

VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LOS NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA 2008–2019, y 2020–2023

**RESOLUCIÓN DEL 28/04/2023 DE LA DIRECTORA GENERAL DE CALIDAD Y
EVALUACIÓN AMBIENTAL POR LA QUE SE CONCEDE UNA SUBVENCIÓN
DE LA PARTIDA 23.08.000X.730 “PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON
PROTECCIÓN MEDIO AMBIENTE” DE LOS PRESUPUESTOS GENERALES DEL
ESTADO PARA 2023**

INFORME A1.1.

Realizado por:



Para:

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



Diciembre de 2024

Autores:

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

Miguel Escudero
Departamento de Física Aplicada
Escuela Politécnica Superior
Universidad de Zaragoza (UNIZAR)

Enrique Mantilla
Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

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

Gotzon Gangoi, Eduardo Torre-Pascual
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Escuela de Ingeniería de Bilbao
Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Carlos Pérez García-Pando, Hervé Petetin
Barcelona Supercomputing Center - Centro Nacional de Supercomputación (BSC-CNS)

Contenido

I. OBJETO DEL INFORME.....	1
II. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
III. METODOLOGÍA.....	7
1. Área de estudio.....	7
2. Información y métodos utilizados.....	9
2.1 Mediciones en superficie.....	10
2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA).....	13
2.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de ozono.....	14
2.4 Parámetros meteorológicos.....	14
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
3. Análisis espaciotemporal de los niveles de ozono.....	16
3.1 Variación espacial en el periodo 2015–2019.....	16
3.2 Clasificación de las cuencas atmosféricas de ozono.....	22
3.3 Estimación de tendencias (2008–2019).....	24
4. Análisis de factores con influencia en las variaciones espaciotemporales de ozono.....	31
4.1 Variaciones en los niveles de algunos precursores de ozono.....	31
4.2 Emisiones nacionales de los principales precursores de ozono.....	37
4.3 Parámetros meteorológicos.....	39
5. Interpretación de las tendencias de ozono observadas, en relación con variaciones en las emisiones de precursores y parámetros meteorológicos.....	41
5.1 Aumento de los niveles de ozono en la cuenca de Madrid.....	41
5.2 Ausencia de tendencias de ozono en el norte de Barcelona.....	43
5.3 Patrón de variación mixto de ozono en la Comunidad Valenciana.....	44
5.4 Ausencia de tendencias de ozono en Puertollano.....	45
5.5 Descenso de los niveles de ozono en Sevilla y ausencia de tendencias en la cuenca del Guadalquivir.....	46
5.6 Otras consideraciones.....	47
6. Evolución de las concentraciones de ozono en pandemia y post-pandemia.....	48
6.1 Ozono en 2020, año de inicio de la pandemia en España.....	48
6.2 Extensión de la investigación 2020–2023.....	51
V. CONCLUSIONES.....	65
7. Resumen de resultados principales.....	65
7.1. Variación espacial de las métricas de ozono (2015–2019) y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de reducción.....	65
7.2. Tendencias de ozono en el periodo 2008–2019 (pre-pandemia) y exploración de sus causas.....	67
7.3. Comparación de niveles de ozono en pre-pandemia con respecto a 2020–2023.....	68
7.4. Consideraciones de las mediciones de ozono en superficie.....	69
VI. REFERENCIAS.....	71
MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	86
S1. Figuras y tablas generales.....	86
S2. Relaciones entre parámetros meteorológicos y niveles de ozono.....	94
S3. Información relacionada con emisión de precursores.....	100
REFERENCIAS.....	102

I. OBJETO DEL INFORME

Para el estudio de la dinámica de formación del O₃ troposférico en el territorio español en el marco de las transferencias directas recibida por el CSIC en 2021, 2022 y 2023 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares. Estas actuaciones cubren parte de las previstas en los planeados para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2025).

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 2010–2023.**
- Análisis en detalle de la variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O₃ durante el período de confinamiento por la COVID-19.
- 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, cuenca del Guadalquivir, Castilla-León.
- 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, cuenca del Guadalquivir, Castilla-León.

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, cuenca del Guadalquivir, Castilla-León).
- 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.
- 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.

En base a lo expuesto y cumpliendo con la tarea marcada en negrita unos párrafos más arriba, este informe tiene como objetivo principal realizar un diagnóstico del estado de contaminación por O₃ en España mediante el análisis de (i) la situación en pre-pandemia (2015–2019) en cuanto a variabilidad espacial de los niveles de O₃ en España, incluyendo cumplimiento de valores normativos, y (ii) las variaciones temporales (o tendencias) en los niveles de O₃ durante el periodo 2008–2019 y sus potenciales causas. Esta información permite realizar una zonificación del territorio en cuatro tipos de regiones según los patrones de contaminación por O₃. Esta zonificación contribuye a establecer prioridades a la hora de implementar medidas de reducción de O₃. Además, aunque el estudio de las variaciones de O₃ debidas a la reducción de emisiones de precursores asociada a la pandemia de COVID19 se presentó en un informe anterior

específico (INFORME A1.2), en el presente informe se ha añadido un apartado con la evolución del O₃ en España en el periodo 2020–2023 y se ha comparado con el periodo 2008–2019.

Los resultados de este informe han sido validados científicamente mediante dos publicaciones en revistas científicas de alto impacto:

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107961>

<https://doi.org/10.1007/s11869-023-01468-0>

II. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El ozono troposférico (O_3) es un contaminante atmosférico secundario clave que perjudica la salud humana y el medio ambiente, y además es un importante gas de efecto invernadero (WHO, 2006, 2013a, b; Fowler et al., 2009; Myhre et al., 2013; GBD, 2016; IPCC, 2021). A nivel global, el O_3 en la troposfera proviene en un 90% de las reacciones fotoquímicas de sus precursores, en particular, de óxidos de nitrógeno ($NO_x=NO+NO_2$), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (en adelante, COVs), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO); y el restante 10% proviene de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001; Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013). El sumidero global de O_3 más importante es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria también es relevante la deposición vegetal (Jacob y Winner, 2009). A escala local y regional, la titración de O_3 por NO ($NO+O_3\rightarrow NO_2+O_2$) y la ozonólisis de los COVs pueden disminuir temporalmente y de forma significativa las concentraciones de O_3 . Además, las emisiones de los dos precursores principales, NO_x y COVs, pueden tener impactos diferenciados en los niveles de O_3 , dependiendo de las condiciones locales y sus concentraciones relativas (Sillman, 1999).

Las condiciones limitadas por NO_x (NO_x -limitadas) tienden a producirse en lugares con bajas emisiones de NO_x (es decir, entornos rurales o lugares a sotavento de penachos urbanos y grandes fuentes de emisión) durante periodos de alta actividad fotoquímica, promoviendo una mayor formación de O_3 . En consecuencia, las condiciones NO_x -limitadas suelen vincularse con temporadas y ubicaciones caracterizadas por altos niveles de O_3 , donde el incremento de emisiones de NO_x conlleva aumentos de O_3 , mientras que el aumento de las emisiones de COVs puede tener efectos limitados (Sillman, 1999; Sillman y He, 2002; Sillman et al., 2003).

Las condiciones limitadas por COVs (COV -limitadas) suelen darse en zonas con altas emisiones de NO_x (por ejemplo, centros urbanos o grandes penachos de contaminación) y en condiciones de actividad fotoquímica reducida. Tales condiciones se asocian a menudo con niveles más bajos de O_3 , por ejemplo, debido a la titración del NO cerca de emisiones elevadas de NO_x y/o baja actividad fotoquímica. En condiciones COV -limitadas, el aumento de las emisiones de NO_x puede causar disminuciones localizadas de O_3 , mientras que el aumento de las emisiones de COVs causa aumentos de O_3 (Jacob et al., 1995; Sillman, 1999; Sillman y He, 2002; Sillman et al., 2003).

Esta no-linealidad del sistema NO_x -COVs- O_3 puede conllevar aumentos indeseados de O_3 a la hora aplicar políticas de reducción de emisiones de precursores. Un ejemplo de esta particularidad es el conocido “efecto fin de semana” (Heuss et al., 2003) en las ciudades, donde el cambio de patrón de emisiones durante el fin de semana –por ejemplo, por la reducción de las emisiones de tráfico rodado con respecto a la semana laboral– puede conllevar un aumento en los niveles de O_3 durante el fin de semana.

Los estudios epidemiológicos indican un impacto en la morbilidad y la mortalidad humanas debido a las exposiciones episódicas y al largo plazo al O_3 . Actualmente, no se han establecido umbrales de seguridad para la exposición crónica al O_3 (WHO, 2021). El O_3 también daña la vegetación y reduce su fotosíntesis, absorción de carbono, crecimiento, producción de semillas

y aumenta la senescencia y/o altera la sensibilidad a otros estreses (a)bióticos (Mills et al., 2018 y referencias).

La Directiva Europea sobre la calidad del aire 2008/50/EC (EC, 2008) establece umbrales para la protección de la salud humana, que incluyen: (i) un objetivo a largo plazo (OLP) fijado en $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para la concentración media máxima diaria octohoraria (MDA8), que aún no está en vigor; (ii) un valor objetivo (VO) que busca que el OLP no se supere en más de 25 días al año en promedio durante tres años, que ya está en vigor; y (iii) umbrales de información (IT90) y de alerta que establecen concentraciones máximas horarias de 180 y $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Los valores guía (VG) de la OMS establecen dos umbrales más severos (i) $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para la MDA8, que nunca debe superarse, y (ii) $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como media de los 6 meses con mayores concentraciones anuales de O_3 (WHO, 2021). Para la protección de la vegetación, la Directiva utiliza el indicador AOT40, o suma anual del exceso de concentraciones horarias superiores a 40 ppb (partes por mil millones) durante las horas diurnas, calculada de mayo a julio. Es necesario mencionar que en octubre de 2024 se aprobó una nueva Directiva de calidad del aire, todavía no adoptada a finales de 2024, que, con el objetivo de aproximar los valores normativos a los VG de la OMS, reduce el número de días de superación del VO a 18, sin necesidad de promediar a tres años el resultado, y el umbral de concentración del OLP se reduce a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

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

Las regiones del sur europeo, y especialmente la cuenca mediterránea, son las más expuestas a la contaminación por O_3 en Europa. Allí las condiciones meteorológicas imperantes durante las estaciones cálidas, la orografía y el tipo de vegetación, junto con las altas emisiones de precursores y una mayor incidencia solar favorecen la producción y acumulación de O_3 (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En consecuencia, España y varios países europeos superan sistemáticamente los valores objetivo para la protección de la salud y la vegetación (EEA, 2021a).

Múltiples estudios se han centrado en la fenomenología de los episodios de O_3 en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009a, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros). Según estos, son muchos los factores que influyen en los elevados niveles de O_3 en el país, tales como (i) los patrones climáticos, topográficos y meteorológicos característicos, (ii) las elevadas emisiones biogénicas durante las estaciones cálidas (Seco et al., 2011), (iii) las circulaciones meso-meteorológicas (como por ejemplo, brisas marinas o de ladera) que se desarrollan durante el verano en ausencia de fuertes advecciones sinópticas en determinadas zonas, pueden causar acumulación de O_3 , (iv) el transporte a larga distancia de O_3 y sus precursores, (v) las elevadas emisiones de precursores en determinadas cuencas atmosféricas; y (vi) las intrusiones estratosféricas. Bajo este complejo escenario, las contribuciones de O_3 pueden ser, (i) locales (formadas localmente a partir de precursores en la cuenca atmosférica, en algunos casos favorecidas por la recirculación vertical de masas de aire), (ii) regionales (transportadas desde otras cuencas de España y/o Europa), (iii)

hemisféricas (transportadas desde largas distancias), y (iv) o desde la estratosfera. Todas estas contribuciones de O_3 pueden coexistir, pero sus proporciones relativas pueden variar mucho en el espacio y en el tiempo y, en consecuencia, las causas de las superaciones de los distintos umbrales de calidad del aire también pueden variar significativamente, incluso dentro de una misma cuenca aérea.

