran que el PMFO total obtenido (Figura 17) es muy alto, alcanzando $209 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, con valores de hasta $626 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en Complejo petroquímico-Huelva, y el resto entre 88 (Chucena) y 319 (Las Fuentezuelas) $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$. Al igual que para la concentración de COVs totales, no se observan tendencias claras dentro del Guadalquivir como ocurría en 2019, con valores muy bajos en el sector de Jaén. En 2021 se registraron valores altos en el sector Córdoba-Jaén. Esta diferencia se debe al incremento de aromáticos en este sector durante 2021. En 2019 el PMFO fue mucho mayor, superando los $400 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, y

con 399-873 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en los sectores de Huelva, Sevilla y Córdoba, con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O₃, y valores mucho más bajos en Córdoba-Jaén, con 100 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$.

Tanto los valores de PMFO total de 2019 como los del 2021 obtenidos en el Guadalquivir (438 y 209 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) son muy superiores a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 y 2021 (65 y 172 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), Barcelona-Vic (162 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) y Castilla y León (53 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), pero similares a los obtenidos simultáneamente en 2021 en Madrid (254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el Guadalquivir con mayor PMFO que Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O₃ y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O₃, mientras que en Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NOx, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales es mucho más alta en Guadalquivir que en las otras regiones indicadas.

La Figura 17 muestra que el incremento del PMFO del 2021 al 2019 se debió a una mayor contribución de alcanos y alquenos (indicando el complejo petroquímico como origen). Así mismo, la Figura 18 muestra que el incremento del PMFO del complejo petroquímico respecto al fondo urbano de Sevilla en 2021 se debe tanto al incremento de aromáticos como de alcanos y alquenos.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figura 17) muestra que como media la principal generación de O₃ en el Guadalquivir en 2021 se debe a la oxidación de los hidrocarburos (74%), sobre todo aromáticos (58%), seguidos de los aldehídos y terpenos (17 y 7%, respectivamente); con cetonas contribuyendo con 2%. En 2019, el elevadísimo PMFO se debió a la oxidación de los hidrocarburos (76%), sobretodo alquenos (33%) y aromáticos (32%), seguidos de los aldehídos y terpenos (13 y 7%, respectivamente), cetonas 2%, y ésteres+ácidos carboxílicos 2%. Así pues, claramente la mayor diferencia observada entre ambos años es la marcadamente superior contribución de PMFO de alquenos y alcanos en 2019.



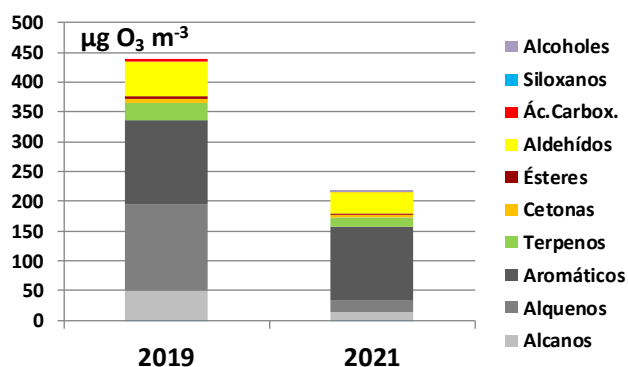


Figura 17. Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O₃ potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para las campañas de Guadalquivir julio de 2019 y 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O₃ en µg O₃ m⁻³.

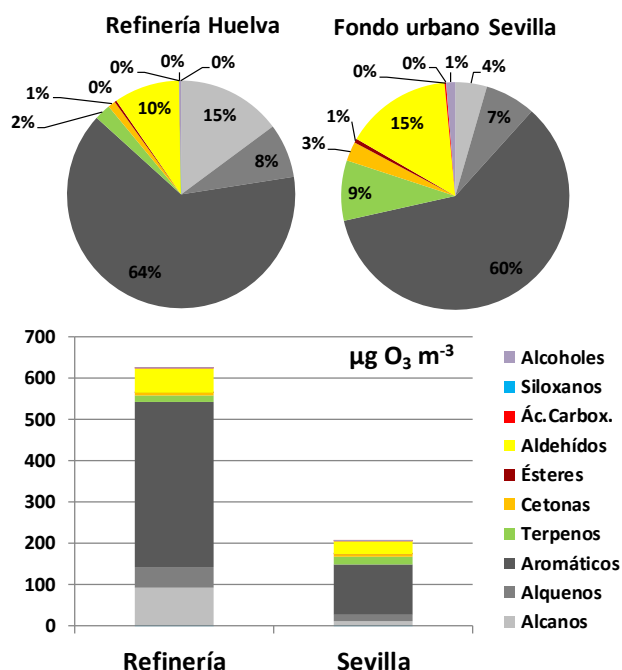


Figura 18. Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity, en gramos de O₃ potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados medios para el emplazamiento más próximo al complejo petroquímico de Huelva y para el fondo urbano de Sevilla en la campaña de Guadalquivir julio de 2021, en % de contribución por tipo de COV y en O₃ en µg O₃ m⁻³.

Las contribuciones al PMFO del Guadalquivir 2021 (74% hidrocarburos, dominados por aromáticos 58%, 17% aldehídos, 7% terpenos y 2% cetonas) y 2019 (76, 32, 13, 7 y 2%) y Madrid 2021 (71, 61, 17, 10 y 2%) están enriquecidas en hidrocarburos respecto a las de Castellón-Interior 2020 y 2021 (56 y 52% hidrocarburos, dominados por aromáticos 43 y 41%, aldehídos 19 y 29%, terpenos 16 y 16%, cetonas 9 y 2% y resto 1%), y Castilla y León (54% hidrocarburos sobretodo aromáticos 45%, 12% terpenos, 9% cetonas y 25% aldehídos), y especialmente

respecto a Barcelona-Vic, con mayor peso de aldehídos (51% hidrocarburos sobretodo aromáticos 36%, 36% aldehídos, 8% terpenos, 3% ésteres y 2% cetonas).

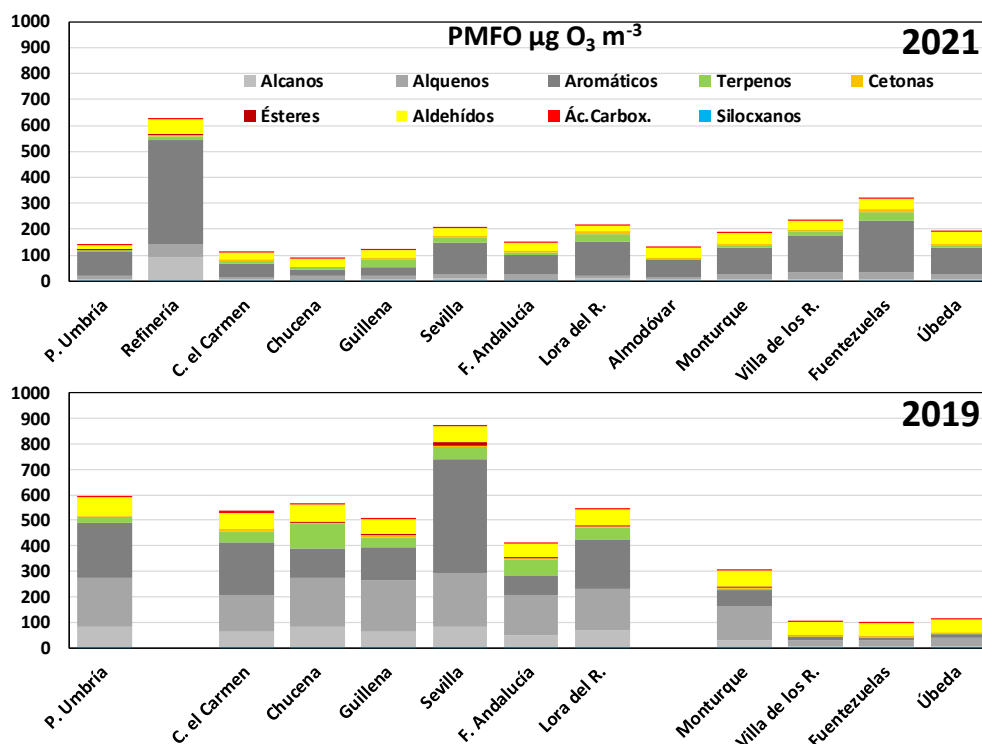


Figura 19. Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, obtenido al multiplicar los valores MIR (Maximum Incremental Reactivity), en gramos de O₃ potencialmente formado por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs, según Venecek et al., 2018) por la concentración de cada COV analizado. Se muestran los resultados obtenidos para los mismos emplazamientos en julio de 2019 y 2021 en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$

En 2019 entre Huelva y Monturque, la contribución al PMFO de los hidrocarburos se mantuvo entre 75 a 79% y la de terpenos y aldehídos en 8-10% y 10-13%, respectivamente, mientras que en el sector de Jaén el PMFO de hidrocarburos se redujo a 44% y el de aldehídos aumentó al 50%, debido a la drástica disminución de la concentración de los primeros. En 2021, además de no observarse un PMFO inferior en el sector Córdoba-Jaén, sino todo lo contrario, un ligero incremento, la proporción de PMFO de los hidrocarburos decreció desde Huelva a Monturque (41-65%, y muy dominados por aromáticos) respecto a 2019, e incrementó entre Monturque y Jaén (60-70% hidrocarburos dominados por los aromáticos). En el complejo petroquímico se alcanzó un 85% del PMFO de hidrocarburos, dominados tanto por aromáticos como por alcanos).

Los COVS con mayor contribución al PMFO fueron: **aromáticos (tolueno, 45 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$; etilbenceno, 32; o-xileno, 26; 1,3,5 trimetilbenceno, 4; y 4-etiltolueno, 4), aldehídos (formaldehído, 16; acetaldehído, 12; y butanal, 4), terpenos (α -pineno y camfeno, 5 y 4) y metilciclohexano (4 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Tolueno, etilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, o- y m, p-xileno, 4-etiltolueno, α -pineno y camfeno coinciden entre los primeros en orden de contribuciones a PMFO tanto en GU19 como en GU21. Dado que los alquenos <C₆, eteno a hexeno, con MIR entre 5,1 y 9,3 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ COV}$, y no detectables por el sistema de muestreo utilizado, cabe la posibilidad de que eteno a hexeno contribuyan relevantemente al PMFO en esta zona. No así**

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

los alcanos <C₅, tampoco detectados, pero con niveles de MIR muy reducidos. La hexanona con muy elevados niveles en el sector JA en GU19, y no en GU21, tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, podría estar relacionado con las plantas orujeras.

Como muestra la Figura 20 los niveles de NO₂ de fondo troposférico en el Guadalquivir fueron más altos en julio de 2021 que en 2019. Ello podría explicar los mayores niveles de aromáticos asociados al tráfico en toda la cuenca, tal como se ha deducido de las mediciones realizadas. También cabe destacar los relativamente altos niveles de NO₂ provenientes del intenso tráfico marítimo de la zona, tal como se muestra en el mapa que cubre toda la Península Ibérica de la Figura 20.

A pesar de la gran diferencia entre los niveles de COVs y de NO₂ durante las dos campañas (mucho más altos en 2019 y 2021, respectivamente), la diferencia en O₃ entre las dos campañas es como media para todas las estaciones del valle del Guadalquivir de tan solo 7 y 9% más elevados en 2019 para la media de las MD8h y media diaria, respectivamente. Ello refleja sin duda la complejidad de la reducción de los niveles de O₃, y la relevancia del factor meteorológico.

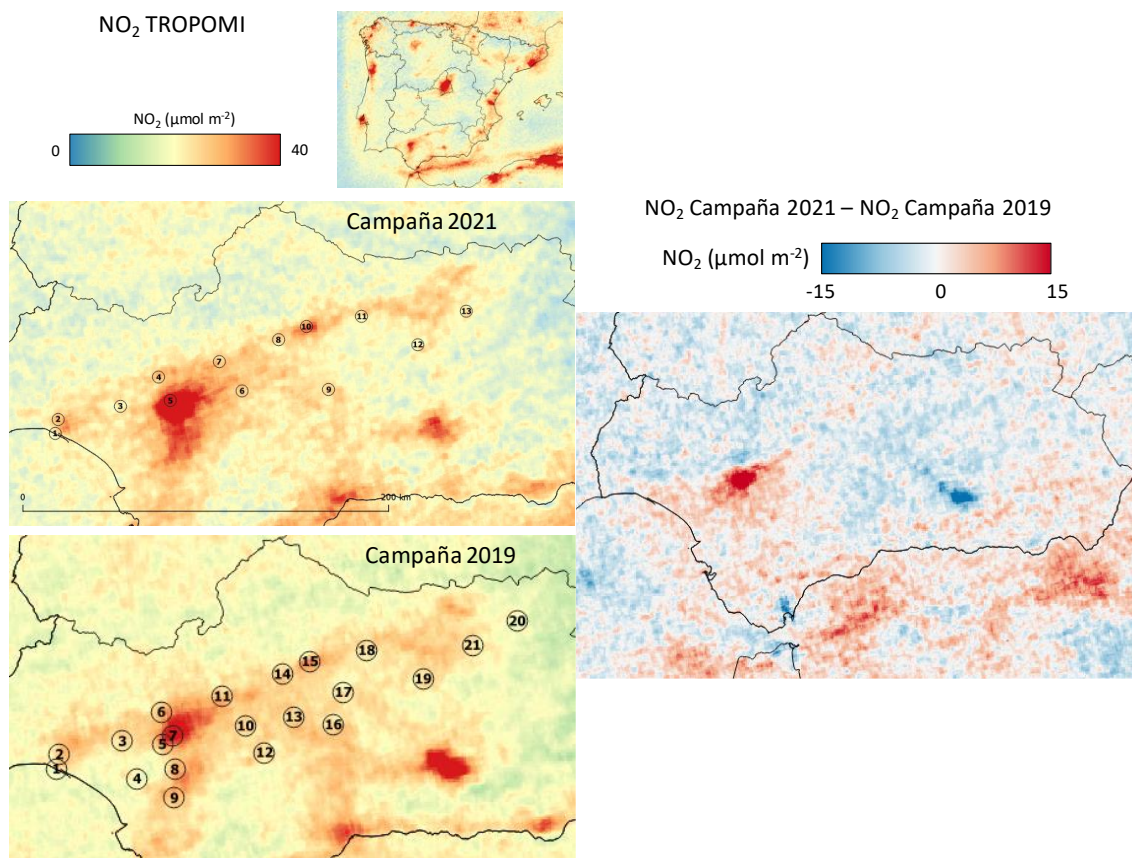


Figura 20. Izquierda: Variabilidad espacial en el Valle del Guadalquivir de niveles de NO₂ columnar de fondo troposférico de TROPOMI-ESA de NO₂ para las campañas de julio 2019 y 2021. Derecha: Resta de los niveles de NO₂ columnar de fondo troposférico en 2021 menos los de 2019.