La aplicación de controles de emisiones de precursores del O_3 en Europa, desde escalas urbanas hasta nacionales y europeas, ha dado lugar a un efecto variado sobre los niveles de O_3 . Esto es consecuencia de la variabilidad espaciotemporal de los cambios en las emisiones en las últimas décadas y de la variabilidad de los regímenes de formación química del O_3 (Monks et al., 2015, Fleming et al., 2018). La extensa revisión sobre tendencias de O_3 realizada por Sicard (2021), señala una disminución general de los niveles de O_3 en las zonas rurales europeas desde principios de la década de los 2000 debido a la eficacia de las políticas de control de las emisiones de precursores de O_3 . Sin embargo, las reducciones de los precursores fueron insuficientes para pasar de condiciones COV-limitadas a NOx-limitadas en las ciudades, lo que condujo a un aumento generalizado de las concentraciones de O_3 en los entornos urbanos. Ello, indica la necesidad de aplicar estrategias eficaces de control de las emisiones de COVs. Así, se espera que la disminución de las emisiones de NOx conduzca tanto a una reducción del número de picos de O_3 como a una reducción de los valores mínimos, lo que se traduce en un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O_3 (Simon et al., 2015), lo cual puede implicar una convergencia entre la contaminación de O_3 urbana y rural a largo plazo (Paoletti et al., 2014; Yan et al., 2019). Además, en las estaciones de fondo regional, (muchas de ellas representativas del fondo hemisférico (o *baseline*) de O_3), las concentraciones de O_3 aumentaron gradualmente durante las últimas tres décadas en algunos países del hemisferio norte, debido a muchos factores como los efectos del cambio climático, el aumento de las intrusiones de O_3 estratosférico, el aumento de las emisiones de CH_4 , la disminución de la titración de NO debido a la reducción de las emisiones de NOx, aumento de transporte hemisférico, entre otros (Monks et al., 2015; Sicard, 2021 y referencias).

Aparte de los cambios en las emisiones antropogénicas de precursores a escala local, regional o mundial, las tendencias del O_3 se ven afectadas por diversos factores interrelacionados, como los cambios en la meteorología (radiación, temperatura, patrones de transporte, etc.), los cambios en las emisiones biogénicas, los impactos de la quema de biomasa (a escala regional o global) y los cambios en el intercambio estratosfera-troposfera, entre otros (Monks et al., 2015; von Schneidemesser et al., 2015).

Lo anteriormente expuesto destaca la notable complejidad inherente al diseño de medidas eficaces para reducir los niveles de O_3 . Este estudio pretende proporcionar una evaluación de la distribución espacial y una estimación robusta de las tendencias temporales en España de las métricas de O_3 más relevantes. Para ello, se han usado las mediciones de todas las estaciones de control de la calidad del aire disponibles en la España peninsular e Islas Baleares de forma individual, ya que la agregación de datos de muchas estaciones en una sola tendencia puede enmascarar la variabilidad en toda la red (Colette et al., 2016). Justificamos la necesidad de considerar todos los tipos de estaciones en España (regionales o suburbanas, de tráfico, industriales, o de fondo), ya que como indicaron algunos autores (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Massagué et al., 2019), la

clasificación utilizada para los contaminantes primarios no siempre es la más adecuada para el O_3 . Como se indica en este estudio, algunas estaciones (incluso las clasificadas como de tráfico, es decir, potencialmente afectadas por altas concentraciones de NO), registran concentraciones de O_3 muy elevadas debido a los aportes de los penachos de contaminación procedentes de zonas urbanas e industriales relativamente cercanas (decenas de km). En estos casos, el tipo de estación es irrelevante, ya que la contribución de O_3 regional procedente del aporte de penachos es la causante de los episodios de O_3 . Por tanto, este es el primer estudio que cubre un amplio rango de las métricas de O_3 más relevantes y que considera todos los tipos de estaciones disponibles e individualmente en España, lo que supone, de facto, una evaluación de la red nacional de monitorización de O_3 .

El periodo elegido para la evaluación de las tendencias (2008–2019) se enmarca entre dos acontecimientos que influyeron marcadamente en las emisiones de precursores de O_3 a nivel global; por un lado, la crisis financiera que comenzó en 2008, y por otro, la pandemia de COVID-19 en 2020 (Peters et al., 2011; Castellanos y Boersma, 2012; Querol et al., 2014; Sokhi et al., 2021). Además, la intensa ola de calor de 2003 y otros veranos cálidos influenciaron de forma notoria las tendencias de O_3 desde principios de la década de los 2000, como indicaron Querol et al. (2016). Se considera que el período seleccionado es relevante para la evaluación de las medidas políticas actuales y, además, es lo suficientemente largo como para realizar evaluaciones robustas de tendencias de O_3 a corto plazo (Monks et al., 2015). Se remite al lector a estudios anteriores sobre las tendencias de la calidad del aire desde el año 2000 en España, como, por ejemplo, Querol et al. (2014) o Querol et al. (2016).

Posteriormente al periodo de estudio, en las regiones mediterráneas españolas, durante 2020 y 2021 no se superó el VO para la protección humana por primera vez desde que se monitorizan los niveles de O_3 (EEA, 2021a). En el año 2020 este fenómeno se atribuyó a la combinación de varios factores, entre otros, condiciones meteorológicas desfavorables para la producción de O_3 , reducción del tráfico en áreas urbanas durante el periodo de máxima concentración de O_3 (junio–julio) causada por las repercusiones de la COVID-19 (Querol et al., 2021). Esto se analizó detalladamente en un informe específico. Sin embargo, se ha considerado pertinente incluir en el presente informe una sección adicional que expone la evolución del O_3 en España entre 2020 y 2023 en comparación con el período 2008–2019, que constituye el objetivo principal de este informe.

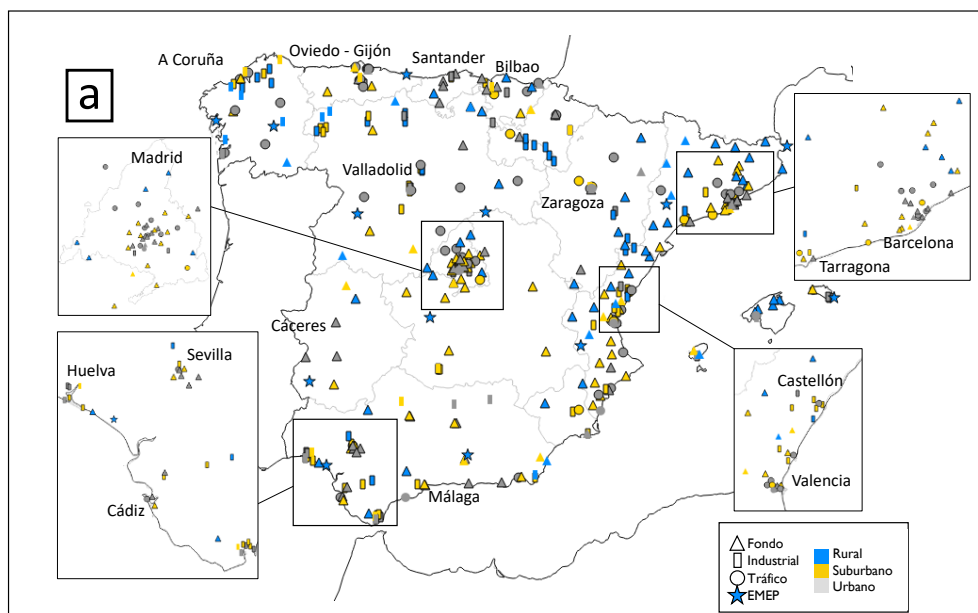
III. METODOLOGÍA

1. Área de estudio

Este informe se enfoca en la España peninsular y las Islas Baleares, las cuales representan las regiones del país en las que se exceden habitualmente los límites legales de concentración de O_3 (Diéguez et al., 2009a). En este estudio se evalúan los datos de calidad del aire de todas las estaciones que disponen de monitor estándar de O_3 gestionadas por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) situadas en las zonas mencionadas. Se han utilizado todos los tipos de estaciones según la clasificación definida en la Decisión 2011/850/UE, (también utilizada por la EEA) de acuerdo al entorno que representa cada estación. Esta clasificación incluye estaciones urbanas (tráfico, industrial o de fondo), suburbanas (tráfico, industrial o de fondo) y rurales (industrial, de fondo o de fondo regional). Entre las estaciones rurales de fondo regional, 13 pertenecen a la red EMEP (Programa Concertado de Vigilancia y Evaluación del Transporte a Larga Distancia de los Contaminantes Atmosféricos en Europa).

Siguiendo los criterios de selección de las estaciones descritos más abajo, se han seleccionado 364 estaciones para evaluar las concentraciones de O_3 (2015–2019) y 311 para estimar las tendencias temporales (2008–2019). La ubicación de las estaciones se muestra en la Figura 1a e información detallada en la Tabla S1.1.

En la figura, se puede observar una mayor concentración de estaciones en la costa mediterránea, las zonas del norte, la región de Madrid, el Valle del Ebro, el Golfo de Cádiz y Sevilla. Por el contrario, la densidad de estaciones es mucho menor en amplias zonas rurales de Castilla-La Mancha, Castilla y León, suroeste de Aragón, Extremadura e interior de Andalucía. La distribución de las estaciones en España tiende a orientarse a la vigilancia de los contaminantes primarios en las zonas industriales/urbanas, en detrimento de contaminantes secundarios como el O_3 (Diéguez et al., 2009a).



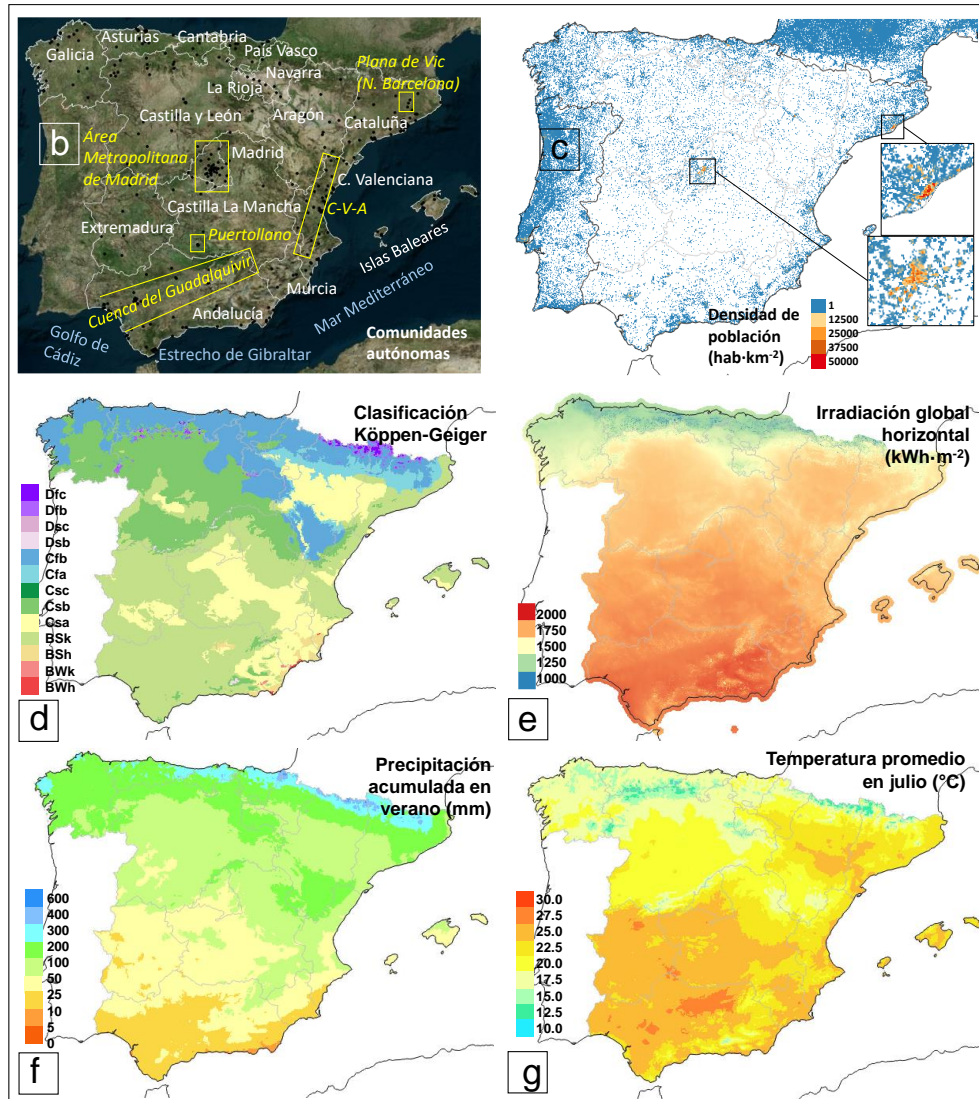


Figura 1. (a) Estación con monitor de O₃ por tipo de zona (diferentes colores para rural, suburbana o urbana) y tipo de estación (diferentes formas para tráfico, industrial o fondo). Los símbolos con bordes negros y sin bordes muestran las estaciones utilizadas para la evaluación de las tendencias y la variación espacial, respectivamente. (b) Comunidades autónomas en blanco, áreas relevantes para este estudio en amarillo, C-V-A significa Castellón, Valencia y Alicante (descripción completa de estas áreas en Querol et al., 2016). (c) Densidad de población (modificado de Batista et al., 2021). (d) Clasificación climática de Köppen (e) Insolación solar media anual. (f) Promedio de lluvia acumulada en verano. (g) Promedio de la temperatura máxima en julio. d–g modificado de AEMET (2018). Los puntos negros en (b), representan las estaciones en (a).

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

densamente poblados. Con una superficie de casi 500.000 km², la mitad del territorio en España es forestal, el 27% de cultivo, el 13% de praderas, el 6% de zonas acuáticas y el 4% artificial (Figura S1.1), (EUROSTAT, 2018).

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

La Figura 1d–g muestra algunos parámetros meteorológicos relevantes para la dinámica del O₃. La insolación anual, la humedad relativa y las temperaturas máximas en julio presentan una clara gradación positiva norte-sur. Las zonas norte y noroeste presentan las condiciones menos favorables para la producción de O₃ (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012), debido a (i) la menor exposición a la insolación que es la mínima en el país (<1600–2000 h·año⁻¹) junto una irradiación más débil debido a la mayor latitud, (ii) la mayor precipitación acumulada en verano (>100–300mm) y (iii) las temperaturas promedio más bajas, entre otros factores. Por el contrario, la mitad sur del país está expuesta a la mayor irradiación y también insolación (>2800 h·año⁻¹ con hasta >3000 h·año⁻¹ en el Golfo de Cádiz), es la más seca (<50 mm de precipitación acumulada en verano, <25mm en la mayoría de las zonas de Andalucía) y la expuesta a mayores temperaturas promedio.

Las áreas que suelen verse afectadas por los episodios más intensos de O₃ y, por tanto, las más relevantes para este estudio, fueron identificadas y descritas por Diéguez et al. (2009a) y Querol et al. (2016), y están resaltadas en amarillo en la Figura 1b. La fenomenología del O₃ en estas zonas fue estudiada previamente: el área metropolitana de Madrid (Plaza et al., 1997; Querol et al., 2018; Reche et al., 2018; Escudero et al., 2019), el norte de Barcelona (Toll and Baldasano, 2000; Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019), la cuenca del Guadalquivir (Notario et al., 2012; in 't Veld et al., 2021; Massagué et al., 2021), la Comunidad Valenciana, y en general la dinámica del O₃ que afecta al Mediterráneo occidental (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001), y la cuenca de Puertollano (Saiz-López et al., 2009; Notario et al., 2013), entre otros.

2. Información y métodos utilizados

Los análisis llevados a cabo en este estudio, se han basado en múltiples fuentes de datos, que incluyen: (i) datos de concentración de O₃ de estaciones de calidad del aire, evaluados mediante diversas métricas (o formas de agregación), descritas en la Sección 2.1.1, (ii) datos de concentración de algunos precursores de O₃ como NO₂ y NO, también provenientes de estaciones de calidad del aire, y observaciones satelitales de columnas troposféricas de NO₂ y formaldehído (HCHO); (iii) datos de emisiones de los principales precursores de O₃, incluyendo NO_x, COV, CO y CH₄, obtenidos de los inventarios oficiales de emisión; y finalmente, (iv) datos de reanálisis de parámetros meteorológicos relevantes.

Para evaluar el estado de los niveles de O₃ (y factores asociados) en periodo pre-pandemia, o condiciones *business-as-usual* (BAU) se toman como referencia los últimos 5 años del periodo de estudio considerado para las tendencias (que comprende del 2008 al 2019, ver sección de

introducción), es decir 2015–2019. Este lapso de 5 años está basado en estudios similares (e.g. Fleming et al., 2018; Lefohn et al., 2018; Mills et al., 2018), y se considera lo suficientemente breve para evitar la captura de tendencias temporales (la inclusión de más años en el pasado podría no reflejar el estado *actual*) y, al mismo tiempo, suficientemente largo para atenuar el impacto de variaciones meteorológicas de años específicos en los resultados. Estas evaluaciones se han realizado para todos los datos indicados más arriba, excepto para los datos de emisión, los cuales sólo se han utilizado para estimar tendencias.

2.1 Mediciones en superficie

2.1.1 Datos de ozono

Métricas de ozono

Al evaluar las estrategias de control de las emisiones se pueden extraer diferentes conclusiones en función de las métricas de O₃ específicas utilizadas. Por esta razón, es necesario considerar métricas de O₃ que cubran distintas partes de la distribución de O₃ en lugar de centrarse únicamente en los niveles de rango medio, como las concentraciones promedio o medianas, ya que las distintas partes de la distribución de concentraciones se pueden comportar de forma variada (Lefohn et al., 2017; 2018). Con este fin y para la comparación de este análisis con otros estudios, se han utilizado algunas de las métricas de O₃ más relevantes lo que permite abarcar una parte importante de la distribución de concentraciones de O₃, (Tabla 1).

Actualmente, existe consenso científico respecto a que, para la evaluación del impacto de O₃ en la vegetación, ciertas métricas habitualmente utilizadas que se enfocan en los valores de exposición al O₃, como el AOT40, no son un indicador óptimo del daño real a la vegetación (Paoletti y Manning, 2007). Esto es debido a que los estomas de los vegetales pueden cerrarse en condiciones desfavorables, como por ejemplo periodos de sequía, reduciendo la captación de O₃. Sin embargo, para calcular el llamado “flujo de dosis” (*dose flux*) de O₃ fitotóxico –un mejor indicador de la absorción real de O₃ por las plantas (EEA, 2020)–, son necesarias ciertas mediciones normalmente no disponibles en las estaciones utilizadas en este estudio.

Para evaluar los niveles de O₃, se han calculado los promedios quinquenales en 2015–2019, de cada métrica para las estaciones que siguieron los criterios de selección definidos más abajo.

La detección y estimación robusta de tendencias (2008–2019), ha sido realizada mediante el empleo de promedios anuales de las métricas observadas en cada estación mediante el test no paramétrico de Mann-Kendall con el estimador estadístico de Theil-Sen (en adelante, MK-TS) (Theil, 1950; Sen, 1968). Este método ha sido ampliamente utilizado anteriormente (e.g., Colette et al., (2016), Lefohn et al., 2018; Mills et al., 2018; Fleming et al., 2018, EEA, 2020). Para ello, se ha usado el paquete Openair de R (Carslaw y Ropkins, 2012; R Core Team, 2021) con el fin de obtener los parámetros de regresión de las tendencias (pendiente, incertidumbre y valor p) estimados mediante remuestreo *bootstrap*. Se han considerado que las tendencias son estadísticamente significativas si $p < 0,05$, como en los informes indicados anteriormente, o en todas las referencias en la extensa revisión de Sicard (2021). En adelante, las tendencias con significancia estadística se referirán simplemente como “tendencias”, si no se especifica lo contrario.

Tabla 1. Métricas relacionadas con el O₃, tanto para las evaluaciones de los niveles de O₃ (2015–2019) como para las tendencias (2008–2019). Las seis primeras métricas se utilizan para evaluar la exposición humana al O₃ y están aproximadamente ordenadas de arriba a abajo de acuerdo a la parte de la distribución de concentraciones de O₃ en las que se focalizan. De esta manera, la primera métrica se asocia a las concentraciones de O₃ más bajas (O3YR), y la sexta métrica se asocia a las concentraciones pico de O₃ (IT90). Las dos últimas métricas se utilizan para la evaluación de la exposición de los ecosistemas al O₃. *ppb anglosajón (partes por mil millones). ** el Valor Objetivo (VO, Directiva 2008/50/EC) establece un máximo de 25 días con MDA8 >120 µg·m⁻³ promediados en tres años (EC, 2008). Nuestra evaluación utilizó promedios de cinco años que estrictamente no representan superaciones legales del VO, pero indican superaciones potenciales relevantes. Del mismo modo, el objetivo a largo plazo (OLP) establece una superación máxima por año natural, pero aquí se usan medias quinquenales.

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

Criterios de disponibilidad de datos

Los datos de concentración de O₃ provienen de todos los tipos de estaciones de calidad del aire en España que: (i) miden O₃, (ii), reportan sus datos al Consejo Europeo (CE) según la Decisión

2011/850/UE, (iii) estuvieron activas en 2018 y/o 2019, y (iv) cumplen los criterios de selección descritos a continuación.

Como se indica más arriba, la evaluación de la distribución de los niveles de O_3 cubre un período de 5 años (2015–2019). El criterio de selección de estaciones consiste en que cada estación debe tener un mínimo de 3 años de datos válidos dentro del período (como en, por ejemplo, Schultz et al., 2017). En cuanto a las estimaciones de las tendencias, se ha utilizado un lapso de 12 años (2008–2019) de datos. El criterio de disponibilidad de datos es que cada estación debe tener al menos 10 años de datos válidos. Este intervalo de tiempo se considera un período lo suficientemente largo para estimar tendencias a corto plazo de O_3 de forma robusta (Monks et al., 2015).

Se han considerado como años con 'datos válidos', aquellos años con al menos el 75% de los registros horarios disponibles, como recomiendan Fleming et al. (2018) y Lefohn et al. (2018), entre otros. Se ha aplicado este umbral de captura de datos del 75% en todos los niveles en los cuales se ha aplicado el promedio. Por ejemplo, para calcular la cuarta MDA8 más alta anual (4MDA8), es necesario un 75% de valores horarios disponibles en cada intervalo de MDA8, también un 75% de intervalos de 8 horas durante un día y, finalmente, un 75% de días en un año.

Además, se ha comprobado la coherencia temporal de la meta información de todas las estaciones actualizada regularmente por el MITERD. Después de dicha comprobación, se han descartado los datos de 1 estación cuya ubicación cambió a lo largo del periodo, pero mantuvo el mismo nombre/código. En 10 estaciones, la tipología definida en la meta información (es decir, el tipo de estación y de zona, como se ha definido anteriormente) cambió a lo largo del periodo, pero no su código/nombre/ubicación. Se han evaluado cualitativamente las concentraciones de O_3 , NO y NO_2 registradas en estas estaciones para detectar incoherencias o comportamientos peculiares que pudieran haber causado dichos cambios de tipología, por ejemplo, la peatonalización de una calle con tráfico. Al no detectar comportamientos anómalos o cambios obvios en las concentraciones, se han considerado válidas las tipologías definidas en los archivos de meta información más actualizados.