IV.3.2. Fenomenología de episodios de O₃

El modelo conceptual de la Figura 21 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O₃ durante los episodios en el Guadalquivir. La sección A-A' mostrada en el mapa de la figura representa un corte orográfico a escala, así como los distintos aportes de O₃: a) transporte y formación por superficie; b) transporte en altura y posterior fumigación; c) Transporte en altura desde el Mediterráneo que puede afectar superficie en el Guadalquivir por fumigación; y d) transporte en altura y superficie desde el Atlántico.

El modelo conceptual supone que existen aportes hemisféricos, atlánticos y del Mediterráneo, pero con contribución relevante de aportes del propio valle por acumulación derivada de procesos de recirculación vertical de masas de aire. Estos procesos fueron profundamente analizados y descritos originalmente por Millán et al. (1997, 2002) y Gangoiti et al. (2001) para el Mediterráneo occidental y recientemente por in 't Veld et al. (2021) en el Guadalquivir.

Los mayores niveles de O₃ se suelen registrar en julio. En este mes, las circulaciones sinópticas en superficie están debilitadas por el anticiclón de las Azores y las bajas térmicas ibérica y saharianas, y se desarrollan circulaciones de brisa y de valle que transportan los contaminantes (aporte de O₃ de fondo atlántico más los precursores del Valle que van generando O₃ por producirse este transporte en periodo diurno) hacia el interior (por el Guadalquivir en este caso) en el día 1 del episodio. 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 (1–3 km s.n.m). Cuando la capa de mezcla queda a una altura inferior que la topografía en la cabecera del Valle, las masas de aire superficiales que circulan hacia la cabecera quedan atrapadas por la inversión térmica de la capa de mezcla y se recirculan en altura en dirección contraria a la de superficie. Así, las masas de aire inyectadas en altura 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 Valle con el desarrollo de brisas. El O₃ recirculado en altura durante el día 1, puede fumigar intensamente la superficie en el día 2, especialmente en áreas interiores donde la capa de mezcla puede alcanzar un gran desarrollo vertical. En el litoral, en cambio, los procesos de convección son menos intensos debido al enfriamiento de la brisa marítima.

Además, sobrepuestas a esta fumigación o después de la misma, las masas de aire provenientes de la costa contaminada por las emisiones urbanas e industriales de las áreas de Huelva y Sevilla pueden alcanzar las zonas interiores del Valle, aumentando la intensidad de dichos episodios de O₃. Cuando estos ciclos se mantienen a lo largo de varios días, el O₃ acumulado por la recirculación, fumigación y transporte (ayudado por las brisas) en el mismo día, pueden producir episodios agudos. Dichos episodios terminan cuando la intensificación de determinados flujos sinópticos ventea las cuencas y transporta las masas de aire contaminadas hacia otras áreas (muy frecuentemente, el N de África, Gangoiti et al., 2006b). Además de la acumulación por recirculación se producen aportes en altura y superficie desde el Atlántico (hemisférico, fuentes de navegación marítima, costa portuguesa, residuos de aportes estratosféricos, etc.) y en altura desde el Mediterráneo, que por fumigación pueden afectar también los niveles de O₃ en superficie.

El modelo conceptual presentado en la Figura 21 está basado en los resultados de las campañas realizadas para MITERD y Junta de Andalucía, publicados en in 't Veld et al. (2021) y Massagué et al (2021) y muestra una simplificación de estos procesos de recirculación y acumulación aplicados al área de estudio. El gráfico inferior esquematiza a modo de ejemplo los ciclos diarios de O₃ en Sevilla y Doñana cuando estos procesos tienen lugar durante tres días consecutivos con contribuciones generadas a escala local/regional (recirculados/acumulados en la misma área).

La componente 'Z' representa la contribución de los niveles de fondo de O₃ en el estuario del Guadalquivir en el inicio de un episodio, la componente 'Y', la parte de O₃ acumulada como fondo regional en el interior del Valle a lo largo del episodio debido a la recirculación vertical de masas de aire de días anteriores y 'X' ('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 fumigación desde capas altas ('a', desde estratos de reserva o aportes del atlántico o Mediterráneo), mientras que 'X₁' representa la formación y el aporte por superficie por brisas ('b' en Figura 21).

Consideramos que las medidas más efectivas para reducir el O₃ son estructurales (permanentes, al menos durante la estación de O₃). Sin embargo, se ha realizado una primera aproximación de los márgenes máximos de mejora mediante la implementación de medidas locales/regionales a lo largo de los episodios aplicadas idealmente un día antes del inicio del episodio (el cual podría ser anticipado por predicciones meteorológicas) y hasta el final del mismo. Los resultados se pueden consultar con detalle en Massagué et al. (2021). Para dicha estimación, se han considerado los episodios agudos ocurridos durante 2010–2018. Estos fueron episodios en los cuales hubo superación(es) del umbral de información horario de 180 µg m⁻³ O₃ en Sevilla junto con procesos de recirculación/acumulación a lo largo del Valle indicados por un aumento progresivo de las concentraciones máximas diarias en Doñana y las estaciones sevillanas durante el episodio hasta que procesos de venteo limpiaron la cuenca. En Sevilla se consideraron sólo datos de estaciones con un promedio de más de dos superaciones del umbral de información anuales durante 2005–2018, es decir, Aljarafe, Santa Clara, Centro, y Alcalá de Guadaíra.

Los resultados muestran que la aportación de O₃ de fondo antes del inicio de los episodios alcanza una concentración promedio relativa del 53% (40–71%) de la MD8h (media de 157 µg O₃ m⁻³ para los 11 episodios, y por tanto 83 µg m⁻³ (60–112 µg O₃ m⁻³). Por otro lado, la contribución de O₃ local/regional acumulado por recirculación vertical de masas de aire alcanza como máximo una concentración media del 22% (8–36%) de la MD8h, lo que representan 34 µg O₃ m⁻³ (15–51 µg O₃ m⁻³), respectivamente, para los citados porcentajes del valor medio de las MD8h (157 µg O₃ m⁻³). La contribución diaria local/regional alcanza de media un 25% (11–39%), 40 µg O₃ m⁻³ (20–67 µg O₃ m⁻³), respectivamente.

Así pues, la contribución máxima local/regional total durante los 11 episodios alcanza como media 47% (74 µg O₃ m⁻³) del valor medio de las MD8h (157 µg O₃ m⁻³), lo 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 Valle del Guadalquivir. En este escenario, las medidas de reducción de emisión de precursores de O₃ tendrían que ser implementadas el día de antes del inicio del episodio y hasta el final del mismo, o idealmente durante el mes de julio, mes durante el cual se producen las mayores

concentraciones de O₃, o durante la temporada de O₃. Sin embargo, estos cálculos no han considerado las limitaciones concernientes a la no linealidad del O₃ con la relación COVs/NO_x.

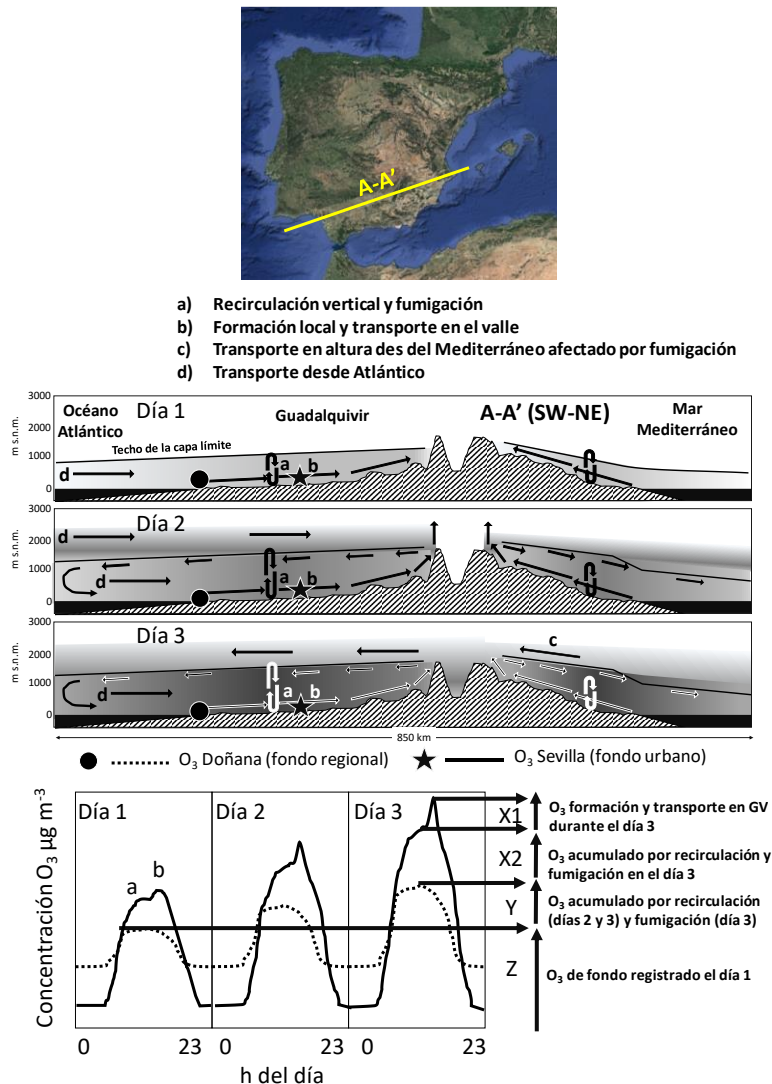


Figura 21. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O₃ durante los episodios en el Valle del Guadalquivir.

En base a los resultados de los análisis de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- En el Valle del Guadalquivir se registran habitualmente episodios de superación del umbral de protección a la salud de O₃, así como del umbral horario de información. Sin embargo, en ambos casos su frecuencia e intensidad es inferior a las de Madrid, y Barcelona.
- La formación de O₃ a nivel de la cuenca aérea contribuye decisivamente a dichas superaciones (como máximo un 47% durante los 11 episodios más agudos).
- Sobre altas contribuciones de O₃ de fondo (hemisférico, estratosférico, atlántico, europeo y de la costa mediterránea sur español) durante estos episodios se superpone una importante contribución local/regional procedente de episodios de acumulación por recirculación vertical de masas de aire.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

- Los registros superiores en julio se deben probablemente a que en este periodo más cálido se favorecen más los episodios por recirculación vertical de masas de aire y de fumigación por crecimiento de la capa de mezcla frente a los de venteo (advección sinóptica).
- La menor intensidad y frecuencia de los episodios en el Guadalquivir respecto a las cuencas aéreas de Madrid y Barcelona se debe probablemente a: i) los niveles regionales de NO_x inferiores; ii) las grandes dimensiones de la cuenca (150 km de valle en la zona SW por casi 400 km de cabecera a desembocadura) que diluye el O₃.
- Como ya anticiparon estudios del CEAM, pero demostrado por las medidas de COVs de 2019, los alrededores de Sevilla pueden tener un régimen de generación de O₃ dominado por los NO_x (al contrario que la mayor parte de las ciudades) debido a los altos niveles de COVs derivados de focos industriales regionales. Los niveles de COVs registrados son muy elevados comparados con otras zonas estudiadas, incluso con otras con complejos petroquímicos, como Castellón 2020 y Porto 2020. En 2021, los niveles de COVs en el Guadalquivir, especialmente entre Monturque y Huelva, se redujeron a un 38% de los registrados en 2019, siendo estos comparables a los registrados en Barcelona-Vic, Madrid y Castellón 2021.
- Se sugiere aplicar medidas de reducción de NO_x y de los COVs con potencialmente alta capacidad de generación de O₃ en el Valle del Guadalquivir: Los hidrocarburos aromáticos (tolueno 40 µg O₃ m⁻³, 1,3,5-trimetilbenceno 21, o- y m,p-xileno 17 y 14), éteres (butaldehído/butanal, 10) y alcanos (decano y dodecano, 5 y 9). En 2021 éstos fueron: tolueno (45 µg O₃ m⁻³), etilbenceno (32), o-xileno (26), formaldehído (16), acetaldehído (12), a-pineno (5), butanal (4) y metilciclohexano (4). Los resultados muestran **que tolueno, etilbenceno, 1,3,5 trimetilbenceno, o- y m, p-xileno, 4-etiltolueno, α-pineno y camfeno coinciden entre los primeros en orden de contribuciones a PMFO tanto en 2019 como en 2021**. Dado que **etano a hexeno**, con MIR entre 5,1 y 9,3 g O₃ g⁻¹ COV, no son detectables por el sistema de muestreo utilizado, se aconseja incluirlos con objetivos de mitigación.
- La hexanona con muy elevados niveles en el sector Jaén tiene también un origen antropogénico que no podemos identificar, que podría estar relacionado con las plantas orujeras. Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son los antropogénicos los que deben reducirse con prioridad en la zona.
- Las medidas de BC, PM y O₃ aerotransportadas realizadas en julio 2019 mostraron la relevancia de la quema de biomasa agrícola en el Valle en la generación de O₃ horas más tarde, tanto por los COVs como por NO_x emitidos (in 't Veld et al., 2021). Se recomienda impedir que estas quemas se produzcan.
- A pesar de la gran diferencia entre los niveles de COVs y de NO₂ durante las dos campañas (mucho más altos en 2019 y 2021, respectivamente), la diferencia en O₃ entre las dos campañas es como media para todas las estaciones del valle del Guadalquivir de tan solo 7 y 9% más elevados en 2019 para la media de las MD8h y media diaria, respectivamente. Ello refleja sin duda la complejidad de la reducción de los niveles de O₃, y la relevancia del factor meteorológico.

IV.4. CUENCA DEL PUERTOLLANO

IV.4.1. Fenomenología de episodios de O₃

Un número reducido de estaciones de calidad del aire de sólo tres cuencas aéreas españolas registran al año más de 3 días con superación del umbral de información, alguna de las cuales suele superar dicho umbral múltiples veces durante el día. Dichas cuencas aéreas y estaciones son Norte de Barcelona (Tona, tipo RF, >8 días), Puertollano (Campo de Fútbol, tipo SI, 8 días) y Madrid (El Atazar, tipo RFREM ~5 días). Cuando se considera el número absoluto de superaciones horarias del umbral de información, las estaciones del norte de Barcelona destacan con respecto a las otras dos cuencas, con hasta 18 superaciones al año (Tona) en comparación a las 10 y 9 de El Atazar y Puertollano, respectivamente. Ello se debe a que, considerando todo el periodo 2008-2019, los eventos de superación del umbral de información en Puertollano son generalmente cortos, con la gran mayoría (80%) de los mismos de sólo una hora de duración, un 14% de 2 horas y sólo ocasionalmente de 3 o 4 horas de duración (3% y 4% respectivamente). En las otras dos cuencas, especialmente en la estación de Tona, los episodios de mayor duración son habituales, con un 37, 29 y 23% de los mismos de 1, 2 y 3 horas de duración. Se observa que se han llegado a dar episodios de 5 y hasta 6 horas seguidas con concentraciones de O₃ mayores al umbral de información.