Aunque todos los datos de calidad del aire utilizados aquí pasan controles de calidad antes de ser comunicados a la CE (MITERD, 2019), también se ha examinado visualmente cada una de las casi 370 series temporales individuales de O_3 para descartar comportamientos peculiares evidentes. Este examen subjetivo puede más eficaz que los *scripts* automatizados para detectar datos sospechosos, ya que las peculiaridades en las series temporales pueden adoptar múltiples formas, algunas de ellas complejas de captar de forma automática (EEA, 2009; Colette et al., 2011). En los casos en los que se encontraron estaciones con evoluciones de las concentraciones de O_3 sospechosas, se ha comprobado si dichas peculiaridades eran también aparentes en los registros de estaciones cercanas. Mediante esta inspección, se han descartado datos de 5 estaciones debido a peculiaridades tales como desplazamientos repentinos de las concentraciones de O_3 , desviaciones de la *baseline* o cambios repentinos de un año a otro, entre otros.

Por lo tanto, a partir de los criterios de disponibilidad de datos y las inspecciones, se han utilizado datos de 364 y 311 estaciones para las evaluaciones de los niveles de O_3 (2015–2019) y de

tendencias (2008–2019), respectivamente (véase información de todas las estaciones en la Tabla S1.1, y disponibilidad de estaciones por métrica y tipo de estación en la Tabla S1.2 y la Tabla S1.3).

Las concentraciones de O₃ medidas en las estaciones, se expresan unidades de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como se hace en la Directiva. Para comparar las observaciones o métricas reportadas aquí con otros estudios que utilizan *ppb* (o partes por mil millones), se puede utilizar un factor de conversión de $1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = 0.5\text{ppb}$ a una temperatura de referencia y presión estándar de 20°C y 1 atm. (Fleming et al., 2018).

2.1.2 Datos de óxidos de nitrógeno (NO_x)

La evaluación de datos de NO y NO₂, se han realizado siguiendo los mismos criterios de disponibilidad de datos que para los datos de O₃ arriba descritos. Ello ha permitido contar con un mayor número de estaciones de calidad del aire, ya que existen más estaciones de calidad del aire con monitores de NO_x que de O₃ en el país. Concretamente, se han utilizado los datos de 414 y 319 estaciones (no mostradas) para las evaluaciones de los niveles de O₃ (2015–2019) y de tendencia (2008–2019), respectivamente. Para estos dos contaminantes, no se ha realizado ninguna verificación de la calidad de los datos, como si se ha hecho en la evaluación de O₃.

Los análisis de los niveles y de tendencias de las concentraciones de NO y NO₂ se han realizado de la misma forma que los datos de O₃. Sin embargo, a diferencia de las evaluaciones de O₃, para NO y NO₂ solamente se han utilizado los promedios de concentración durante la estación de O₃ (abril–septiembre) para cada año, como única métrica.

2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

La caracterización de la variabilidad espaciotemporal del NO₂ troposférico (utilizado como indicador de las emisiones de NO_x, Liu et al., 2016) y del HCHO (utilizado como indicador de la reactividad total de COVs, Martin et al., 2004), se han realizado utilizando observaciones satelitales proporcionadas por el *Ozone Monitoring Instrument* (OMI) de la NASA a bordo del satélite Aura (OMI Team, 2012). OMI sigue una órbita sincrónica con el sol, con un paso diario a aproximadamente las 13:45h hora solar local, y tiene una resolución de 13×24 km². El área evaluada incluye toda la Península Ibérica, el sur de Francia y parte del norte de África. Se han utilizado datos mensuales oficiales de NO₂ y HCHO obtenidos de la página web de *Quality Assurance for Essential Climate Variables* (QA4ECV) (<http://www.qa4ecv.eu>), que se desarrolló en el marco del proyecto FP7 de la UE (Boersma et al., 2017; De Smedt et al., 2018). Las mediciones se almacenan en rejillas globales uniformes con una resolución espacial de cada píxel de 0,25°×0,25°. Estos datos han pasado controles de calidad y han sido corregidos, y son directamente descargables en los enlaces '<http://www.temis.nl/qa4ecv/no2.html>' y '<https://www.temis.nl/qa4ecv/hcho.html>'.

Con estos datos de frecuencia mensual, se han calculado los promedios de abril a septiembre de la columna troposférica de NO₂, HCHO y la relación de HCHO/NO₂, utilizada a veces como indicador del régimen de sensibilidad del O₃ (Li et al., 2021), para cada año de la serie considerada y para cada píxel del área de estudio.

Con dichos datos anuales, se ha calculado la variación espacial (2015–2019) promediando los valores del quinquenio en cada píxel. Para la estimación de tendencias (2008–2019), se ha adaptado el código de R para calcular tendencias a partir de imágenes *ráster* de Abdi et al. (2019) con el mismo estimador MK-TS de Openair utilizado en los datos de las estaciones de calidad del aire.

2.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de ozono

Se han empleado datos de las emisiones nacionales de precursores relevantes de O₃: (i) NO_x, COVs (sin considerar CH₄) y CO contenidos en el informe ‘*EU emissions inventory report 1990–2020*’ (EEA, 2022) en el marco de la Convención de la UNECE sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia; y (ii) para el CH₄, de los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero presentados a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) y el *EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism* (Estados miembros de la UE).

Los datos de emisiones de los EU-28 (pre-*Brexit*) y España, se pueden acceder desde los enlaces:

- NO_x, COVs (no CH₄) y CO: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-4>
- CH₄: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-unfccc-and-to-the-eu-greenhouse-gas-monitoring-mechanism-18>

La información sobre emisiones se encuentra desagregada por tipo de contaminante y sector de emisión. Es necesario tener en cuenta que los datos tienen una frecuencia anual, lo que impide su desagregación en periodos de temporada de O₃, como se ha realizado con el resto de parámetros analizados. Otra limitación de estos datos radica en que los datos son agregaciones a nivel nacional, lo que significa que no se cuenta con información espacial de las emisiones, a diferencia de las otras fuentes de datos utilizadas en este estudio.

Con estos datos sólo se han estimado tendencias y para ello se ha usado el mismo estimador MK-TS definido más arriba.

2.4 Parámetros meteorológicos

Para complementar el análisis, se han utilizado parámetros meteorológicos provenientes de la quinta generación del reanálisis global (ERA5) del *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF). La evaluación se ha llevado a cabo utilizando datos meteorológicos mensuales promediados del conjunto de datos de reanálisis ERA5, que ofrece un registro continuo en el tiempo y el espacio en una cuadrícula regular de 0,25°×0,25° (Hersbach et al., 2019). Los datos de reanálisis meteorológico de ERA5 se pueden descargar en:

<https://cds.climate.copernicus.eu/datasets/reanalysis-era5-single-levels-monthly-means?tab=overview>

Se han seleccionado nueve parámetros meteorológicos que tienen influencia en los niveles de O₃ en superficie (Jacob y Winner, 2009; von Schneidemesser et al., 2015; Coates et al., 2016; Otero et al., 2016; Lefohn et al., 2018; Wei et al., 2022). Estos, incluyen (con los códigos de

ERA5): la temperatura (t2m), la radiación solar descendente (o *downward* en inglés) en superficie (ssrd), la radiación UV descendente en superficie (uvb), la nubosidad (tcc), la altura de la capa límite (blh), la evaporación (e), la velocidad del viento en superficie (si10), la presión en superficie (sp) y la precipitación total (tp).

El conjunto de datos de 12 años es de corta duración para la detección de tendencias climatológicas porque, tradicionalmente, se necesitan al menos 30 años de registros para identificar una tendencia *real* en el clima. No obstante, se considera que los cambios estadísticamente significativos detectados, incluso dentro de este marco temporal relativamente corto, aportan datos complementarios que pueden ser útiles.

La mayoría de parámetros meteorológicos, se han promediado los datos mensuales de abril a septiembre para obtener datos agregados por año (estacionales, o en temporada de O₃) y así poder calcular los promedios 2015–2019 y tendencias 2008–2019. Algunos de los parámetros (radiación solar, evaporación y precipitación) son acumulados durante un período de tiempo específico (<https://confluence.ecmwf.int/display/CKB/ERA5%3A+data+documentation>). En estos parámetros, los datos provienen agregados en período de acumulación diario. Por lo tanto, cada valor de "1 día" se ha multiplicado por el número de días en cada mes para obtener el valor mensual acumulado, y luego se ha sumado para cada período de abril a septiembre con el fin de obtener los valores anuales (estacionales).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Análisis espaciotemporal de los niveles de ozono

3.1 Variación espacial en el periodo 2015–2019

Las concentraciones promedio anuales de O_3 (O3YR) se muestran en la Figura 2a–b, donde se observa una variación espacial con un gradiente positivo de O_3 entre las costas Cantábrica y Mediterránea. En el tercio norte del país se registraron las concentraciones más bajas de O_3 ($28\text{--}50\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 23% de las estaciones), debido a que las condiciones meteorológicas predominantes en la región no favorecen la producción de O_3 (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012). Los valores mínimos se registraron en zonas urbanas y/o industrializadas donde la ozonólisis de los COVs y la titración por NO consumen el O_3 de forma intensa (por ejemplo, Solberg et al., 2005). Muy pocas estaciones (3%) registraron estas bajas concentraciones en el centro y mitad sur del país, y en su mayoría fueron entornos de tráfico en Madrid, Valencia y Sevilla. Por el contrario, las concentraciones altas de O_3 ($>78\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5% de las estaciones) se registraron sobre todo en estaciones rurales de fondo/regionales (como es esperable, Wilson et al., 2012) y localizadas en/alrededor de Madrid, Andalucía, Cataluña, Comunidad Valenciana, e Islas Baleares, siendo las concentraciones máximas de O_3 ($>88\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1% de las estaciones) registradas en zonas montañosas del este, en el interior de la costa mediterránea. Los niveles pico de O3YR (hasta $103\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en estaciones rurales situadas en altitud, donde el consumo nocturno de O_3 (si se produce) es menos pronunciado y, además, si se encuentran por encima de la capa límite, pueden tener un suministro continuo de O_3 proveniente de capas residuales (por ejemplo, Millán et al., 2000, 2002; Chevalier et al., 2007).

La distribución de las concentraciones de O_3 durante la estación de O_3 (O3AS, Figura 2c–d) muestra un gradiente Cantábrico-Mediterráneo más marcado que con respecto a O3YR (Figura 2a–b), donde los mínimos y máximos nacionales de O_3 están dentro del mismo rango que O3YR y, como es de esperar, las concentraciones medias fueron mayores (Monks et al., 2015). Los niveles más bajos de O_3 ($33\text{--}50\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron solo en las regiones cantábricas, las concentraciones medias de O_3 ($58\text{--}78\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en el 60% de las estaciones (en su mayoría urbanas y suburbanas) distribuidas por todo el país, y los niveles máximos ($>88\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ~6% de las estaciones) se registraron principalmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid y regiones mediterráneas. Las únicas estaciones no rurales (de fondo/regionales) que registraron concentraciones de O_3 en este rango, sólo se encuentran en Andalucía (de fondo suburbano o de tipo industrial) y tres estaciones rurales industriales cercanas a la frontera entre la Comunidad Valenciana y Cataluña. Se considera que estas tres últimas estaciones industriales, las cuales registran entre los niveles más altos de O_3 en varias métricas, deberían cambiar su clasificación ya que la deben a una central térmica que ya no está en funcionamiento desde 2020 (Central Térmica de Andorra, código PRTR: 3530). Una vez más, las concentraciones pico de O3AS ($\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en las estaciones en altura, situadas en el este–noreste (Zarra, Morella y Montsec; 885, 1150 y 1570 m s.n.m.).

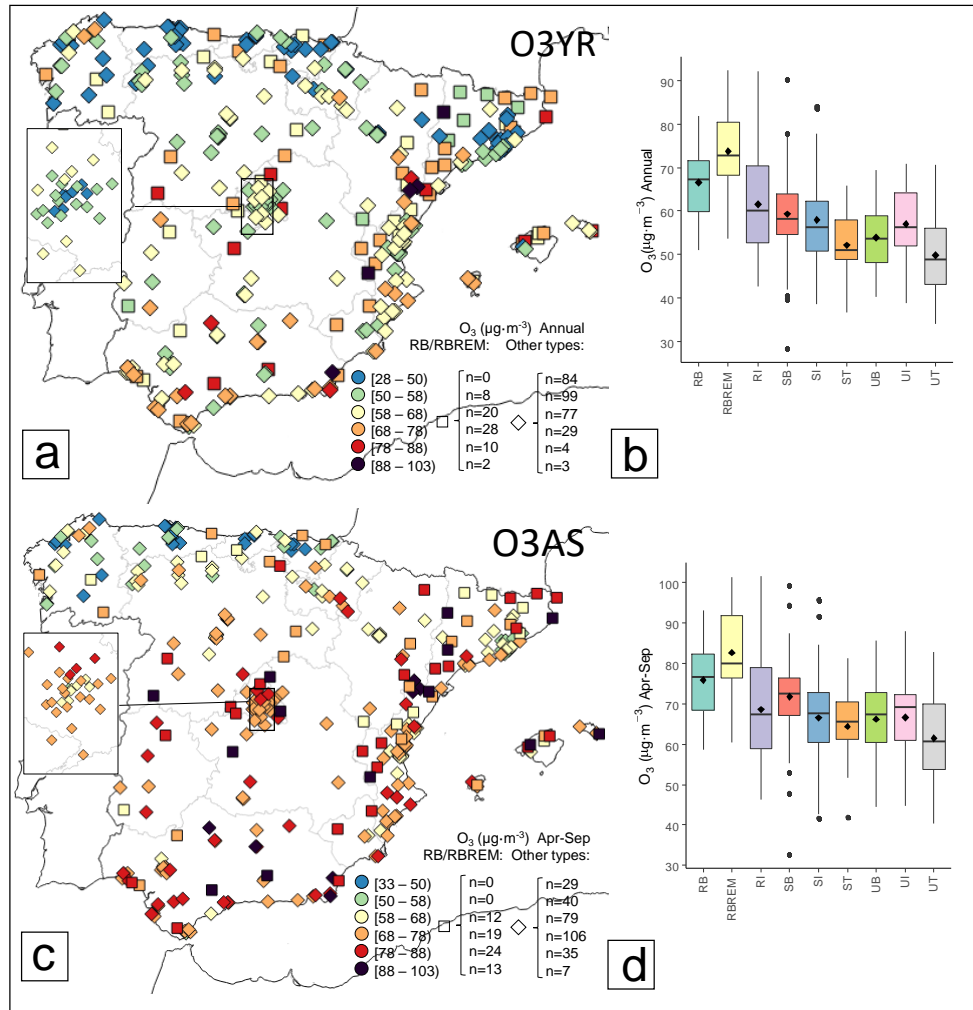


Figura 2. (a–b) Concentraciones en 2015–2019 de O_3 promedio anual ($O3YR$) de las 364 estaciones con datos válidos. (a): Variación espacial, donde los cuadrados son estaciones rurales de fondo y regionales y los rombos el resto de estaciones. (b): Diagrama de cajas que muestra concentraciones medidas por tipo de estación. (c–d): Igual que (a–b) pero para promedios de abril a setiembre $O3AS$ (temporada de O_3). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

Las métricas utilizadas para la protección de la salud humana situadas en la parte media–alta de la distribución de O_3 (SOMO35 y EU60) se muestran en la Figura 3. Los niveles de SOMO35 muestran también un claro gradiente positivo Cantábrico–Mediterráneo (Figura 3a–b). Los valores más bajos de SOMO35 ($<3000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) se registraron en el 17% de las estaciones, principalmente en las regiones del norte y noroeste, básicamente en entornos urbanos y suburbanos (sobre todo industriales, de tráfico y algunos de fondo) y también en muy pocas estaciones en los centros de las ciudades de Sevilla, Algeciras-Gibraltar, Valencia y Barcelona (pero no en Madrid).

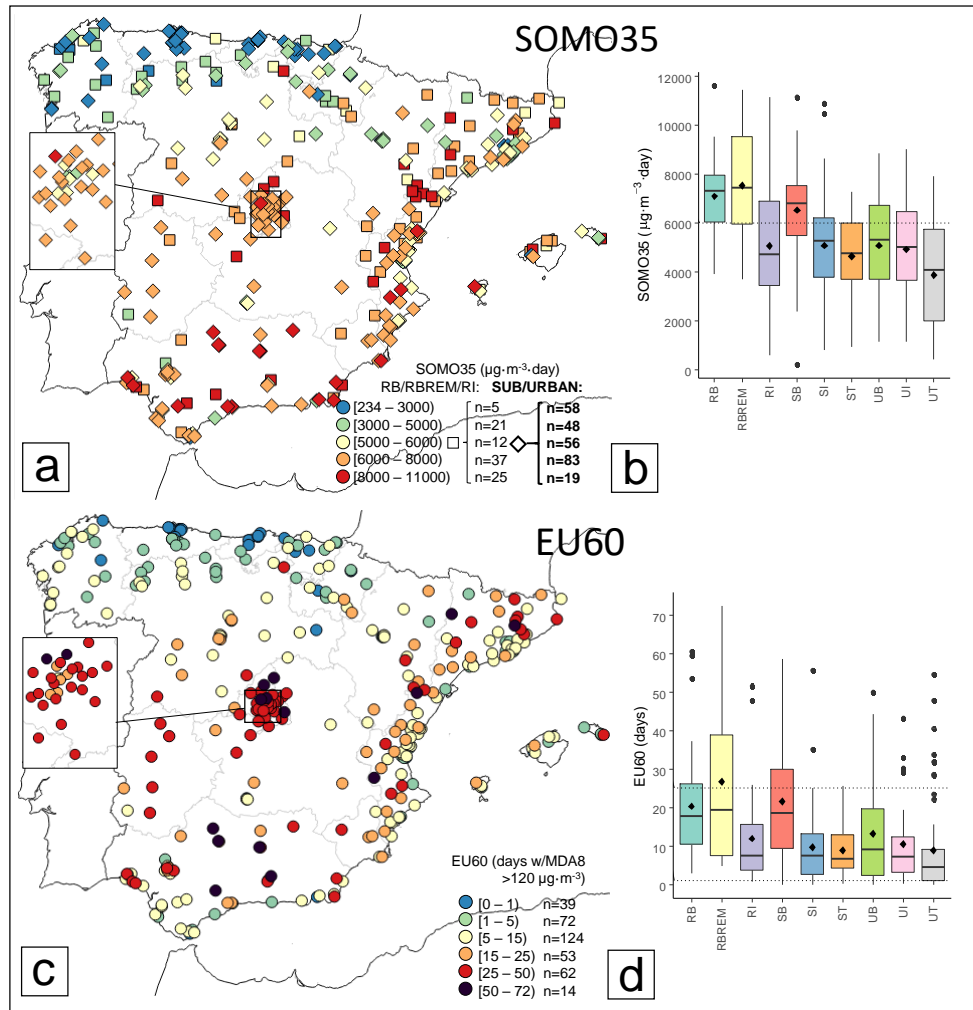


Figura 3. (a–b) Concentraciones de SOMO35 (2015–2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial, donde los cuadrados son estaciones rurales y los rombos estaciones urbanas o suburbanas. b: Diagrama de cajas que muestra los niveles SOMO35 por tipo de estación. (c–d): Igual que (a–d), pero para EU60, las unidades para EU60 son "días" (de superación del OLP de Europa). Las líneas horizontales en b (SOMO35) y d (EU60) representan el nivel crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ (Ellingsen et al., 2008) y el VO de la Directiva (25 días) y el OLP (1 día) respectivamente. Las estaciones en el mapa se muestran utilizando el mismo símbolo para todos los tipos. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

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

estaciones no rurales que registraron estos altos niveles de SOMO35, se encontraron principalmente en Andalucía, y en las regiones del sur del Mediterráneo.

Para la evaluación de la métrica EU60 (Figura 3c–d), se han utilizado tanto los umbrales del OLP como del VO de Europa (>1 y >25 días respectivamente con concentraciones $\text{MDA8} > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque aquí se usa una media de 5 años en lugar de la media de 3 años establecida en el VO en la Directiva. El OLP se superó sistemáticamente en España (89% de las estaciones), excepto en las estaciones ubicadas en el norte y noroeste, sobre todo en entornos de tráfico e industriales. El equivalente al VO ($\text{EU60} > 25$ días), se superó en más del 20% de las estaciones españolas, la mayoría de ellas situadas en/alrededor de Madrid, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y algunas pocas en la Comunidad Valenciana. Los *hotspots* de EU60 (>50 días), se detectaron principalmente en estaciones rurales de fondo/regionales a sotavento de grandes penachos urbanos (e.g., Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Saiz-López et al., 2009; Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2017, 2018). Estas estaciones se hallan en/alrededor de Madrid (regional: El Atazar, Orusco de Tajuña con hasta 70–72 días), norte de Barcelona (fondo rural: Tona 54 días), interior de Comunidad Valenciana (regional: Zarra, 64 días), o muchas estaciones en la cuenca del Guadalquivir, a sotavento de los penachos de contaminación de Huelva y Sevilla (fondo rural/suburbano: 55–59 días), junto con algunas estaciones en altura en Cataluña (regional: Montsec, 51 días). Resulta relevante que las estaciones suburbanas y urbanas con niveles extremos de EU60 sólo se encontraron en el interior de la cuenca del Guadalquivir y en/alrededor de Madrid.

Como era de esperar, los niveles de EU60 registrados en las estaciones de tráfico urbano fueron los más bajos (Figura 3d), ya que estas estaciones tienden a estar afectadas por titración de NO y/o ozonólisis de los COVs procedentes de las emisiones del tráfico. Sin embargo, se han detectado valores de EU60 muy elevados (hasta 60 días) en 8 estaciones de tráfico urbano, todas ellas influenciadas por el penacho de contaminación de Madrid (incluyendo Segovia, en Castilla y León), lo que indica que la clasificación de las estaciones utilizadas para la evaluación del O_3 debería modificarse (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016; 2017; 2018; Massagué et al., 2019).

Las métricas utilizadas para evaluar la exposición humana a los niveles máximos de O_3 (4MDA8 e IT90), se muestran en la Figura 4. Al igual que en otras métricas de O_3 , los niveles más bajos de 4MDA8 ($<120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 28% de las estaciones) se localizaron mayoritariamente en las regiones del norte y noroeste o en entornos urbanos e industriales de grandes ciudades, como Sevilla, Barcelona y Valencia (pero de nuevo, no en Madrid, donde los niveles mínimos de O_3 son más altos que en otras áreas metropolitanas importantes) (Figura 4a–b). La distribución espacial de 4DMA8 no sigue un gradiente Cantábrico–Mediterráneo tan claro como otras métricas que consideran los niveles de O_3 en las partes más bajas de la distribución de O_3 , y tienden a destacar los *hotspots* de O_3 . Así, los niveles más altos de 4MDA8 ($>138 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 17% de las estaciones), se registraron en/alrededor de Madrid, norte de Barcelona, Andalucía y Extremadura, y algunas pocas estaciones en la Comunidad Valenciana. Las concentraciones pico de 4MDA8 (hasta $163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sólo se registraron en el norte de Barcelona y especialmente en/alrededor de Madrid, incluso en estaciones urbanas, lo que indica que una fracción relevante de la población podría estar expuesta a niveles de O_3 muy altos en esta área metropolitana.