En el El Atazar y Tona, casi la totalidad de superaciones se dan en los meses de verano (junio a agosto; 95% y 97% de las ocasiones, respectivamente en cada estación), siguiendo el mismo patrón que la mayor parte de estaciones españolas cuando registran niveles altos de O₃ (Querol et al., 2016; Gaudel et al., 2018). En estas estaciones, julio es el mes con mayor proporción y número de días/año con superación del UI (59-60% y 2-4 respectivamente en El Atazar y Tona), coincidiendo con la época del año en la que se dan (i) las condiciones óptimas para la formación de O₃, (ii) la mayor frecuencia e intensidad de brisas de mar y montaña que pueden transportar precursores a sotavento de grandes focos de emisión y/o O₃, (iii) la mayor frecuencia e intensidad de procesos convectivos y de recirculación/acumulación de contaminantes, entre otros factores (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Castell et al., 2008; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018). En cambio, en Puertollano, las estaciones siguen un patrón totalmente diferenciado en el que las superaciones se dan durante todo el año, incluyendo los meses de invierno. De esta manera, en la estación de Campo de Fútbol, en verano sólo se dan una cuarta parte de los días de superación del umbral de información (en Tona y El Atazar >95%), y durante el resto de meses, dicha proporción varía entre el 4 y el 10%, excepto en octubre, donde se observa un marcado máximo (22%), muy por encima del resto de meses del año. Este máximo en octubre está gobernado por años en los cuales la mayor parte de dichas superaciones se han dado en este mes, como por ejemplo 2009, 2011, 2014, 2017 y 2019, todos con más de 4 días con concentraciones horarias superiores al umbral de información. A lo largo del periodo de estudio, se han dado 25 superaciones del umbral de alerta y casi la mitad de las mismas han ocurrido también en octubre. Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día, pues para romper dicha inversión por convección, son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio. Se deduce ello de los picos de O₃ que no se registran a medio día o por la tarde, como en el resto de las cuencas, sino en horas de comienzo de desarrollo convectivo por calentamiento solar en la superficie (8h UTC en verano, 10h UTC en primavera y otoño y 12-

13h UTC en invierno) que rompen la inversión térmica y fumigan el O₃ acumulado. Es importante destacar que en el periodo 2002-julio de 2008, Diéguez et al. (2009b), observaron en Campo de Fútbol un patrón de superaciones del umbral de información diferente al indicado aquí, en el que las superaciones del UI se daban en mayor número en junio, julio y agosto, con lo cual se denota un claro cambio de frecuencia estacional, cuyas causas desconocemos.

El modelo conceptual de la Figura 22 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O₃ durante los episodios de O₃ en Puertollano.

La cuenca de Puertollano viene delimitada al S y N por dos accidentes orográficos E-W que superan los 1100 m s.n.m. en esta zona, mientras que las emisiones de precursores se ubican en el valle entre ambos a 650-700 m s.n.m (Figura 22). Hacia el E y el W el valle va incrementando su altura hasta los 900 m s.n.m. (Figura 22). Además, como se muestra en la Figura 22, la ciudad de Puertollano (700 m s.n.m.) se ubica en un valle N-S que corta la Sierra de Calatrava y se ve afectada por flujos longitudinales y transversales que ayudan a dispersar los contaminantes. Sin embargo, en el sector E de la cuenca, donde se ubican la estación de Campo de Fútbol y las instalaciones industriales está mucho menos afectado por estas circulaciones y más afectado por episodios de estancamiento potentes.

En ambos sectores (centro-valle, y E) de la cuenca, por la noche, se produce un consumo de O₃ en superficie por deposición y ozonólisis que reduce marcadamente los niveles de O₃ (Figura 22). Las emisiones de precursores de O₃, en gran parte industriales, continúan en una cuenca muy cerrada, en la zona del Campo de Fútbol y más abierta en la ciudad, en donde se desarrollan frecuentemente inversiones térmicas que impiden la dispersión de los contaminantes y acumulan estos en la base de las mismas (Figura 22). Allí se genera y acumula O₃ a primeras horas del día formando estratos con altos niveles de O₃ y otros contaminantes acumulados (SO₂, NO₂, CO, entre otros). Cuando la radiación solar es suficientemente intensa para producir celdas de convección que rompan la inversión térmica, se producen fumigaciones de tipo Hewson (Millán 2009; Diéguez et al, 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014) desde la base de la inversión, con impactos en superficie muy cortos (generalmente 1 h) pero muy intensos (Figura 22). Esta fumigación se produce a diferentes horas a lo largo del año, sobre 8h UTC en verano (con mayor intensidad de la radiación) y a las 12-13h UTC, en meses fríos, donde se necesita más tiempo para generar celdas convectivas que rompan la inversión térmica y fumiguen la superficie (Figura 22). Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día pues para romper dicha inversión por convección son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio.

En la ciudad, debido a la mayor dispersión horizontal asociada al valle perpendicular, estos picos no se dan o se dan con una intensidad muy inferior a la zona E (Campo de Fútbol).

En verano, el calentamiento progresivo hace crecer la capa de mezcla muy marcada y rápidamente hasta varios kilómetros de espesor. Este crecimiento de la capa de mezcla por un lado (i) destruye completamente la capa de mezcla y diluye sus contaminantes (incluido el O₃) terminando con los episodios agudos de O₃; pero por otro lado (ii) alcanza masas atmosféricas más altas que transportan O₃ desde otras cuencas de Iberia, Europa, hemisférico y

estratosférico. Este segundo flujo de O₃ desde capas altas y la generación de O₃ del mismo día genera un 'plateau' de altas concentraciones a partir de las 9h UTC en verano, hasta las 17 h UTC (Figura 22). Se observa también en este periodo entre 9-17h UTC en verano un ligero incremento con picos tardíos (17 h, Figura 22) que indican que además del flujo vertical hay un transporte en superficie de O₃ por (iii) masas de aire externas a la cuenca.

En base a los resultados de los análisis de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- En Puertollano se registran relativamente pocos episodios de superación del umbral de protección a la salud de O₃, así como frecuentemente del umbral horario de información; siendo una de las pocas zonas de España que supera este último.
- Ello se produce en una estación (Campo de Fútbol) y no en el resto de estaciones de calidad del aire, con marcadas diferencias a distancias d 3 a 10 km.
- La fenomenología de episodios viene claramente asociada a la acumulación de O₃ en la base de la inversión térmica marcada formada con frecuencia en la cuenca, y posterior fumigación en superficie desde estos estratos cuando la radiación solar calienta la superficie y genera el crecimiento convectivo de la capa de mezcla. Estos procesos convectivos son los causantes de la fumigación y generan los episodios de O₃ de corta duración a las 8-9 h UTC de la mañana en verano, 10-11 h en primavera y otoño y 12-13 h en invierno, dependiendo de la radiación solar necesaria para romper la inversión en cada estación del año.
- Al contrario de otras zonas con problemas de O₃ en España los máximos no se restringen a primavera verano, sino que el mes de octubre es un mes propicio para dichos episodios.
- Así pues, el que (i) exista una diferencia tan marcada entre las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, donde la ciudad está situada, y la estación del Campo de Fútbol, encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión; así como (ii) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica; muestran que el origen de los episodios de O₃ agudos tienen causas básicamente locales (industria local), y que de no producirse éstos, los niveles de O₃ no superarían los umbrales de la legislación.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

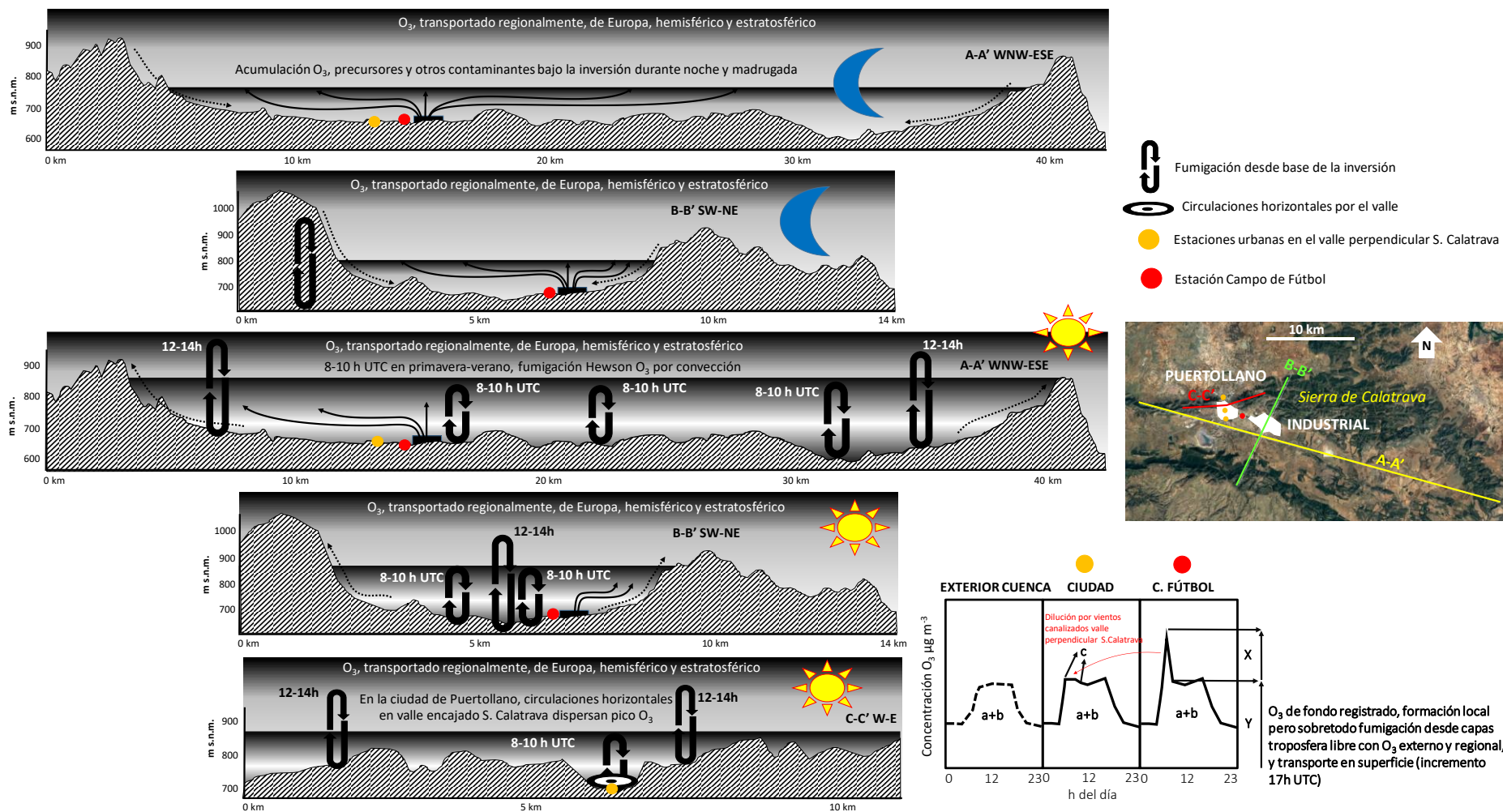


Figura 22. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O₃ durante los episodios agudos en Puertollano. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en el mapa. A-A' longitudinal a lo largo del valle de Ojalén, B-B' perpendicular a la Sierra de Calatrava.

IV.5. CASTILLA Y LEÓN

IV.5.1. Precursores de O₃

La Figura 23 muestra los niveles medios de abril a setiembre de NO₂ (a) medidos en superficie por las estaciones de calidad del aire y de NO₂ en columna troposférica medida por TROPOMI-ESA entre junio y agosto (b). En dicha figura se observa que los niveles de NO₂ alcanzados en superficie son moderados con máximos inferiores a 20 µg m⁻³. El mapa de NO₂ columnar troposférico, muestra también niveles moderados-bajos en Castilla y León que contrastan con los niveles muy elevados de la cuenca de Madrid y de Porto. Dentro de Castilla y León se registran los mayores niveles de NO₂ de fondo en el extremo noroeste donde se encuentran las áreas metropolitana e industrial de León y Ponferrada, y las centrales térmicas de carbón antes mencionadas. Se observan también niveles relativamente altos de NO₂ de fondo en la mitad sur de Castilla y León, área suroeste de Salamanca, y especialmente el área determinada por el triángulo formado por Salamanca, Valladolid y Madrid, León y alrededores y en el corredor que une Burgos con Vitoria y La Rioja, probablemente debido a la influencia del tráfico en las vías de alta ocupación que unen dichas capitales de provincia, así como a un posible transporte de las emisiones de Madrid. Según Monteiro et al. (2012) las emisiones de NO₂ del área de Oporto junto con otros precursores son transportadas por las brisas bajo determinadas condiciones atmosféricas, y tienen una influencia significativa en los muy altos niveles de O₃ observados habitualmente en las zonas montañosas del noreste de Portugal (p.ej., estación de Douro Norte). Ocurre lo mismo en la cuenca de Madrid, la cual exporta precursores y O₃ hacia diferentes zonas, incluida la zona S de Castilla y León (Querol et al., 2018). En mapas de NO₂ troposférico OMI con medias 2010-2019 (no mostrados aquí) se observan máximos relativos de NO₂ de fondo troposférico alrededor de las centrales térmicas de carbón del N de Castilla y León, lo cual no ocurre en 2019, en donde se refleja claramente el impacto de las vías de comunicación por carretera y posiblemente las importaciones desde cuencas limítrofes.

En cuanto a los COVs, la Figura 24 muestra los puntos de medida en una campaña realizada durante 15 días en julio de 2020.

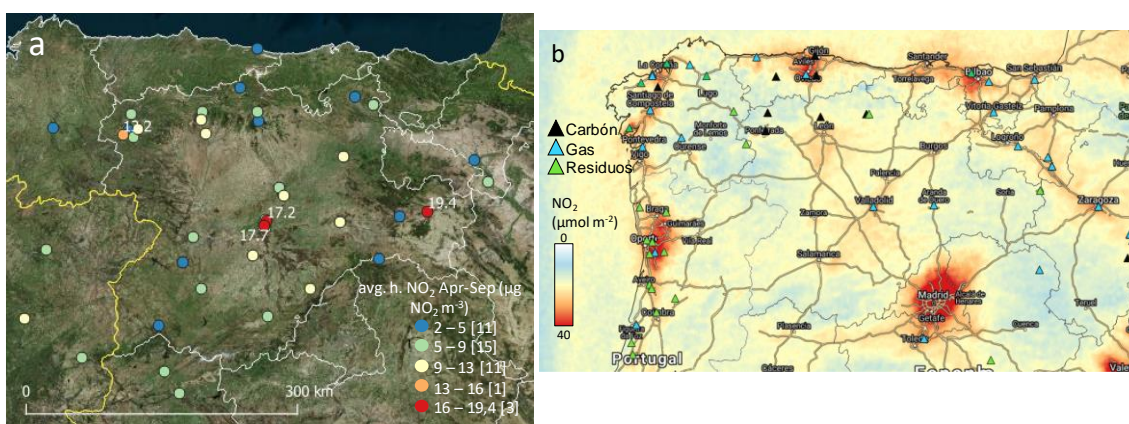


Figura 23. a) Distribución espacial de concentraciones promedio de abril a septiembre de NO₂ medidas en las estaciones durante el periodo 2010-2019. No se han filtrado estaciones en función de la disponibilidad de datos. b) Distribución espacial de niveles promedio de NO₂ troposférico observados en los meses de verano (junio-agosto) mediante TROPOMI-ESA junto con las centrales térmicas de combustión en 2019.