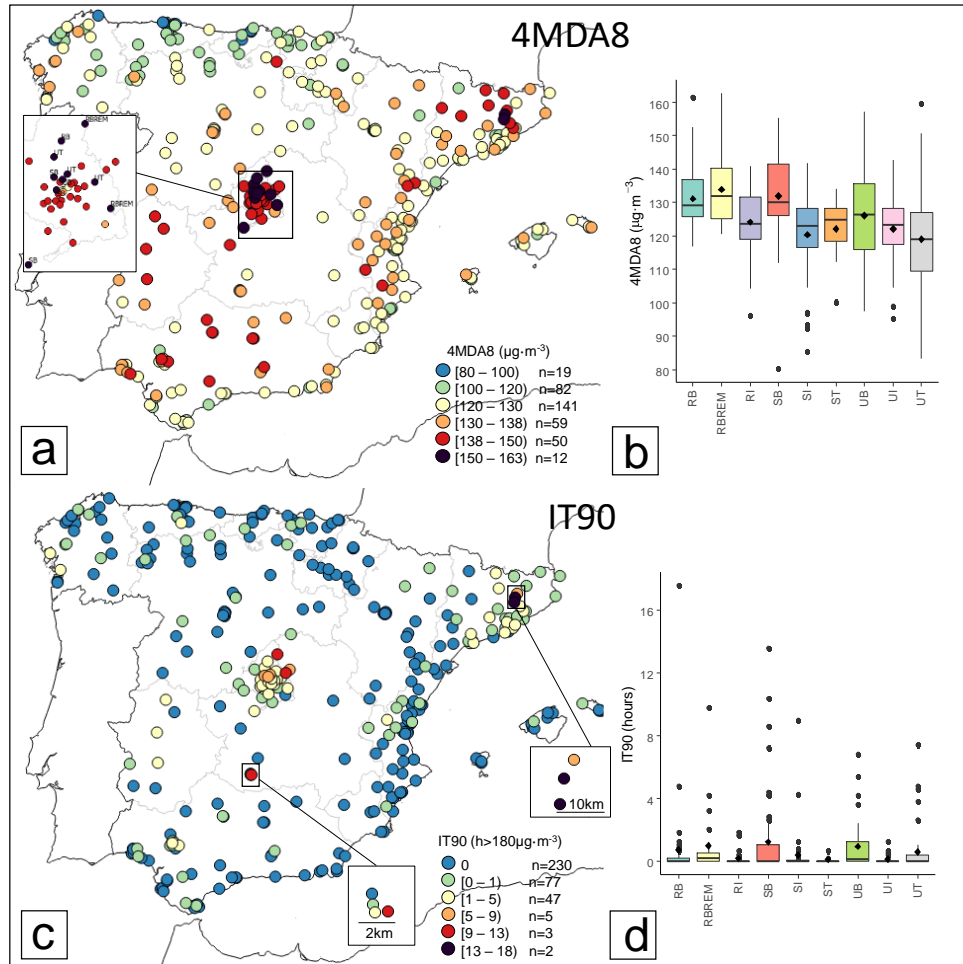


Figura 4. (a–b) Concentraciones de 4MDA8 (2015–2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. (c–d): Igual que (a–b), pero para el IT90, las unidades son "horas" (de superación del umbral de información europeo de $180\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

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

Para la protección de la vegetación, la Directiva establece un valor objetivo de $18000\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$, promediado en 5 años, junto con un nivel crítico para los cultivos agrícolas de $6000\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ como objetivo a largo plazo, valor establecido para 2020 y para la protección de los bosques, la

UNECE (2010) recomienda un nivel crítico de $10000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$. Para evaluar la exposición de los cultivos y los ecosistemas naturales al O_3 (EC, 2008), se han utilizado los datos de las 133 estaciones de fondo rural/regional y suburbano disponibles.

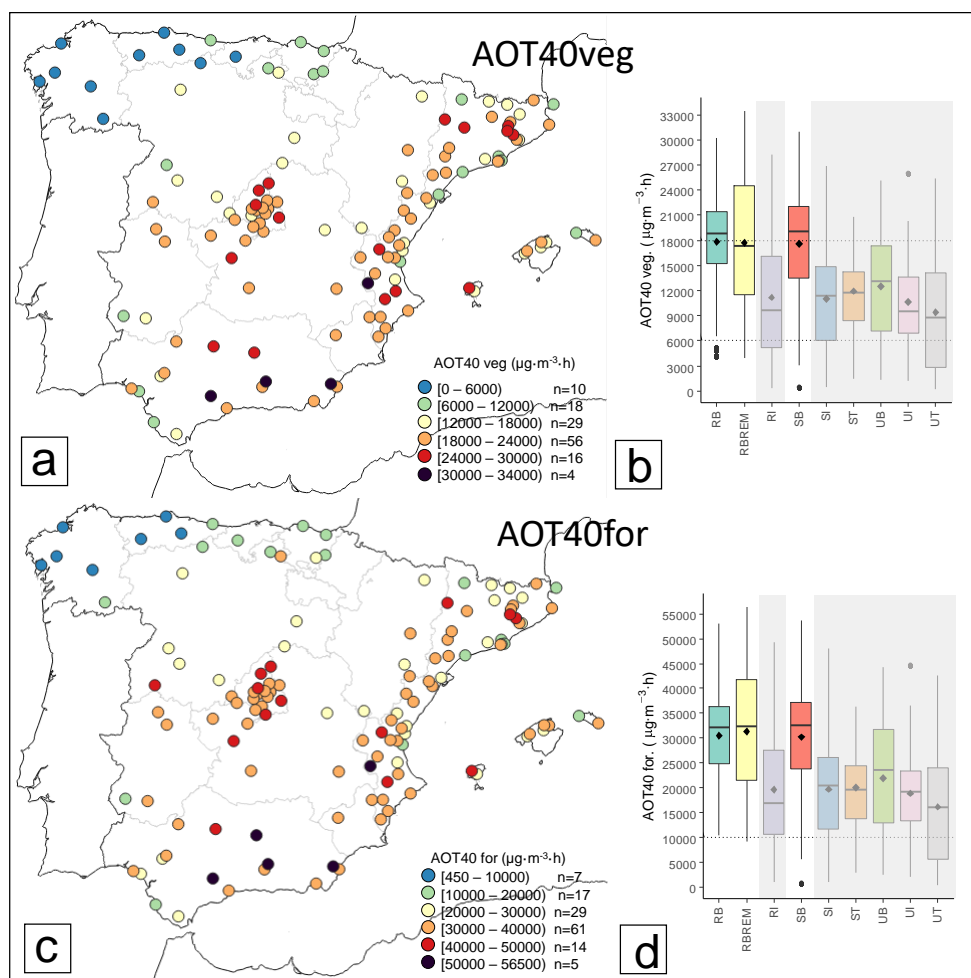


Figura 5. (a-b) Niveles de AOT40veg (cultivos y otra vegetación) (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial que muestra estaciones de fondo rural/regional y suburbano. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Las cajas de las estaciones RI, SI, ST, UB, UI y UT se mantienen como referencia, pero están sombreadas en gris. (c-d) Igual que (a-b), pero para AOT40for (bosques). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana. (modificado de Massagué et al., 2023)

Los niveles de AOT40 (Figura 5), muestran un patrón espacial en línea con Mills et al. (2018) y EEA (2020), también tiende a seguir un gradiente positivo Cantábrico-Mediterráneo. El valor objetivo europeo de AOTveg se superó en más de la mitad de las estaciones de fondo rural y suburbano en todo el país, excepto en las regiones del norte y noroeste, y el objetivo a largo plazo en el 93% de las estaciones, excepto en algunas pocas estaciones del noroeste. Los valores más altos de ($24000-34000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se registraron en Cataluña, sur de la Comunidad Valenciana, Madrid, y los valores máximos se dieron especialmente en Andalucía. El nivel crítico de AOT40 ($10000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se superó sistemáticamente (95% de las estaciones), también con la excepción de unas pocas estaciones del noroeste, y los niveles más altos (hasta $56000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) siguieron un patrón similar al de AOT40veg. La ocurrencia de altos niveles de AOT40 es relevante en España debido a la gran biodiversidad de la Península Ibérica y al número de espacios

naturales protegidos potencialmente afectados (Escudero et al., 2016). Cabe destacar que métricas de exposición de los ecosistemas basadas en la concentración de O_3 , como AOT40, no son los indicadores más adecuados del daño real a la vegetación. Éstas idealmente deberían basarse en el flujo (o la absorción estomática) de O_3 (Mills et al., 2018 y referencias incluidas), especialmente en condiciones mediterráneas con periodos frecuentes de sequía que coinciden con los niveles más altos de O_3 .

3.2 Clasificación de las cuencas atmosféricas de ozono

Los resultados de las secciones previas, muestran una variación espacial de las distintas métricas de O_3 que es función de la zona de la distribución de concentraciones de O_3 considerada. Así, a medida que las métricas de O_3 se centran en las partes más altas de la distribución de O_3 , el claro gradiente climático Cantábrico–Mediterráneo observado en las zonas más bajas de la distribución de O_3 tiende a atenuarse en favor de regiones *hotspots* con formación de O_3 local/regional. En la Sección S2 (material suplementario), se amplía esta información y se estudian relaciones entre parámetros meteorológicos, ubicación geográfica y métrica de O_3 considerada.

De acuerdo a los resultados aquí presentados y los antecedentes en la fenomenología de los episodios de O_3 de estudios anteriores en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009a, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros), la Figura 6 muestra un modelo conceptual con la clasificación de las distintas cuencas atmosféricas españolas conforme a los patrones de contaminación por O_3 .

Las regiones del norte–noroeste registraron las concentraciones más bajas para todas las métricas de O_3 , principalmente debido a las condiciones meteorológicas (Figura 1d–g y Figura S2.1) poco favorables para la producción y acumulación de O_3 (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012). El origen dominante de O_3 es de aportes externos a España y Europa (incluidos aportes estratosféricos y hemisféricos), al que se añaden contribuciones menores de otras cuencas atmosféricas españolas, y baja proporción O_3 formado local/regionalmente. Estas regiones serán referidas como regiones de **tipo 1 (R1)**.

Por el contrario, en las regiones central, sur y mediterránea los valores de las métricas de O_3 tienden a ser mayores debido a las intensas emisiones de precursores (antropogénicas y biogénicas), a las condiciones meteorológicas imperantes en las estaciones cálidas y a la orografía característica que favorece la producción y acumulación de O_3 (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti 2001). En estas zonas se superan los valores normativos de O_3 de forma sistemática. Los episodios de O_3 se generan a partir de las emisiones importantes de precursores de las áreas metropolitanas de Madrid, Barcelona, Sevilla y Valencia, y de los polígonos industriales de Puertollano, Huelva y Castellón (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Saiz-López et al., 2009; Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019, 2021; in 't Veld et al., 2021). Allí, aunque las contribuciones de O_3 regionales (a escala europea), hemisféricas y estratosféricas puedan ser altas en primavera–verano, la producción local/regional genera la aparición de episodios de O_3 agudos a sotavento de estas zonas (Pay et al., 2019). Éstas serán referidas como regiones de **tipo 3 (R3)**. En este tipo, también pueden incluirse las áreas a sotavento afectadas por las emisiones urbanas de las ciudades portuguesas de Oporto y Lisboa (Diéguez et al., 2009a; Monteiro et al., 2012; Cerrato-Álvarez et

al., 2020).

Aunque en la mayoría de las métricas la zona industrial de Puertollano no registra concentraciones de O_3 especialmente elevadas, sí está entre las zonas con mayores niveles de IT90 a nivel nacional (5–9 superaciones anuales), pero sólo en dos estaciones casi contiguas. Otras estaciones cercanas (5 km) no superan ninguna vez dicho umbral de información, lo que apunta al impacto directo de las emisiones de precursores acumuladas en una cuenca cerrada desde un polígono industrial concreto situado en su proximidad (Millán 2009; Diéguez et al., 2009a; entre otros). En consecuencia, se clasifica esta región como de **tipo 4 (R4)**, siendo equivalente a una R3 peculiar con efectos muy locales.

El O_3 generado en zonas R3 afecta otras regiones como Extremadura, Aragón, Navarra, La Rioja, norte de Castilla-La-Mancha, Baleares, sur del P. Vasco o sur de Castilla y León. Estas regiones registran concentraciones de O_3 intermedias entre R1 y R3, con superaciones ocasionales de los valores normativos, pero, aun así, con altos niveles estables de fondo. Éstas serán referidas como regiones de **tipo 2 (R2)**.

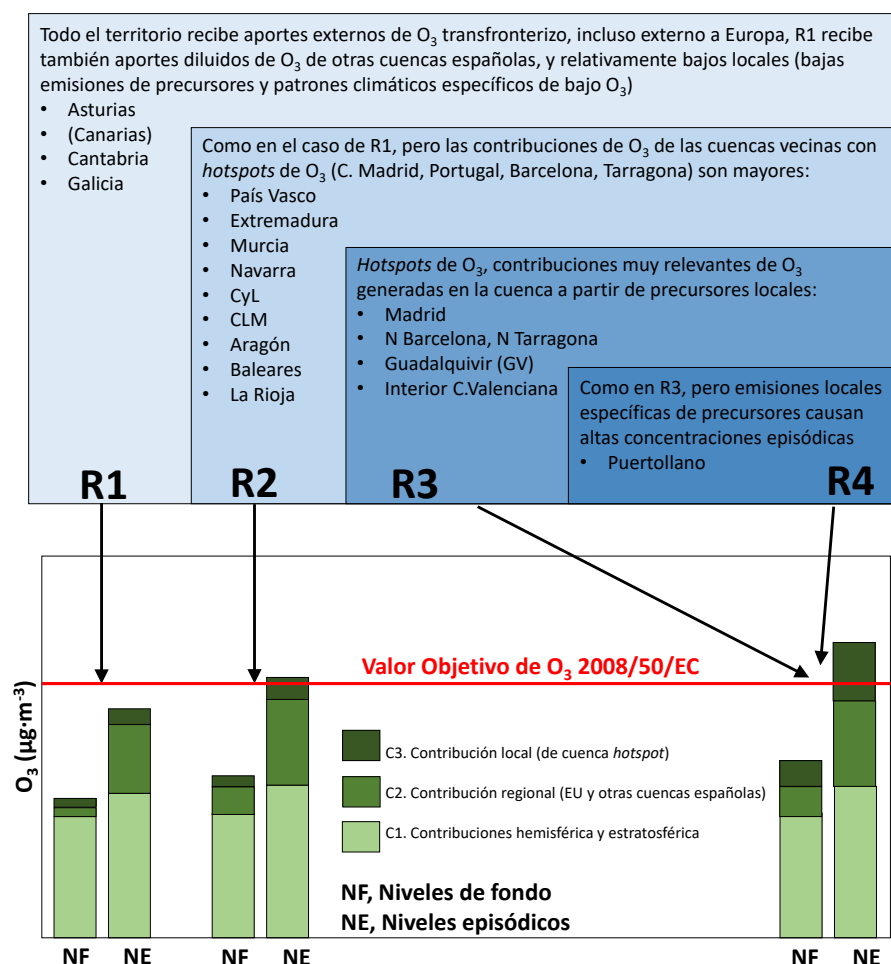


Figura 6. Modelo conceptual de clasificación de las regiones O_3 (R1–R4) en España según la intensidad y frecuencia de los episodios O_3 y el origen del O_3 y de sus precursores. CyL significa Castilla y León y CLM, Castilla-La-Mancha. Las barras inferiores no reflejan concentraciones reales, muestran contribuciones de O_3 indicativas basadas en literatura previa y los resultados obtenidos en este estudio.

A modo ilustrativo, se ha añadido el mapa de concentración en columna troposférica de NO_2 obtenido de observaciones de TROPOMI (de mayor resolución que OMI, Figura 7; Veefkind et al., 2012; Van Geffen et al., 2019) en condiciones típicamente veraniegas. Las zonas de alto NO_2 en la Península Ibérica (excluyendo el norte y noroeste) coinciden con regiones R3, los extremos norte y noroeste de Iberia con R1, y las zonas entre regiones R3 definiendo las regiones R2.

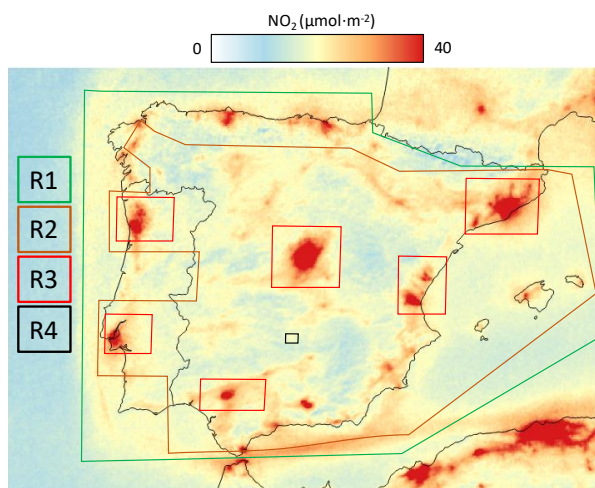


Figura 7. Distribución espacial del NO_2 troposférico de alta resolución (junio-agosto 2019) medido por TROPOMI-ESA. La concentración máxima en la escala de concentraciones se ha fijado relativamente baja ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) para enfatizar las fuentes de NO_2 que de otro modo serían más difíciles de detectar. Las regiones definidas en el texto están representadas en el mapa (R1–R4).

Esta zonificación es crucial para el diseño de medidas de mitigación de O_3 efectivas, ya que identifica de manera concisa las áreas que deben ser priorizadas para la implementación de políticas ambientales según la severidad de la contaminación por O_3 . Después de identificar dichas áreas, sus características distintivas exigirán la implementación de políticas específicas a nivel local/regional.

3.3 Estimación de tendencias (2008–2019)

La mayoría de las estaciones no registraron tendencias en las concentraciones medias anuales y estacionales de O_3 (O3YR y O3AS; 82% y 84% respectivamente), Figura 8. Las tendencias de estas métricas asociadas a niveles moderados de O_3 , muestran distribuciones espaciales similares, en ambos casos dominadas por tendencias crecientes, aunque existe una mayor proporción de tendencias decrecientes cuando se consideran los niveles de O_3 estacional con respecto a los niveles de O_3 anuales. De esta manera, un 84% y el 72% de las tendencias fueron crecientes en O3YR y O3AS, respectivamente. Estas tendencias crecientes, se registraron sobre todo en estaciones suburbanas y urbanas, especialmente en Madrid, junto con las mayores tasas de incremento a nivel nacional, ($+1,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$, $+2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ para O3YR y O3AS), la Comunidad Valenciana, y en menor medida el Golfo de Cádiz, y algunas otras estaciones dispersas. Los incrementos más consistentes (mayor número de tendencias crecientes, mayores promedios de incremento y menores desviaciones estándar) se encontraron en las estaciones urbanas, especialmente en las de tráfico (Figura 8b y d). Estas tendencias crecientes en entornos urbanos son coherentes con varios estudios realizados en Europa, España y países vecinos a partir de la década de los 2000 (Sicard et al., 2013, 2016, 2020a; Paoletti et al., 2014; Colette et al., 2016; Querol et al., 2016;) y se han atribuido a una menor titración de O_3 por el NO debido al

establecimiento de normativas sobre emisiones de vehículos en la UE o al efecto de la disminución del NO_x en zonas con regímenes COV-limitados (Colette et al., 2011; Lefohn et al., 2018; Sicard et al., 2020a, 2021). Las escasas tendencias decrecientes de O₃YR y O₃AS se registraron principalmente en estaciones industriales dispersas situadas en las regiones del norte o también en el oeste de Andalucía, (hasta $-2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), incluyendo Sevilla.

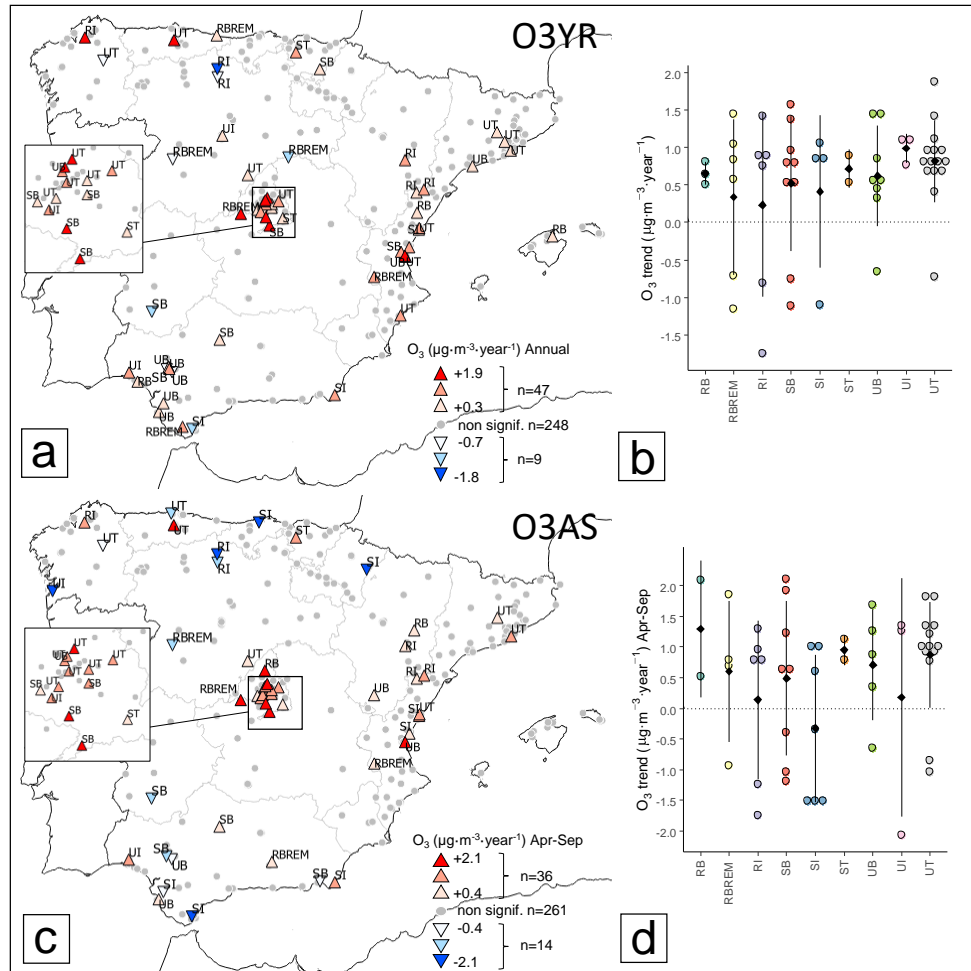


Figura 8. (a–b): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de O₃YR (2008–2019) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial de las tendencias, la intensidad del color refleja la magnitud de la tendencia. b: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo representa una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. (c–d), igual que (a–b) pero para el O₃ de abril–septiembre (O₃AS). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

Considerando las tendencias en las estaciones rurales de fondo/regionales (representativas de los niveles de O₃ hemisférico, Colette et al., 2016), las 2 estaciones EMEP que mejor representan el O₃ regional en España (O-Saviñao en la costa occidental de Galicia, y Mahón en las Islas Baleares; Diéguez et al., 2009a), no registraron ninguna tendencia en el periodo de estudio.