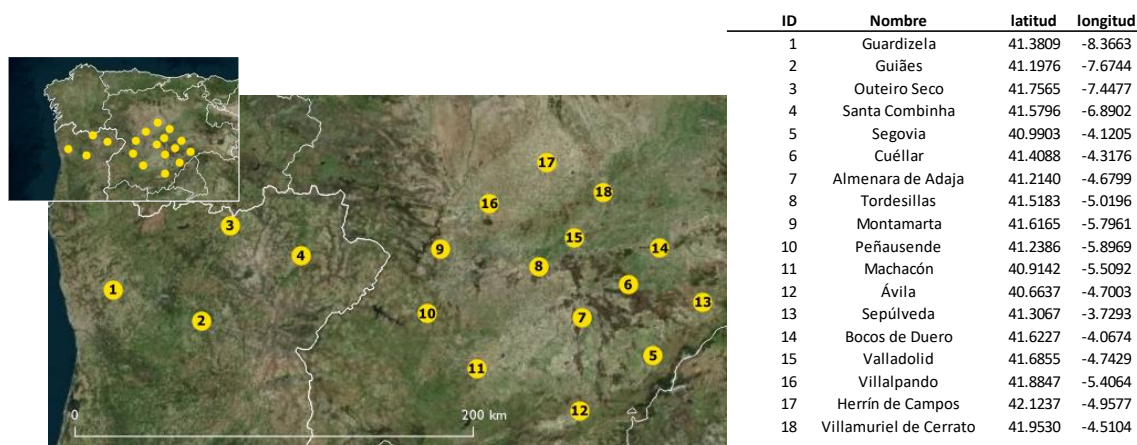


Figura 24. Localización de los puntos de medida en la campaña Portugal-Castilla y León 2020.

El rango de concentración de la suma de COVs analizados alcanza de 38 (Guardizela-Porto) a 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Boco). La media de 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ es muy inferior a las obtenidas en campañas del mes de julio en Guadalquivir 2019 y 2021, Madrid 2021, Castellón-Interior 2020 y Barcelona-Vic 2019 (157, 59, 63, 48 y 52 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, y similar a los 21 $\mu\text{g m}^{-3}$ de Castellón-Interior 2020. Por tanto, cabe estimar los niveles de COVs como relativamente bajos.

Teniendo en cuenta que el sistema de medida utilizado no es capaz de detectar COVs <C5, ni isopreno, los diez COVs con mayor concentración son dodecano, tolueno, tetradecano, o-xileno, etilbenceno, hexametilciclotrisiloxano, acetona, acetofenona, a-pineno y camfeno, es decir 2 alcanos, 3 aromáticos, 1 siloxano, 2 cetonas y 2 terpenos. El 51% de los COVs están constituidos por hidrocarburos antropogénicos (26% aromáticos, 22% alcanos y 3% alquenos, 21, 24 y 2%, respectivamente si consideramos solo los 14 emplazamientos españoles); seguidos de terpenos (8% para los 18 y 14 emplazamientos), cetonas (15 y 17%) y aldehídos (20 y 22%), siloxanos, ésteres y ácidos carboxílicos se detectan con contribuciones de 4, 1, y 1%, respectivamente (41 y 45% OCOVs), (Figura 25a). Estas proporciones, junto a las de Castellón-Interior 2020, parecen tener una composición de COVs intermedia entre la del Valle del Guadalquivir 2019, (claramente influenciada por las emisiones industriales del polígono industrial de Huelva con muy elevados niveles de alcanos, alquenos y aromáticos), Guadalquivir 2021 y Madrid 2021 (también marcadamente dominadas por hidrocarburos, pero esta vez aromáticos) y la del Barcelona-Vic 2019 (caracterizada por una alta concentración de OCOVs, probablemente generados por una atmósfera muy oxidante y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire).

El cálculo de los potenciales máximos de formación de O₃ (PMFO) para cada compuesto (multiplicación de su concentración por los valores específicos de *Maximum Incremental Reactivity*, MIR, de Carter, 2010) muestra que la media de la suma de éstos para los 18 puntos de medida para Castilla y León alcanza 53 $\mu\text{g m}^{-3}$ O₃ (con valores mínimo y máximo de 34 y 135 $\mu\text{g m}^{-3}$ O₃ en Herrín y Porto). Estos valores de PMFO total son muy similares a los obtenidos para Castellón-Interior 2020 (65 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), pero muy inferiores a los de Guadalquivir 2019 (438 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), Barcelona-Vic 2019, Castellón-Interior 2021, Guadalquivir 2021, y Madrid 2021 (162, 172, 209 y 254 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) (ver comparación final).

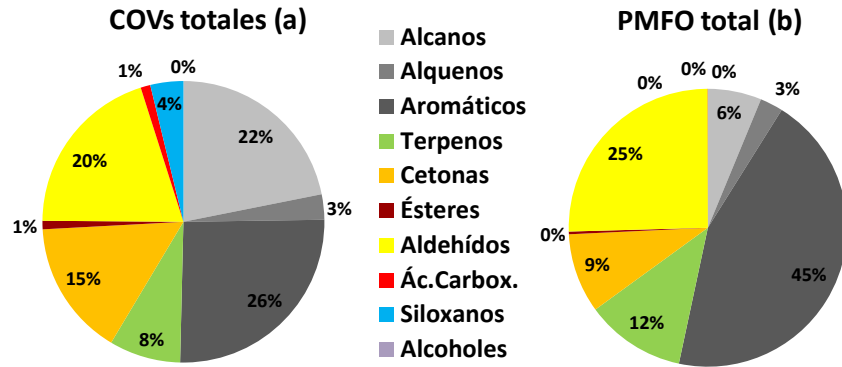


Figura 25. a) Contribuciones relativas medias de grupos de COVs a las concentraciones totales obtenidas en la campaña de Castilla y León de julio 2020. b) Ídem, pero al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO en µgO₃ m⁻³) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2010) y las concentraciones medias de cada COV.

Como se ha descrito para las concentraciones de COVs, también para el PMFO se evidencia un mayor dominio de los hidrocarburos aromáticos (Figura 25b) y en los emplazamientos portugueses, un mayor aporte de terpenos en zonas concretas boscosas, como Almenara y Peñausende, y un incremento de la contribución de PMFO de aldehídos hacia Ávila en dirección N-S, derivado muy probablemente de los aportes de masas de aire envejecidas (con alto O₃ y OCOVs) desde Madrid. Destacan por su mayor contribución a PMFO en Castilla y León, **aromáticos, con o- y m,p-xileno, tolueno, trimetilbenceno (varios isómeros), etilbenceno y etiltolueno, con 2-6 µg O₃ m³ cada uno, seguidos de los terpenos camfeno, a-pineno y m-cimeno, con 6 µg O₃ m³ en su conjunto, los aldehídos formaldehído, acetaldehído y butanal, con PMFO, con 6 µg O₃ m³ entre los tres.** Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son éstos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en Castilla y León.

Así pues, los niveles de precursores de O₃, tanto NO₂ como COVs, en Castilla y León pueden calificarse como moderados-bajos si los comparamos con las cuencas Madrid, Barcelona-Vic y Puertollano, Guadalquivir y los resultados muestran que puede haber importaciones importantes de masas de aire envejecidas (con OCOVs, NO₂ y O₃), especialmente desde Madrid, pero también de Portugal.

IV.5.2. Fenomenología de episodios de O₃

Además de las contribuciones locales de O₃ formado en Castilla y León y las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes, principalmente desde la Cuenca de Madrid por Segovia-Ávila, desde la región de Oporto por Douro, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:

- Las altas concentraciones mostradas en los diagramas polares de O₃ (rosas de vientos con concentración de O₃ que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
- La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de O₃ o de los episodios de contaminación más intensos.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

- Los picos retardados en tiempo dentro de día indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de O₃ entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

El modelo conceptual de la Figura 26 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O₃ durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior, así como los distintos aportes de O₃ ('a': transporte por superficie o 'b': transporte en altura y posterior fumigación).

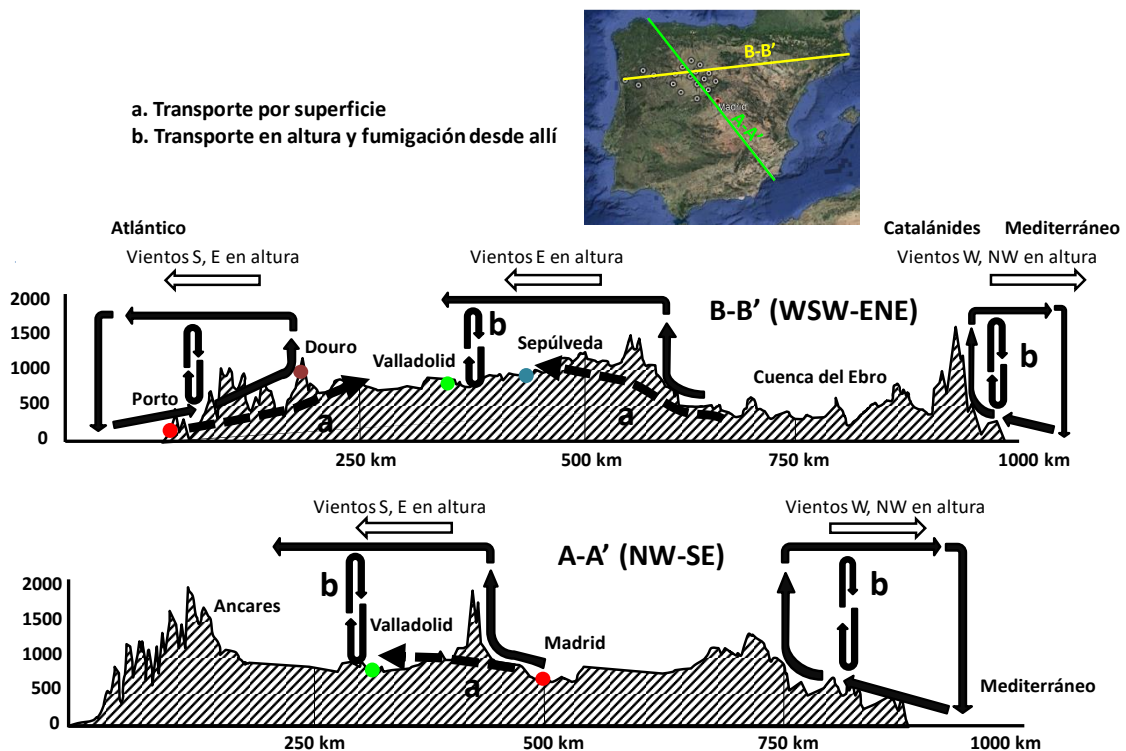


Figura 26. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O₃ durante los episodios en Castilla y León. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior. Los procesos 'a' representan los distintos aportes de transporte por superficie y los 'b' representan los procesos de aporte por fumigación de O₃ en superficie proveniente de masas de aire en altura enriquecidas con O₃.

Sin embargo, la literatura científica relevante respecto a los episodios de O₃ en España, muestra la gran importancia que tiene la inyección en altura (varios kms) de masas de aire cargadas en O₃ y precursores en las crestas de las cordilleras, y subsidencia en la parte anterior a la inyección para compensar el volumen de aire de masa ascendente. Una vez transportadas a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del W y NW a esas alturas recirculan hacia el Mediterráneo las masas inyectadas, donde posteriormente se hunden y se suman a la entrada de la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2002 y Gangoiti et al., 2001). En el caso de los aportes del penacho de Madrid este aporte es también posible, por el efecto de brisa de ladera de la Sierra de Guadarrama que tira del penacho y lo inyecta en altura, y cuando los vientos dominantes a la altura de la inyección 2000-2500 m s.n.m son de dirección S o SE

favorecen el transporte en capas altas de esas masas de aire enriquecidas en O₃ sobre Castilla y León, que luego impactan en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local) (proceso 'b' en Figura 26 al N de Madrid). Además, hay indicios claros de aportes por superficie (proceso 'a'). La misma situación podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie.

La importancia y la fenomenología de los aportes de O₃ desde la cuenca de Madrid fueron ya descritas por un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR como se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada cuenca que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia.

En el caso de los accidentes orográficos que separan Castilla y León de Portugal esta inyección se produce con masas de aire atlántico cargadas en O₃ y precursores desde Oporto, pero a la altura donde se inyectan, en las condiciones típicas de los episodios de O₃, la dirección del viento en altura suele ser S, SE y E, por lo que las masas de aire ricas en O₃ se transportan hacia el Atlántico, y difícilmente pueden cubrir en altura a Castilla y León para que sean fumigadas. Por tanto, de existir aporte desde esta región se produce con mucha probabilidad sólo por superficie en determinados episodios en donde la brisa marina atlántica, las brisas de laderas, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y probablemente bajas velocidades de viento a 1000-1500 m.s.n.m posibilitan el paso de masas de aire en superficie desde Portugal.

Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no poseemos perfiles de O₃ ni meteorológicos sobre Castilla y León que las pudieran ratificar o descartar.

En base a los resultados de los análisis de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- Castilla y León registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de O₃, pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.
- La formación de O₃ a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs medidos en la campaña de julio 2020.
- Aparte de unas posibles considerables contribuciones de O₃ de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de O₃ desde la cuenca de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, son importantes cuando los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Porto al W, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) por el NE.
- Los registros superiores en julio se deben probablemente a que en este periodo más cálido se favorecen más las inyecciones verticales de masas de aire desde otras cuencas y de fumigación por crecimiento de la capa de mezcla frente a los de venteo (advección sinóptica).

- Por tanto, para la reducción de frecuencia e intensidad de episodios importantes de contaminación de O₃ el margen de mejora mediante actuaciones ambientales sobre precursores en el interior de Castilla y León es reducido. Aún, así, se sugiere aplicar medidas de reducción de NO_x y de los COVs con potencialmente alta capacidad de generación de O₃ en Castilla y León: **aromáticos, con o- y m,p-xileno, tolueno, trimetilbenceno (varios isómeros), etilbenceno y etiltolueno, con 2-6 µg O₃ m³ cada uno, seguidos de los terpenos camfeno, a-pineno y m-cimeno, con 6 µg O₃ m³ en su conjunto, los aldehídos formaldehído, acetaldehído y butanal, con PMFO, con 6 µg O₃ m³ entre los tres.** Así pues, en caso de implementar medidas de reducción de COVs precursores, son éstos (los antropogénicos) los que deben reducirse con prioridad en Castilla y León.

IV.6. PAÍS VASCO

IV.6.1. Precursores de O₃

El País Vasco posee la mayor experiencia en cuanto a caracterización de COVs, tanto precursores de O₃ como causantes de olores, a través de los trabajos comenzados en los años 90 por el equipo de investigación de los Dr. L. Alonso y Dr. M. Navazo en Valderejo, estación de fondo regional que registra los mayores niveles de O₃ en la comunidad, y la continuación de los mismos (aún en marcha) tanto en Valderejo como en Bilbao; así como los trabajos realizados por el Gobierno Vasco en estaciones fijas y en campañas de medida con unidades móviles.

En las zonas rurales de fondo, el formaldehído atmosférico (HCHO) es importante por su abundancia y reactividad química, directamente relacionado con los procesos de formación de O₃ troposférico. El HCHO se mide con otros 63 COVs en Valderejo y en campañas en Bilbao. Según de Blas et al. (2019) en Valderejo la concentración de HCHO está altamente correlacionada con las de O₃ e isopreno. Así en días con baja temperatura y radiación solar los niveles de HCHO y O₃ son bajas, con máximos poco marcados a las 14h UTC. En días con alta radiación y temperatura, los niveles son superiores y los máximos de HCHO se registran a las 16h UTC. Durante días claros de verano de 2016 con alta temperatura y radiación y relativamente elevado O₃, se registran dos picos de HCHO diariamente, uno sincronizado con el máximo de radiación (13h UTC) y un máximo absoluto (18h UTC) que se asocia al transporte de HCHO en masas de aire envejecido procedente del Valle del Ebro y sur de Francia. Estos autores muestran que los procesos de acumulación de O₃ y de HCHO se generan al mismo tiempo, siendo el pico máximo de O₃ y HCHO de las 18h UTC similar al registrado en otras cuencas atmosféricas en las que se detecta transporte externo en superficie (NE de Madrid, N Barcelona, interior del Valle del Guadalquivir, interior Comunidad Valenciana, Andorra, etc.) En la misma zona, Gómez et al. (2019) muestran la tendencia 2008-2019 de COVs biogénicos (monoterpenos e isopreno) y que dentro de los COVs hidrogenados (excluyendo COVs oxigenados como aldehídos y cetonas) aportan > 50% de la capacidad máxima de generación de O₃.

IV.6.2. Fenomenología de episodios de O₃

Las concentraciones de O₃, en la Cornisa Cantábrica, y en especial en el País Vasco, son relativamente bajas comparadas con las registradas en el resto de España. Así, los datos 2010-2019 muestran que la mayoría de estaciones de la red registran <15 días año⁻¹ con valores del MD8h superando 120 µg m⁻³ (valor de protección de la salud). La única estación vasca que incumple habitualmente el valor objetivo de las MD8hs es Valderejo. Aun así, la mayoría de las estaciones en el País Vasco incumplirían, como casi toda Europa, el valor objetivo de las guías de calidad del aire de la OMS.

La fenomenología de episodios de O₃ en la Cornisa Cantábrica ha sido objeto de estudios detallados desde los años 1980 por parte de los grupos de I+D integrados por el Dr. M. Millán, Dr. L. Alonso, Dr. M. Navazo y Dr. G. Gangoiti, y colaboradores. En esta sección presentamos el modelo conceptual de episodios de O₃ en esta zona en base a los estudios de meteorología de O₃ realizados por dichos grupos, especialmente de los trabajos realizados y dirigidos por el Dr. G. Gangoiti.

Alonso et al. (2000) muestran en el estudio MECAPIP que los niveles de O₃ elevado en verano sobre la cornisa cantábrica se concentran entre 1200 y 2000 m s.n.m. con vientos de componente N y NE, siendo pues una fracción importante del O₃ en altura transportado desde zonas externas.

Gangoiti et al. (2002) muestran claramente que determinados episodios de O₃ en el País Vasco se generaban por circulaciones favorecidas por un anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas y su posterior desplazamiento hacia el E (Figura 27). Esta situación, persistente durante 4 días hizo incrementar los niveles de O₃ de la red de calidad del aire a 100–160 µg m⁻³. Aunque no se descartaron contribuciones locales, se evidenció un aporte de O₃ muy potente desde fuera del País Vasco. Evidenciaron que los mecanismos de transporte de éste, dependen de la posición-evolución del sistema de alta presión sobre Europa: durante la última fase del episodio, concurrente con las concentraciones más altas, detectaron tanto contribuciones desde el sur de Francia, como de estratos residuales sobre el Valle del Ebro. En el mismo trabajo atribuyen estos aportes de O₃ del Ebro a la acumulación de contaminantes del propio Valle del Ebro (convección diurna y mezcla durante el día anterior), pero también a contaminantes transportados desde el Mediterráneo occidental siguiendo el régimen de brisa marina.

Gangoiti et al. (2006a) investigaron dos episodios de O₃ de junio 2001 y 2003 en, los que se superó el umbral de información horario de 180 µg m⁻³ en estaciones urbanas y rurales del País Vasco. En ambos episodios se evidencia el efecto del citado anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas que facilita un incremento muy marcado del O₃ de fondo por transporte del mismo, el cual es importado de Europa continental y del Mediterráneo occidental, como en otros episodios habían descrito Gangoiti et al. (2002). Se enfatiza aquí las importantes contribuciones externas desde 17 zonas industriales y urbanas de la Europa atlántica occidental y del Mediterráneo occidental. Distinguen aquí también fases de acumulación separadas por fases de venteo. En las primeras fases de acumulación se incrementa el O₃ de fondo debido a los aportes de masas de aire de la costa atlántica francesa y del Canal de la Mancha. En la fase de concentraciones pico son el Mediterráneo occidental, el S de Francia, el Valle del Ebro, y ocasionalmente la Cuenca de Madrid, las áreas fuente principales de O₃ y/o precursores. Detectan también procesos de transporte diurno y nocturno con vientos sobre el mar de componente NE aportando masas de aire de la Europa atlántica, y transporte nocturno en capas residuales desacopladas de la superficie sobre el continente S de Francia, Valle del Ebro y la Meseta que al día siguiente fumigan las superficies por convección.

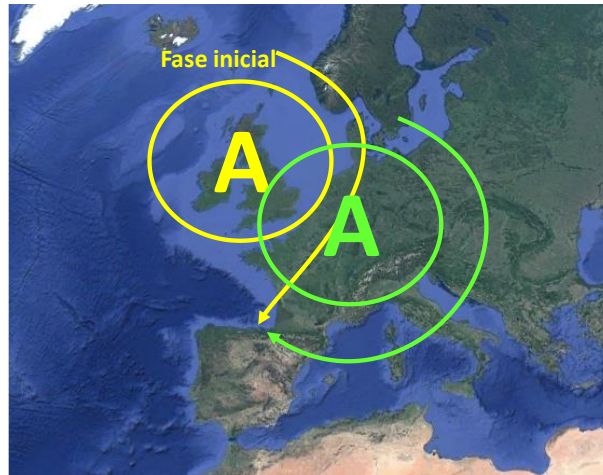


Figura 27. Anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su desplazamiento hacia el E y SE causando transporte de masas de aire hacia el N de Iberia por el Golfo de Vizcaya o a través del Mediterráneo y Cuenca del Ebro.

Las aportaciones desde el Valle del Duero y la Cuenca de Madrid suceden dentro de esta última fase pico de concentración y previo al barrido W-E en la Cornisa Cantábrica. El Anticiclón queda sobre el Mediterráneo occidental y las bajas presiones al oeste de Iberia fuerzan vientos del SW que afectan a la mitad W y/o NW de la Península y que pueden transportar el penacho de Madrid sobre el Valle del Duero hacia el País Vasco. El proceso es similar al final de los clásicos episodios de acumulación en la Cuenca de Madrid (Querol et al. 2018) que arrancan con NE y terminan con SW. Con los vientos de NE sus emisiones impactan sobre Extremadura y salen por el Tajo hacia Portugal y con S se mueven hacia el Duero inicialmente y después con SW pueden transportarse hacia el País Vasco. Los anticiclones superficiales pueden seguir la evolución de la Figura 27, pero también pueden seguir trayectorias más hacia el S, afectando inicialmente al SW francés (vientos del NE sobre el País Vasco) y luego al Mediterráneo occidental (SE), previo al venteo prefrontal ocasionado por las vaguadas atlánticas (SW) que pueden afectar a un número variable de regiones de la península. Valdenebro et al. (2011) caracterizan los episodios de O₃ en el N de Iberia causados por el citado anticiclón de bloqueo, mostrando su influencia no solo sobre el País Vasco sino sobre otros sectores de la Península. Para ello analizaron dos nuevos episodios que incrementaron muy marcadamente los niveles de O₃ de fondo en todo el N de Iberia y SW de Francia. Se describen episodios de acumulación de 7 a 10 días de duración, con fases de incremento, pico y disipación. Así mismo se describe como estas masas de aire envejecido desde Europa se exportan hacia el Atlántico (fase inicial de incremento), pero también hacia N de África (fase de disipación) a través de un corredor sobre la costa E de la Cornisa Cantábrica, en la fase inicial, a través del S de Francia y el Valle del Ebro hacia el Mediterráneo.

De la Torre (2021) analiza en detalle dos episodios de O₃ en El País Vasco y cuantifica los aportes. El primero de ellos, es un típico episodio como los descritos arriba, un episodio con aportes desde Francia, el Valle del Ebro-Mediterráneo. El fondo de O₃ desde Francia por el mar, aumenta de 70 a 110 $\mu\text{g m}^{-3}$ a lo largo de 2-3 días de fase de acumulación (subida característica de los episodios). A estos aportes elevados se le añade una ligera producción local a partir de precursores propios, y se genera el episodio ($> 120 \mu\text{g m}^{-3}$) Al final de esta fase francesa, el fondo entra por el Valle del Ebro con vientos SE y también por el Duero con vientos SO y cesa la entrada francesa por el mar. Pero el Ebro y Duero aportan un fondo similar (106-113 $\mu\text{g m}^{-3}$) al francés, que termina fumigando en la zona S del País Vasco (incluido Valderejo) y con las aportaciones

locales el episodio se mantiene al menos un día más. El segundo episodio se produce en condiciones mucho menos frecuentes. Se inicia directamente con vientos del S sobre el País Vasco, tras acumulación de O₃ varios días sobre la Península en troposfera media-baja (generado en gran parte por emisiones de precursores dentro de España). En este escenario entran directamente masas de aire con concentraciones de O₃ de 110 µg m⁻³ desde el S, con origen muy mezclado, pero se incluye de manera relevante el penacho de Madrid.

Basándonos en los trabajos citados sobre episodios de O₃ en el País Vasco, la Figura 28 muestra el modelo conceptual que éstos construyeron. Se distingue un aporte local/regional de O₃ ('a' en Figura 28), poco relevante asociado a: i) la mayor ventilación atmosférica, ii) la menor radiación solar y temperatura respecto a otras cuencas, y iii) emisiones de precursores antrópicos de O₃ también reducidos, entre otros. En verano, con el anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su posterior desplazamiento hacia el E, se favorecen circulaciones atmosféricas que transportan masas de aire envejecido durante unos cuantos días sobre la Europa atlántica, con altos niveles de precursores y O₃, a través del Golfo de Vizcaya, hacia el N de Iberia, tanto en altura como en superficie ('b' y 'c' en Figura 28) los cuales pueden generar un fondo de O₃ de 100-115 µg m⁻³. El O₃ regional local generado en el País Vasco durante estos días con alta radiación solar, supone una proporción mucho menor que el importado, pero suficiente para causar la superación del valor objetivo de los valores MD8h. El anticiclón se desplaza hacia el E o SE y ello causa un cambio de origen de masas de aire que alcanzan el País Vasco, sobre todo el S, con masas de aire que se han envejecido unos días antes en el Mediterráneo y en la Cuenca del Ebro y que son arrastradas por flujos de levante que se canalizan por el Ebro hasta alcanzar el N de Iberia ('b' Figura 28). Este transporte se produce en altura en estratos de reserva, que luego fumigan la superficie por convección diurna ('d' Figura 28), pero también en ocasiones por transporte en superficie ('c' Figura 28) que llegan a causar los máximos registrados a las 18h UTC, 20h local, claramente asociados a este transporte regional por superficie. Con la proximidad de vaguadas atlánticas, al final de estos episodios, los vientos inicialmente del S y luego del SW sobre la mitad occidental de Iberia transportan masas de aire envejecido sobre el Duero con altos niveles de O₃, y una alta contribución de precursores y O₃ de la cuenca aérea de Madrid (Figura 28). Este arrastre, como se ha descrito para Castilla y León, puede producirse tanto en superficie, originando los picos de O₃ de las 18h UTC en verano, como por inyección en altura a través de la Sierra del Guadarrama y transporte hacia el N. Este proceso genera capas altas de O₃ que luego fumigan la superficie sobre el País Vasco, Cantabria, Castilla y León y Navarra.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

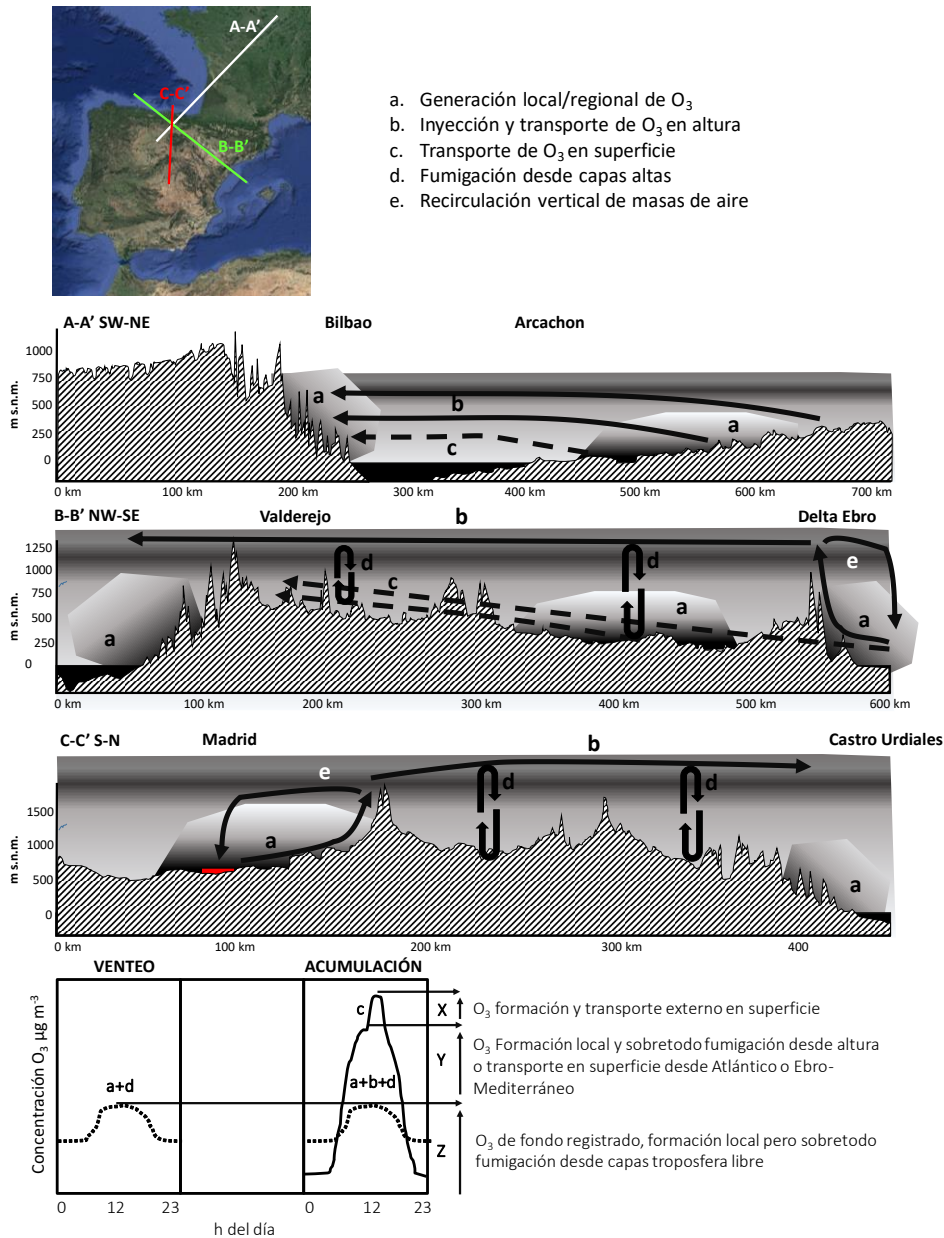


Figura 28. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O₃ durante los episodios en el País Vasco. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior.

V. SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

V.1. GRADOS DE CONTAMINACIÓN POR O₃ EN ESPAÑA: TIPOS DE REGIONES DE O₃

Como ya apuntaron Diéguez et al. (2009a, 2014), Querol et al. (2016) y Massagué et al. (2023), los episodios más agudos de contaminación claramente se registran en la cuenca de Madrid y el N de Barcelona, seguidos a cierta distancia por la cuenca del Guadalquivir, la de Puertollano, el interior de la CV y N de Tarragona, y regiones colindantes con las dos primeras zonas y con el N de Portugal. En la Cuenca de la Madrid, y zonas costeras de Barcelona, Tarragona, Alicante, Castellón, Valencia y Huelva-Sevilla, las emisiones atmosféricas locales/regionales urbanas e industriales contribuyen marcadamente a la generación de episodios de O₃ en las zonas afectadas por el transporte atmosférico de sus contaminantes, como la Plana de Vic, Montes de

Toledo, Sierra de Guadarrama, Guadalajara, interior de la CV y del Guadalquivir, entre las principales. Ello no significa que todo el problema resida en estas emisiones, sino que el O₃ formado a partir de ellas se añade a altos niveles de fondo por transporte regional desde fuera de España o de otras CCAA; y esta contribución genera máximos de O₃ bastante localizados (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001, 2002, 2006a; Pay et al., 2019; entre otros).

Además de estas zonas concretas, con episodios más intensos de O₃, zonas colindantes a ellas y al N de Portugal como el W y S de Castilla y León, N de CLM, Extremadura, y cuenca del Ebro, pueden recibir también el impacto más diluido y registrar episodios de O₃, pero de un grado muy inferior a las citadas anteriormente. Finalmente, la cornisa cantábrica, debido a su climatología específica, registra niveles inferiores y los aportes principales son externos a sus cuencas.

Los resultados de la comparación de los parámetros de O₃ registrados (como media para 2015-2019) en la estación de calidad del aire con mayores niveles para estos de cada CCAA muestran la gradación en las regiones indicadas anteriormente. Así, el valor de concentración del **percentil 93,2 de los valores MD8h** (fijado en 120 µg m⁻³ por la directiva 2008/50/CE, VO) y **número de superaciones anuales de 120 µg m⁻³ como MD8h** (fijado en un máximo de 25 días/año en el VO o 1 día/año en el VOLP, todavía sin vigor) muestra la siguiente gradación:

- CCAA con niveles muy elevados, superando los valores legislados para ambos parámetros:
 - Madrid (141 µg m⁻³ y 72 superaciones/año).
 - Cataluña (135 µg m⁻³ y 54 superaciones/año).
 - Comunidad Valenciana (131 µg m⁻³ y 64 superaciones/año).
 - Andalucía (131 µg m⁻³ y 59 superaciones/año).
 - Castilla La Mancha (127 µg m⁻³ y 47 superaciones/año).
 - Extremadura (125 µg m⁻³ y 40 superaciones/año).
 - Castilla y León (123 µg m⁻³ y 32 superaciones/año).
 - País Vasco (122 µg m⁻³ y 30 superaciones/año).
 - Baleares (122 µg m⁻³ y 27 superaciones/año).
 - Aragón (121 µg m⁻³ y 26 superaciones/año).
- CCAA con niveles elevados, próximos, pero sin superar los valores legislados para ambos parámetros:
 - Navarra (120 µg m⁻³ y 24 superaciones/año).
 - Murcia (119 µg m⁻³ y 25 superaciones/año).
- CCAA con niveles moderadamente elevados, sin superar los valores legislados para ambos parámetros, pero si los equivalentes de las guías de calidad del aire de la OMS (2021):
 - La Rioja (114 µg m⁻³ y 15 superaciones/año).
 - Galicia (111 µg m⁻³ y 14 superaciones/año).
 - Asturias (106 µg m⁻³ y 5 superaciones/año).
 - Canarias (105 µg m⁻³ y 7 superaciones/año).
 - Cantabria (103 µg m⁻³ y 3 superaciones/año).

Las **superaciones del umbral de información a la población de 180 µg m⁻³ como media horaria**, son marcadamente superiores en Cataluña (17,6 horas/año), Castilla La Mancha (10,4) y Madrid (9,8), seguidos de Andalucía, Extremadura y Galicia (2,4 a 4,2), y Asturias, Comunidad Valenciana y País Vasco (0,8 a 1,2). El resto de las CCAA registra medias de entre 0 y 0,4 horas/año.

En base a este análisis y al estudio en detalle de la fenomenología de los episodios de O₃ en España, nos ha llevado a proponer la distinción de **cuatro tipos de escenarios o regiones**

presentes en cuanto a contaminación por O₃ en España (R1, R2, R3 y R4), resumidos esquemáticamente en la Figura 29 y Figura 30.

R1: N y NW de la Península con niveles de O₃ moderados (superiores al valor guía de la OMS pero sin exceder el valor objetivo de protección a la salud de la legislación), con menores niveles de radiación solar y frecuentes condiciones atmosféricas dispersivas; con un origen dominante de O₃ (C1 en Figura 30) predominantemente procedente de aportes de O₃ externos a España y Europa (incluidos aportes estratosféricos y hemisféricos), con contribuciones menores de aportes muy diluidos de otras cuencas atmosféricas españolas (C2, en Figura 30), y baja proporción de aportes de O₃ formado local/regionalmente (C3, en Figura 30). Los esporádicos episodios de contaminación por O₃ se producen por episodios de transporte de masas de aire altas en O₃ desde otras cuencas españolas o europeas (por ejemplo, aportes desde Porto, Madrid, la C. del Ebro o desde la costa W francesa hacia el Galicia, Asturias, Cantabria o norte del País Vasco). Presentan mayoritariamente máximo de O₃ en mayo. Se incluye Canarias, por tener una meteorología y una ubicación oceánica que favorecen bajos niveles de O₃.

R2: Zonas específicas de Castilla y León, CLM, Navarra, Aragón y Extremadura, entre otras CCAA con niveles más elevados de O₃ que en R1 (superiores al valor guía de la OMS, pero con algunas superaciones anuales del valor objetivo de protección a la salud de la legislación) con un origen aún predominante de O₃ de tipo C1, pero con incremento de la contribución de los aportes de tipo C2. Los episodios de contaminación por O₃ que producen las superaciones anuales se producen en gran parte por aportes tipo C2 (y C1) por encontrarse próximas a cuencas exportadoras de masas de aire muy enriquecidas en O₃. Tal es el caso de episodios agudos de los episodios de Baleares con aportes de O₃ de zonas del E y NE de la PIB peninsulares y del S de Francia, o los episodios de Castilla y León y CLM en zonas limítrofes con la C. de Madrid. Presentan mayoritariamente máximo de O₃ en mayo, con otro máximo en julio.

R3. Son cuencas aéreas con elevadas emisiones de precursores de O₃ (Madrid, Barcelona, Tarragona, Huelva-Sevilla, Valencia...) con clima caracterizado por elevada radiación solar, y frecuentes condiciones atmosféricas estivales de estancamiento atmosférico y recirculación vertical de masas de aire por activación de brisas e interacción con la orografía (Millán et al., 1997, 2002; Gangoiti et al., 2001). Se sitúan sobre todo en el litoral mediterráneo y franjas interiores, zona centro y el valle del Guadalquivir. Aparte de las contribuciones C1 y C2, existe un aporte importante de la C3, originado a partir del O₃ formado en la cuenca. Esta contribución no es muy marcada fuera de los episodios de contaminación, pero cuando éstos ocurren puede ser la dominante o ser decisiva a la hora de causar superaciones de los valores objetivos de protección a la salud humana, registradas con mucha frecuencia anualmente. Presentan mayoritariamente máximo de O₃ en julio, cuando el estancamiento atmosférico regional y el desarrollo de brisas maximizan, y la recirculación de masas de aire (y acumulación de O₃ asociado) son más frecuentes, intensas y duraderas, y son limitadas por cortos episodios de venteo con desarrollo de circulaciones sinópticas que limpian las cuencas (Gangoiti et al., 2001, Querol et al., 2018). Estas cuencas presentan los mayores problemas de incumplimiento normativo de O₃ en España.

R4. Es un Caso muy específico de las cuencas de tipo R3 y que refiere a la cuenca de Puertollano, en donde actualmente supera el UI pero no el VO (en 2015-2019) de O₃ se superan en un área concreta dentro de la cuenca, por deberse a la conjunción de condiciones meteorológicas

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

concretas que al combinarse con la topografía local y focos concretos de emisión de precursores causan un problema muy localizado en una parte concreta de la cuenca, desapareciendo éste a distancias de 3 km del área afectada.

Las Figura 29 y Figura 30 clasifican las CCAA en las tipologías R1-R4. Hay que remarcar que La Rioja, aunque presenta parámetros de O₃ típicos de R1, se ha incluido en R2, porque las estaciones que registran niveles más altos O₃ son de fondo industrial, y ello redonda en niveles inferiores a los que se registrarían en entornos rurales o de fondo regional, como ocurre en Navarra y Aragón.

($\mu\text{g m}^{-3}$ percentil 93.2 de la estación con registros más elevados/número días por año, superando VO)

Madrid (141/72) Cataluña (135/54) Comunidad Valenciana (131/64) Andalucía (131/59) Castilla La Mancha (115/9 R4, Puertollano, 127/47 Az. Hen. Influencia Madrid)	Superan marcadamente valores normativos, con grandes emisiones locales de precursores	R3 & R4	Incumplimiento normativo
Extremadura (125/40) Castilla y León (123/32) País Vasco (122/30) Baleares (122/27) Aragón (121/26)	Superan valores normativos, o están próximos a la superación, con emisiones locales de precursores menores a R3 y afectados por emisiones de R3		
Galicia (111/14) Asturias (106/5) Canarias (105/7) Cantabria (103/3)	Regiones climáticas menos propicias para generar O ₃ , con emisiones locales de precursores menores a R3	R1	

Figura 29. Clasificación de CCAA en los cuatro escenarios/regiones (R1 a R4) de contaminación por O₃ en España en función de los valores del percentil 93,2 de los niveles MD8h ($<120 \mu\text{g m}^{-3}$, según legislación vigente) / número días por año, superando el valor objetivo de protección a la salud (VO, >25 según legislación vigente), valores expresados entre paréntesis y separados por '/' para cada CCAA. Los valores corresponden al valor máximo obtenido para cada parámetro en las estaciones de calidad del aire de cada CCAA.

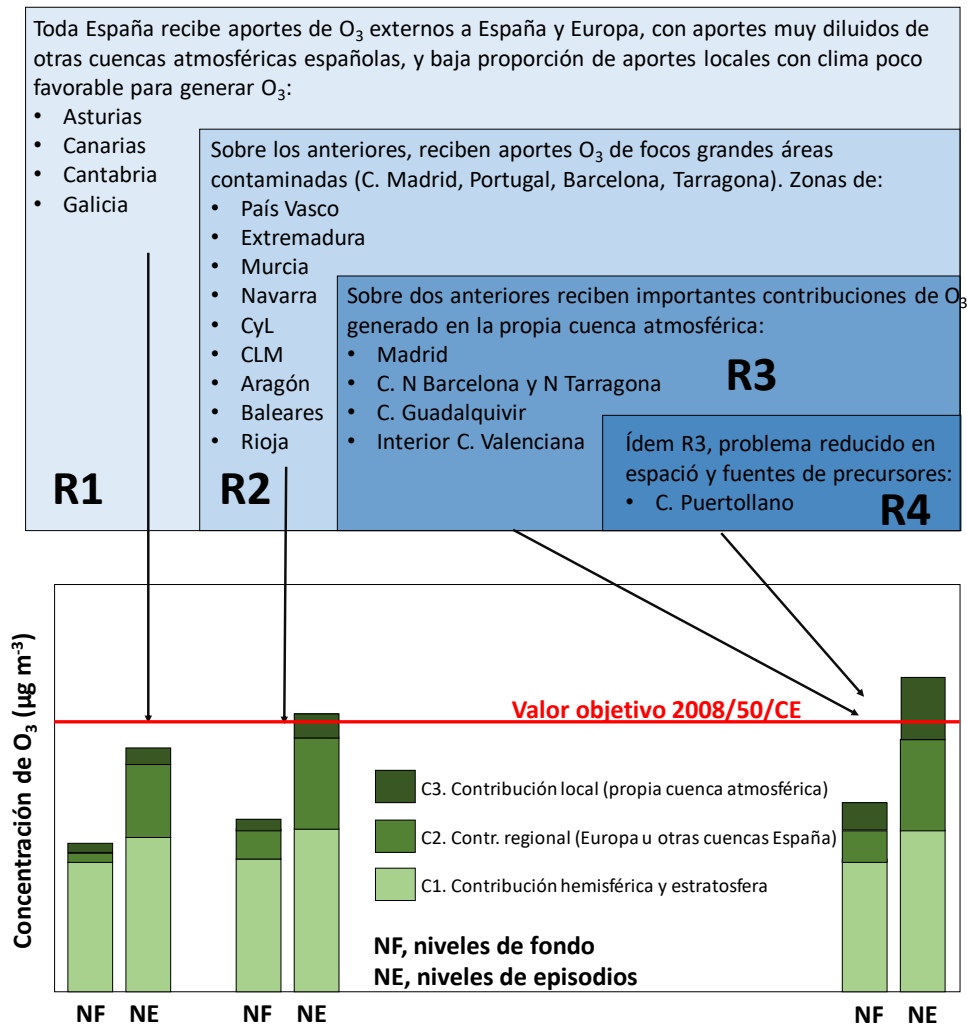


Figura 30. Modelo conceptual distinguiendo los cuatro escenarios/regiones (R1 a R4) de contaminación por O₃ en España en función de los niveles y tres tipos de contribuciones (C1 a C3) para niveles de fondo y episodios de contaminación agudos. **IMPORTANTE: R4 supera el umbral de información pero no el valor objetivo.**

V.2. GRADOS DE CONTAMINACIÓN POR PRECURSORES DE O₃

En Querol et al. (2022) se detallan los resultados de las siete campañas de medida de COVs realizadas en el marco de Plan Nacional de O₃. A continuación se presenta un resumen de las conclusiones de dicho informe.

La Figura 31 muestra la media de los niveles de fondo de NO₂ troposférico columnar TROPOMI-ESA para junio, julio y agosto de 2019, y en ella se muestra una clara diferenciación de las zonas clasificadas como R1 (menores niveles de fondo de NO₂) y R3 (zonas con NO₂ de fondo muy elevado), quedando las intermedias como R2. Destacan en las R3, Madrid y Barcelona por su elevada extensión e intensidad de concentraciones de NO₂ troposférico, que coinciden con la alta frecuencia e intensidad de los episodios de O₃ en estas dos zonas.

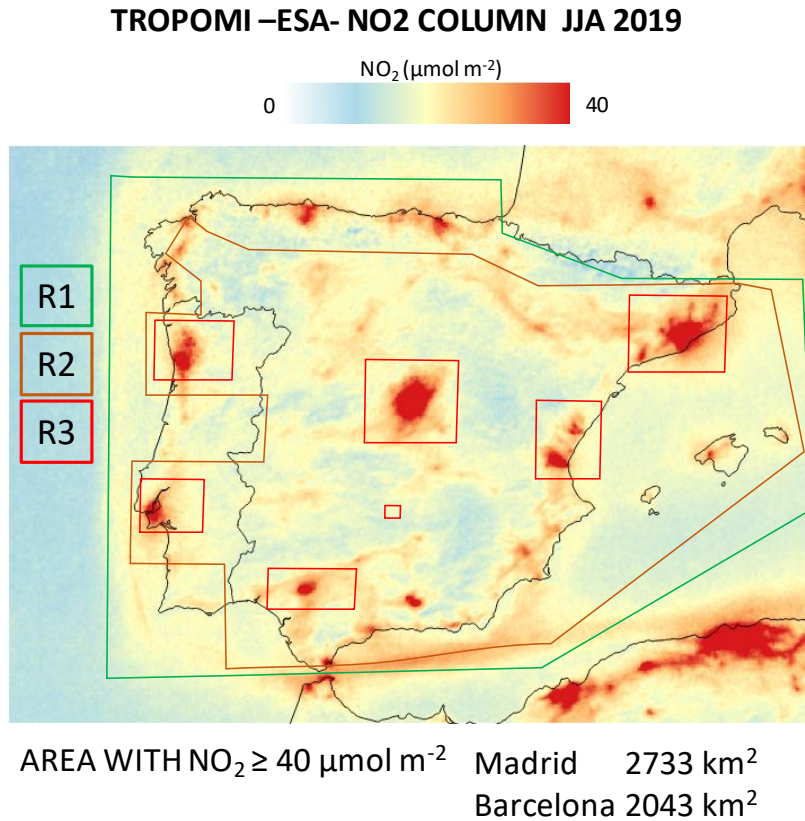


Figura 31. Delimitación de zonas R1 a R3 (el R4 es un caso puntual de R3) en base a la media de los niveles de fondo de NO₂ troposférico columnar TROPOMI-ESA para junio, julio y agosto de 2019.

La Figura 32 (superior) muestra los niveles medios de COVs totales obtenidos en las campañas de 10-15 días de julio del Valle del Guadalquivir (2019 y 2021, GU19 y GU21), Castellón-Interior (2020 y 2021, CS-I20 y CS-I21), Castilla y León-Porto (2020, Po-CyL20), Barcelona-Vic (2019, BCN-PV19) y cuenca de Madrid (2021, MAD21). Estas medidas se realizaron con dosímetros pasivos, y hay que tener en cuenta sus limitaciones, como que es un método indicativo, y que no pueden detectar hidrocarburos ligeros (<C6) ni isopreno, con alto potencial de formación de O₃. Sin embargo, sus ventajas son muchas al permitir evaluar un elevado número de COVs y su variación espacial.

Los resultados muestran una gran variabilidad de niveles y contribuciones, con niveles muy elevados de COVs totales, de 157 μg m⁻³, en GU19, intermedios, de 48-63 μg m⁻³, en CS-I21, BCN-PV19, GU21 y MAD21, y marcadamente inferiores, de 16-18 μg m⁻³, en Po-CyL20 y CS-I20. Así pues, los niveles de COVs son también más elevados en las cuencas de GUA, MAD, BCN-PV y CS-I incluidas en R3, muy superiores a Po-CyL (R2).

Carter (1999, 2009, 2010) y Venecek et al. (2018) suministran valores de reactividad máxima de COVs (MIR, *Maximum Incremental Reactivity*) en gramos de O₃ formados por gramo de COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs:

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

Se ha obtenido para cada COV su Potencial Máximo de Formación de O₃ (PMFO, en $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$) resultante de multiplicar su concentración por su MIR. Así mismo se puede obtener el PMFO total sumando los PMFOs de los COVs analizados para cada emplazamiento de muestreo. Obviamente, este potencial de formación es máximo y no real, pues hay competencia entre los COVs y es altamente probable que no todos los compuestos alcancen un máximo de formación. Además, hay compuestos no analizados, como isopreno y algunos alcanos de bajo peso molecular que tienen alto potencial de formación y no los tenemos en cuenta. Además, debido a la fenomenología compleja de los episodios de contaminación de O₃ en España no existe una relación directa entre los COVs de una zona y los niveles de O₃ registrados simultáneamente. Así, si el O₃ se acumula en las cuencas atmosféricas mediterráneas por recirculación vertical de masas de aire (Millán et al., 1997, 2002, y Gangoiti et al., 2001, entre otros) y gran parte del O₃ en superficie proviene de la fumigación de estratos recirculados en altura cuando la capa de mezcla crece y los abate por convección, se da el caso con frecuencia de que el O₃ formado en otra zona y proveniente de estratos superiores, se mezcla en superficie con COVs emitidos localmente ese día por fuentes antrópicas y biogénicas. En todo caso, en estas situaciones la proporción de OCOVs (mayoritariamente secundarios de la ozonólisis de COVs primarios) se incrementará por recirculación de masas de aire (mayor tiempo de reacción O₃-COVs) y por los altos niveles de O₃ alcanzados. No obstante, ello nos da una idea de cuál es el potencial de formación de O₃ de una masa de aire, y cuáles son los grupos de COVs que más contribuyen.

Teniendo en cuenta lo expuesto, la Figura 32 (inferior) resume los resultados medios de los PMFOs obtenidos en cada campaña. Estos muestran que el PMFO total obtenido es extraordinariamente alto en GU19, alcanzando $438 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ como media, con valores de $399\text{--}873 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en los sectores de Huelva-Sevilla-Córdoba, con el máximo en Sevilla justo donde se registran los mayores niveles de O₃, y valores mucho más bajos en el sector de Jaén, con el PMFO próximo a $100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$. En las campañas de MAD21, GU21, CS-I21 y BCN-PV19, los valores alcanzados de PMFO fueron también muy elevados, pero marcadamente inferiores a los de GU19, con 254, 209, 172 y $162 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, respectivamente. Los valores obtenidos para las ciudades de MAD y BCN en 2021 y 2019, respectivamente fueron de 355 y $222 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, y alrededor de 180 en las ciudades de SE (GU21) y CS (CS-I21). Finalmente, en las campañas CS-I20 y PO-CyL20 se obtuvieron los valores de PMFO más bajos, con 65 y $53 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, excediendo los $90\text{--}70 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en los sectores costeros de ambas campañas, donde se ubican complejos petroquímicos y ciudades (Castellón y Porto, con 137 y $135 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, dentro de las ciudades).

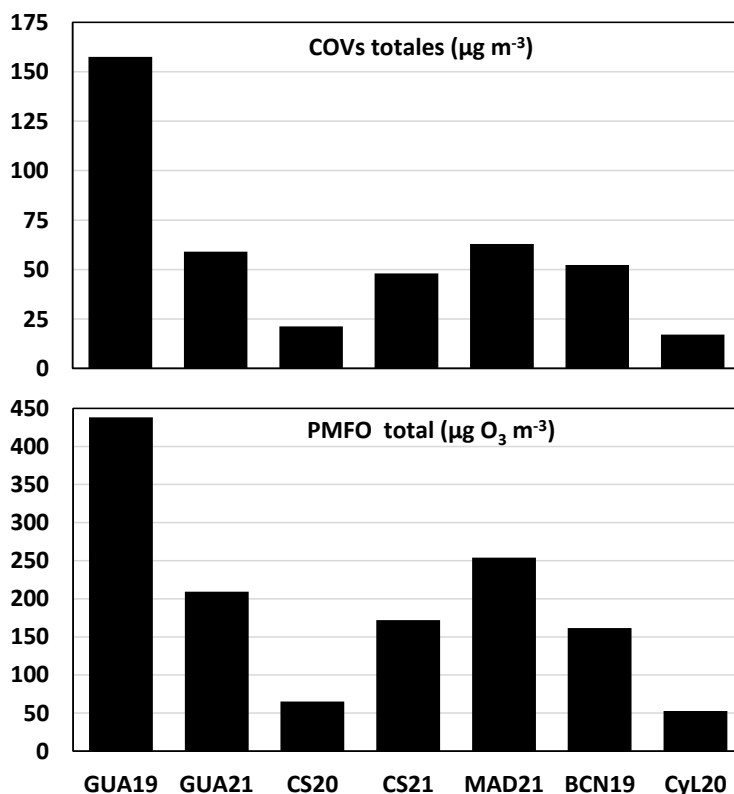


Figura 32. Superior: Comparación de las concentraciones de COVs totales medios obtenidos para cada una de las siete campañas de medidas de COVs. Inferior: ídem, pero para los valores de Potencial Máximo de Formación de Ozono (PMFO)

Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia),obv ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el GU19 con mayor PMFO que en BCN-PV19, la advección atlántica de masas de aire con bajo O₃ y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O₃ en el Guadalquivir, mientras que en el eje BCN-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO_x, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Los resultados del cálculo del PMFO total indican solamente, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales, que es muy inferior a la real.

La agrupación de PMFO por grupos de COVs (Figura 33) muestra que en GU19, GU21 y MAD21 los hidrocarburos antropogénicos fueron los que contribuyen a la mayor parte del PMFO (76, 73 y 71%). Sin embargo, las contribuciones de alcanos, alquenos y aromáticos difirieron sustancialmente en GU19 (11, 33 y 32%, respectivamente) respecto a GU21 y MAD21, en donde el dominio de los aromáticos era muy marcado (6 y 3%, 10 y 7%, y 57 y 61%, para alcanos, alquenos y aromáticos, respectivamente). Las contribuciones relativas al PMFO de aldehídos y

etonas fueron muy similares, y bastante reducidas en las tres campañas (13-18 %, y 2%). Las contribuciones de los terpenos biogénicos fueron también similares (7-10%), con valores ligeramente superiores en MAD21, sobre todo debido al elevado PMFO obtenido para los terpenos en el fondo regional NE (El Atazar, 85 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 30%). Además cabe recordar que en GU19 los valores del PMFO fueron muy elevados, y que en los sectores HU-SE-CO, tanto el PMFO, como la contribución elevada de alquenos y alcanos fue constante, con un claro cambio en el sector Monturque a Úbeda (sector JA, en donde los niveles de terpenos biogénicos se redujeron mucho, como se ha dicho anteriormente, probablemente debido a las bajas emisiones de los mismos por los olivos), con niveles de PMFO muy bajos, sobre todo por un descenso de los hidrocarburos (Figura 33). Sin embargo, en GU21, el PMFO de alquenos y alcanos se redujeron a valores comparables a los de campañas de otras cuencas. Así pues, los niveles tan elevados de PMFO de alcanos y alquenos de GU19 se atribuyen sobre todo al impacto de emisiones de COVs del complejo petroquímico de HU; lo cual no fue observado en GU21. El dominio del PMFO de los aromáticos con contribuciones mucho más reducidas de alquenos en el caso de MAD21 y GU21, así como los niveles muy inferiores a GU19, se atribuyen a un dominio de los COVs derivados de las emisiones del tráfico rodado y otras fuentes urbanas, sin descartar algunos focos industriales. Así, en la estación de tráfico de Escuelas Aguirre de MAD21, se alcanzó una contribución de hidrocarburos al PMFO del 84%, de los que 77% se debía a aromáticos, 3% alcanos y 44% alquenos).

Las campañas CS-I20, CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 presentan una contribución de hidrocarburos antropogénicos al PMFO muy inferior a la descrita para las tres campañas anteriores, con con 56% en la primera, y 51-54 % en el resto (respecto a 71-76% en GU19, GU21, MAD21). En todo caso, y al igual que se describió para MAD21 y GU21, presentan una contribución al PMFO total de hidrocarburos dominada por los aromáticos (36% en BCN-PV19, y 41-45% en el resto). En CS-I21, PO-CyL20 y BCN-PV19 hay que destacar también unas contribuciones relativas al PMFO total superiores de aldehídos (25, 29 y 36%, respectivamente), respecto a GU19, GU21, MAD21, y CS-I20 (13-19%).

Las mayores contribuciones relativas al PMFO total de los aldehídos (OCOVs generalmente secundarios procedentes de la oxidación de otros COVs, aunque puedan existir emisiones primarias de ellos) en CS-I1, Po-CyL20 y BCN-PV19 pueden indicar mayores transportes externos, o recirculación vertical (en el sentido de Gangoiti et al., 2001), de masas de aire con COVs envejecidos, y por tanto oxidados; reduciéndose así la contribución relativa de hidrocarburos primarios e incrementando la de los OCOVs. Además, la mayor contribución de PMFO de aldehídos, y menor de hidrocarburos antropogénicos en BCN-PV19 pudo también deberse a los elevados niveles de O₃ de esta campaña. Pero a su vez estos productos de la ozonólisis de los COVs tienen un elevado PMFO que hace incrementar los niveles de O₃ muy marcadamente. Así pues, estos compuestos se generan de la ozonólisis de otros COVs primarios y generan O₃ una vez formados.

Además, es de destacar una contribución relativa al PMFO superior de cetonas en CS-I20 y PO-CyL20 (9% frente a 2% en las otras cinco campañas, Figura 33), probablemente debido a los PMFOs totales reducidos de estas dos campañas. Así mismo, los ésteres contribuyeron con un 3% del PMFO en BCN-PV19, mientras que en el resto de campañas solo alcanzaron 0-1%), probablemente debido a emisiones industriales. La gradación de estas contribuciones de ésteres

a los COVs totales desde el área metropolitana de BCN y el Vallés hasta Vic (Figura 33), y el máximo de las contribuciones (8-14%) en Parets del Vallés, Montcada y la Garriga parecen indicar un origen industrial.

A destacar también las marcadas diferencias observadas dentro de cada campaña entre las contribuciones de PMFO de terpenos biogénicos en emplazamientos de fondo regional. Así en El Atazar (NE en MAD21) se alcanzaron 85 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 30% del PMFO; mientras que en la misma campaña en S. Pablo de los Montes (SW) se alcanzaron solamente 14 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 8% del PMFO. En Els Ports, N de CS-I (Vilafranca del Cid, VI) se alcanzaron 14 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 17% del PMFO, mientras que en dos emplazamientos equivalentes del sector W (Cirat, CI) se alcanzaron 56-61 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 34-37%, de manera simultánea en 2021; y 4 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 10% y 12-19 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 22-33%, respectivamente en 2020. En Peñausende en Po-CyL20 se alcanzaron 15 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, 30%, valores muy superiores al resto de emplazamientos de fondo regional de esta campaña.

Teniendo en cuenta que no se han podido analizar COVs con posible elevado PMFO (como isopreno y COVs < C5, entre otros), a continuación, se resumen los precursores COVs de O₃ con mayor concentración y PMFO en general y posteriormente para cada cuenca aérea estudiada. Además, se ha excluido octeno y hepteno por problemas en el método de muestreo y análisis.

- **Tolueno** se evidencia como COV con la mayor contribución al PMFO en cinco de las siete campañas, y el tercero en GU19 y MAD21.
- **Etilbenceno** figura como primer contribuyente al PMFO en MAD21 y quinto en CS-I20 y 21 y segundo a cuarto en las restantes tres campañas.
- **o-xileno** es segundo en MAD21 y sexto en GU19, y segundo a quinto en las cinco campañas restantes
- Deben también considerarse **eteno a hexeno**, no medidos en estas campañas, pero con alto MIR.
- **m,p-xileno** es sexto a noveno en las campañas donde se ha podido medir.
- **Camfeno** es el segundo en CS-I20 y entre el séptimo y duodécimo en las restantes seis campañas.
- **α - y/o β -pineno** ocupa la posición cuarta a novena en CS-I21 y 20, MAD21, PO-CyL20 y GU19, y la onceava en el resto.
- **Trimetilbenceno** en sus diferentes isómeros ocupan entre el tercer y el duodécimo lugar en el PMFO de las siete campañas.
- **Propilbenceno** ocupa la posición décima a veinteava en cinco de las siete campañas.
- **4-etilbenceno** ocupa la posición décima a duodécima en tres de las siete campañas.
- **Butanal, acetaldehído y formaldehído** figuran entre las primeras diez posiciones en cinco de las siete campañas.

Además de estos hay algunos específicamente enriquecidos en alguna de las campañas/cuencas que se identifican en los apartados anteriores referidos a los COVs en cada una de ellas.

Integración de los resultados relativos a episodios de O₃ en cuencas atmosféricas seleccionadas

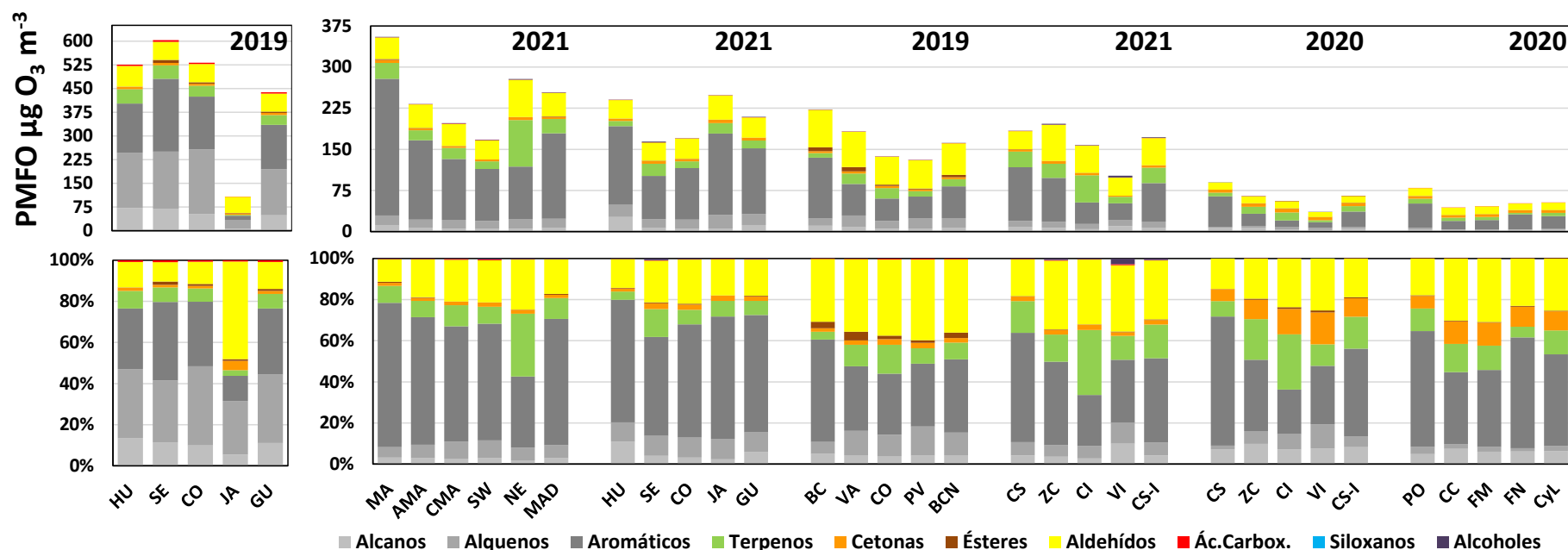


Figura 33. Superior: Niveles medios de Potencial Máximo de Formación ($\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$) por grupos de COVs para cada campaña de julio (se indica el año en cada caso) y para zonas concretas de cada campaña. El PMFO resulta de multiplicar los valores MIR por las concentraciones de cada COV. HU, Huelva; SE, Sevilla; CO, Córdoba; JA, Jaén; GU, media de toda la campaña del Guadalquivir; CS, Castellón urbana-petroquímica; ZC, zona industrial cerámica; CI y VI, Castellón Interior rural oeste y norte; CS-I, media de toda la campaña de Castellón-Interior. MA, ciudad de Madrid; AMA, área metropolitana Madrid; CMA, Segovia y Toledo; SW, fondo regional sector SW (S. Pablo de los M.); NE, fondo regional sector NE (El Atazar); MAD, media campaña de Madrid. BC, ciudad de Barcelona; VA, zona del Vallés al N Barcelona; CO, fondo regional en el valle Congost; PV, Plana Vic; BCN, media campaña de Barcelona. PO, Portugal; CC, sector central Castilla y León; FM, límites CyL con cuenca de Madrid; FN, límites CyL con cuenca del Ebro; CyL, media campaña de CyL. Inferior: Ídem, pero en cuanto a contribución relativa de los grupos de COVs a los niveles de PMFO totales.

VI. REFERENCIAS

- Adame, J.A, Notario, A., Villanueva, F., Albaladejo, J., Application of cluster analysis to surface ozone, NO₂ and SO₂ daily patterns in an industrial area in Central-Southern Spain measured with a DOAS system. *Science of the Total Environment* 429, 281-291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.032>, 2012
- Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M. M., & Mantilla, E.: Transport of Tropospheric Ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain, *Journal of Applied Meteorology* 39, 4, 475-486, 2000
- Baldasano, J. M., Cremades, L., and Soriano, C.: Circulation of Air Pollutants over the Barcelona Geographical Area in Summertime, in G. Angeletti and G. Restelli (eds.), *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, Environmental Research Program of the European Community, Air Pollution Research Report EUR 15609/1, 474–479, 1994
- 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
- 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
- Castell, N., Mantilla, E., and Millán, M. M.: Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain), *Environ. Monit. Assess.*, 136, 3–11, 2008
- De Blas, M., Ibáñez, P., García, J. A., Gómez, M.C., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J., Gangoiti, G., Sáez de Cámara, E.: Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area, *Science Total Environment* 647, 862-877, 2019
- De la Torre Pascual, E.: Tesis doctoral: Modelización fotoquímica optimizada aplicada a la comprensión de los episodios de ozono troposférico en el Atlántico-Sur Europeo. <http://hdl.handle.net/10810/52821>, 2021
- Diéguez, J.J., Millán, M., Padilla, L., Palau, J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009a
- Diéguez, J.J., Millán, M., Borrás, E., Mantilla, E., Palau, J.L., Vázquez M., Vera T., Anexo III. Campaña de medidas experimentales en el Entorno de Puertollano (junio-2008). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España. Fundación CEAM., 2009b
- Diéguez J.J., Calatayud V., Mantilla E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014
- EEA: Air quality in Europe–2020 report, European Environment Agency. EEA Report, No 09/2020 (ISSN 1977-8449), 160 pp. doi:10.2800/786656, 2020

- EEA: Europe's air quality status 2021- update, European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021/air-quality-status-briefing-2021>, 2021a
- EEA: Status report of air quality in Europe for year 2020, using validated and up-to-date data. Eionet Report – ETC/ATNI 2021/8, 39 pp., 2020. ISBN 978-82-93752-31-8. <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-8-2021-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2020-using-validated-and-up-to-date-data>, 2021b
- 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, 2001
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.. Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmospheric Environment* 36, 8, 1349-1361, 2002
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 6, 1469-1484, 2006a
- 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. 2006b
- Gaudel, A, et al. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elem Sci Anth*, 6: 39. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.291>, 2018
- Gómez, M.C., Durana, N., García, J. A., De Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoiti, G., Torre-Pascual, E., Iza, J.: Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation, *Atmospheric Environment*, 224, 117315, 2020
- Gonçalves, M., Jiménez-Guerrero, P., Baldasano J.M.: Contribution of atmospheric processes affecting the dynamics of air pollution in South-Western Europe during a typical summertime photochemical episode. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 849-864, 2009
- Guerova, G., Jones, N.: A global model study of ozone distributions during the August 2003 heat wave in Europe. *Environmental Chemistry*, 4, 285–292, 2007
- Guo, Y., Gasparrini, A., Armstrong, B.G., Tawatsupa, B., Tobias, A., Lavigne, E., de Sousa Zanotti Stagliorio Coelho, M., Pan X., Kim H., Hashizume M., Honda Y., Guo Y.-L. L. , Wu Ch-F., Zanobetti A., Schwartz J.D. , Bell M.L., Scortichini M., Michelozzi P., Punnasiri K., Li S., Tian L., Osorio Garcia S.D., Seposo X., Overcenco A., Zeka A., Goodman P., Dang T.N., Dung D.V., Mayvaneh F., Saldiva P.H.N., Williams G., Tong S.: Temperature variability and mortality: a multi-country study. *Environmental Health Perspectives* 124, 1554. 2016
- in't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144579>, 2021
- Jacob, D., Winner, D.: Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63. <http://nrs.harvard.edu/urn-3:HUL.InstRepos:3553961>, 2009
- Kalabokas, P.D., Volz-Thomas, A., Brioude, J., Thouret, V., Cammas, J.-P., and Repapis, C.C.: Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3783–3790, 2007

- Kalabokas P.D., Mihalopoulos N., Ellul R., Kleanthous S., Repapis C.C.: An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern. Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42, 7894-7906, 2008
- Kalabokas, P., Hjorth, J., Foret, G., Dufour, G., Eremenko, M., Siour, G., Cuesta, J., Beekmann, M.: An investigation on the origin of regional springtime ozone episodes in the western Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(6), pp. 3905–3928. 2017
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., Querol, X.: 2005-2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 11, 7445–7465, 2019.
- Massagué, J., Contreras, J., Campos, A., Alastuey, A., & Querol, X.: 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, southern Spain. *Atmospheric Environment*, 254, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., Querol X.: Contrasting 2008-2019 trends of tropospheric ozone hotspots in Spain. *Journal of Environmental Management*, submitted 2023.
- 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, 2000.
- Millán M.M.: El ozono troposférico en el sur de Europa: aspectos dinámicos documentados en proyectos europeos, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009 (annex), 156 pp., 2009
- Millán, M.M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518B, 206–224, 2014
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., 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., Navazo, M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39, 487-508, 2000
- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002
- 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
- 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., Lefter, 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
- OMS. WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution—REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 302 pp.,

- http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1, 2013
- OMS. World Health Organization. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. 273 pp, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, 2021
- Otero, N., Sillmann, J., Schnell, J. L., Rust, H.W., Butler, T.: Synoptic and meteorological drivers of extreme ozone concentrations over Europe, *Environ. Res. Lett.*, 11, 24005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/2/024005>, 2016
- Pay, M.T.; Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., García-Pando, C.: Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5467–5494, 2019
- Plaza, J., Pujadas, M., Artíñano, B.: Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume. *J. Air & Waste Management Association* 47, 766-774, 1997
- 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. Artíñano, 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
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E.,....., Cornide, M. J.: Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of the Total Environment*, 779, 146380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>, 2021
- Querol, X., Massagué, J., Canals, A., Alastuey, A., Carnerero, C., in 't Veld, M., Mantilla, E., Muñoz, A., Borrás, E., Vera, T., Monfort, E., López Lilao, A., Sanfelix V., Escudero M., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Alves, C.A.: Integración de los resultados relativos a las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) obtenidos, en campañas de julio de 2019, 2020 y 2021, por equipo de investigación en atmosféricas seleccionadas. Informe para el Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico, Enero de 2022, 142 pp, 2022
- Royal Society: Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. 132 pp, The Royal Society, RS Policy Document 15/8, https://royalsociety.org/~media/royal_society_content/policy/publications/2008/7925.pdf, 2008
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García M.A., Pérez, I.A.: Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmospheric Environment*, 41, 1302–1314, 2007
- Soriano, C., Baldasano, J.M., Buttler, W.T., Moore, K.: Circulatory patterns of air pollutants within the Barcelona air basin in a summertime situation: lidar and numerical approaches. *Boundary-Layer Meteorology* 98, 1, 33–55, 2001
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins,

- W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Muller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., 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
- Toll, I., Baldasano, J. M.: Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3069–3084, 2000
- Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., García, J., Iza, J., Millán, M.M.: Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France—An inter-regional transport analysis. *Atmospheric Environment* 45, 1595-1603, 2011
- Valverde, V., Pay, M.T., Baldasano, J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula, *Science of the Total Environment*, 543, 670–682, 2016.
- Vautard, R., Beekmann, M., Desplat, J., Hodzic, A., Morel, S.: Air quality in Europe during the summer of 2003 as a prototype of air quality in a warmer climate. *Comptes Rendus - Geoscience*, 339, 11–12, 747–763, 20073
- Venecek, M.A., Carter, W.P.L., Kleeman, M.J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 68, 12, 1301–1316, 2018.
- 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., 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, 2013