Sin embargo, 2 estaciones EMEP en el interior, situadas a la misma latitud, ligeramente al norte de Madrid, registraron tendencias decrecientes, y 7 estaciones rurales de fondo/regionales registraron tendencias crecientes (6 rurales de fondo/regionales en localizaciones costeras y 1

regional en Madrid, Figura 8a). Estas estaciones rurales de fondo/regionales que registraron tendencias, probablemente no representan el O₃ de fondo hemisférico, ya que éstas parecen verse afectadas por el O₃ proveniente de las regiones R3 y/o transporte de masas de aire de áreas urbanas/industriales muy contaminadas (e.g., Millán et al., 2000; Diéguez et al., 2009, 2014; Escudero et al., 2014, 2016; Querol et al., 2016, 2017, 2018).

Varios estudios indicaron disminuciones de los valores promedio anuales de O₃ en la mayoría de las estaciones rurales de fondo/regionales de Europa (Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Colette et al., 2016; Lefohn et al., 2018) y las atribuyeron a la reducción de las emisiones de NO_x y COVs debido a la aplicación de normas estrictas de emisión en vehículos, la mejora de la gestión de los disolventes y el uso de tecnologías de reducción de emisión de gases en chimeneas a partir de la década de los 2000 (Monks et al., 2015; EEA, 2019; Sicard et al., 2021).

Sin embargo, en España se registraron comportamientos mixtos, como, por ejemplo, (i) Wilson et al. (2012) observaron tendencias decrecientes de O₃ en 1996-2005 en un periodo en el que las emisiones de NO_x aumentaron ligeramente y los COVs no mostraron casi ninguna variación en España, contrariamente a las tendencias generales de aumento de O₃ en Europa con la disminución de las emisiones de NO_x y COVs, (ii) Querol et al. (2016) no encontraron tendencias en las estaciones de fondo rural en 2000-2015 en un periodo con descensos leves de NO₂ desde el 2000, (iii) Sicard et al. (2013) cuantificaron un ligero aumento de O₃ en 2000-2010 en la costa española y lo atribuyeron a un aumento significativo de las emisiones de NO_x en 1990-2010, y (iv) Sicard et al. (2020a) encontraron un ligero descenso de O₃ durante 2005-2014 durante los fuertes descensos de NO_x y los descensos menos intensos de COVs.

Todo ello muestra que el período y la duración de tiempo estudiados para la evaluación de las tendencias es importante, ya que pueden mostrar resultados diferentes a los de otros estudios (Fleming et al., 2018) debido a la variabilidad interanual (especialmente para periodos cortos) y a la diferente medida en que los factores causantes de la variabilidad del O₃ pueden haber variado a lo largo de un período (Lefohn et al., 2017).

La evaluación de las tendencias para las métricas SOMO35 y EU60 (Figura 9), también muestra que la mayoría de las estaciones no siguieron tendencias (83% y 87% de las estaciones, respectivamente). Entre las tendencias detectadas, dominan las crecientes para SOMO35 (61% de las estaciones) y, por el contrario, para EU60, dominan las tendencias decrecientes (57%). Aunque las tendencias de SOMO35 y EU60 muestran patrones heterogéneos con respecto a los tipos de estación (Figura 9b y d), el 74 y el 76% de las tendencias crecientes, respectivamente, se encontraron en las estaciones urbanas y suburbanas, lo que indica que las zonas más pobladas están expuestas a niveles crecientes de SOMO35 y EU60. Los demás tipos de estaciones no muestran tendencias dominantes.

Los resultados muestran que las estaciones de Madrid volvieron a registrar la mayor proporción de tendencias crecientes, ya que, a nivel nacional, el 35% de estaciones para SOMO35, y el 58% para EU60, se detectaron en esta área. La mayor parte de las tendencias crecientes de EU60 en/alrededor de Madrid (70%) se detectaron en estaciones urbanas y suburbanas, es decir, en zonas densamente pobladas (Figura 1c), que además superaron el equivalente al VO de Europa, en dos estaciones incluso duplicándolo, lo que evidencia una alta exposición al O₃ de la población en esta zona y que además esta exposición tiende a aumentar con el tiempo. Después de

Madrid, la Comunidad Valenciana fue la segunda región R3 que registró más proporción de tendencias crecientes para SOMO35 y EU60 (a nivel nacional, 26% y 30% respectivamente), Figura 9. Asimismo, los mayores aumentos de dichas métricas se detectaron en Madrid (SOMO35: $+454 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$, EU60: $+4 \text{ día}\cdot\text{año}^{-1}$).

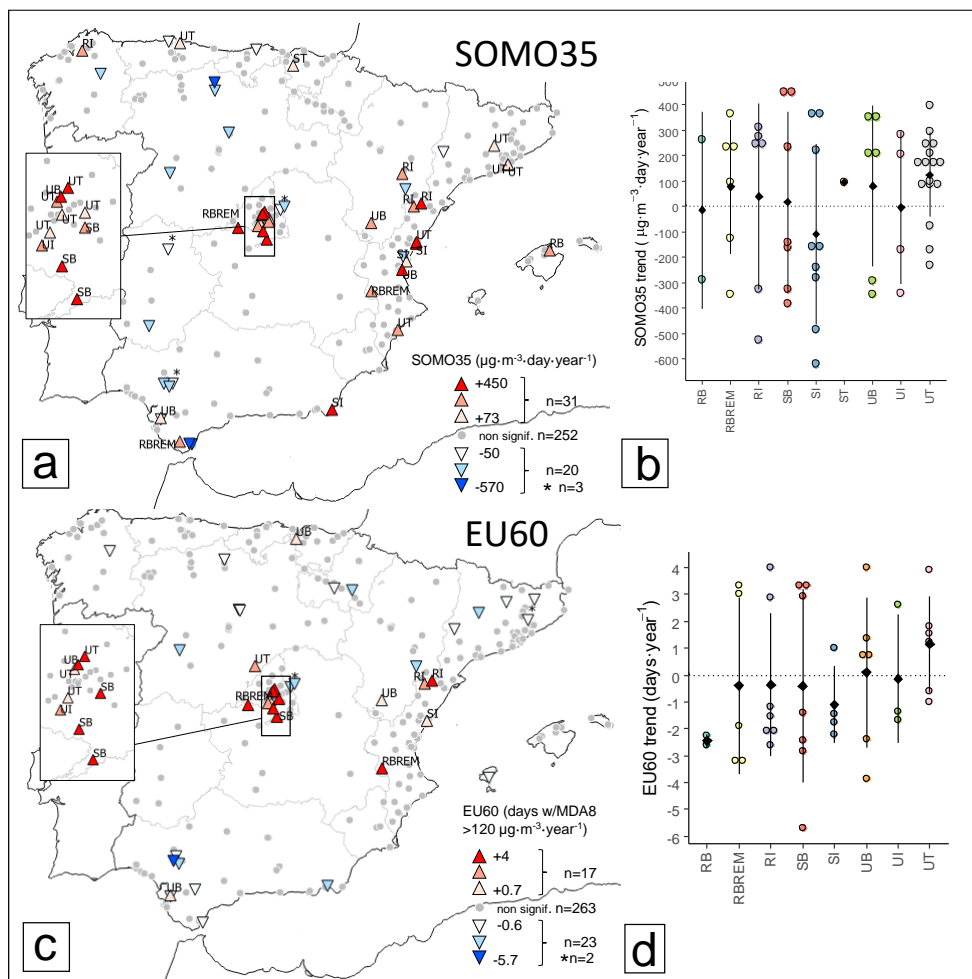


Figura 9. (a–b) Tendencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) de SOMO35 (2008–2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial de las tendencias, la intensidad del color refleja la magnitud de la tendencia. b: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo representa una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. (c–d), Igual que (a–b), pero para EU60 Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

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

número significativamente menor de tendencias crecientes y una distribución espacial distinta.

Las tendencias con significancia estadística para las métricas que se focalizan en las concentraciones pico de O₃, fueron poco comunes o prácticamente inexistentes (Figura 10), ya que un 89% de las estaciones y todas las estaciones menos una, para 4MDA8 e IT90 respectivamente, no registraron tendencias. En el caso de la 4MDA8, la mayoría de las tendencias halladas (65%) fueron decrecientes. Por el contrario, la única tendencia de IT90 fue creciente y se registró en una estación de fondo rural (Guadalix) situada a sotavento (noreste) del penacho urbano de Madrid. También, utilizando un valor p menos restrictivo ($p < 0,1$ en lugar del $p < 0,05$ utilizado en este estudio, no mostrado en la Figura 10), la única tendencia detectada en todo el país fue otra tendencia creciente en una estación de fondo regional muy cercana a la anterior (El Atazar).

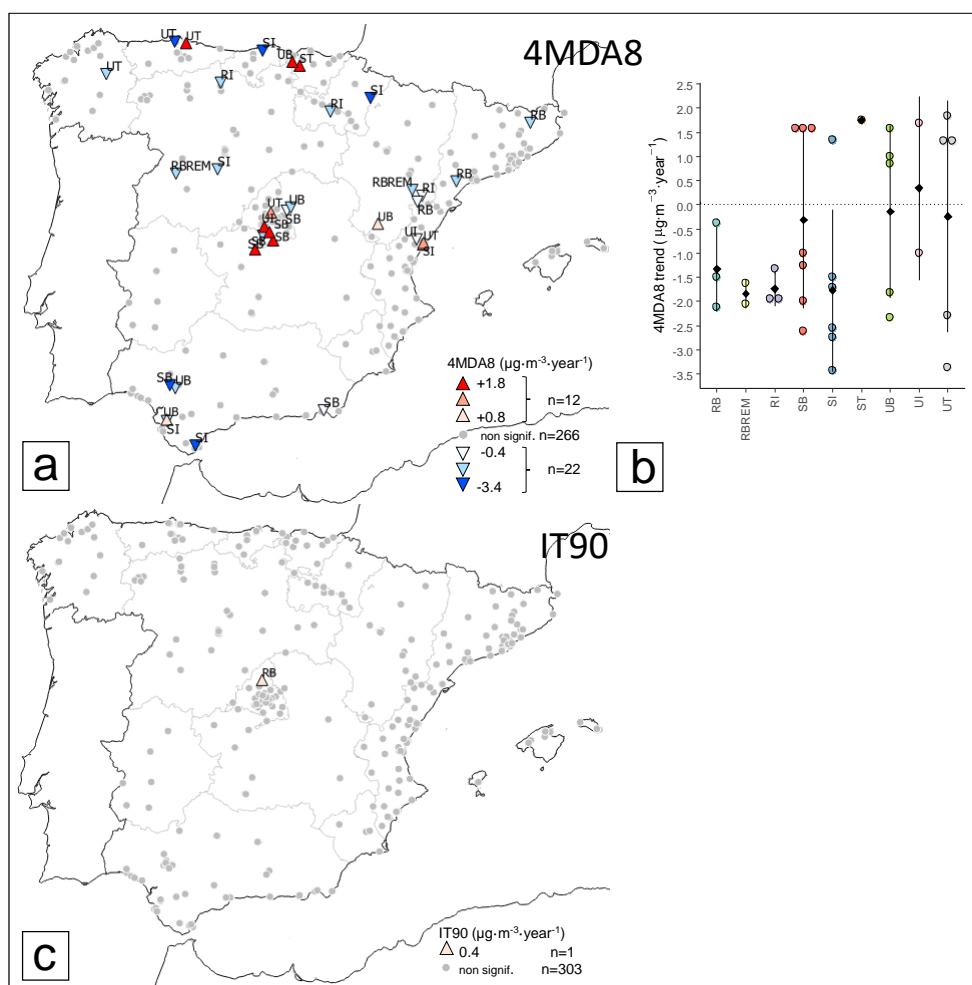


Figura 10. (a–b) Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de 4MDA8 (2008–2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial de las tendencias, la intensidad del color refleja la magnitud de la tendencia. b: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo representa una tendencia en cada estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. (c), igual que (a), pero para IT90. No se muestra diagrama de cajas ya que hay una sola tendencia. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

Para la métrica 4MDA8, ninguna estación rural de fondo/regional registró tendencias crecientes

y solo 5 estaciones registraron tendencias decrecientes (2 de ellas EMEP), todas ubicadas en la mitad norte del país, en línea con Colette et al. (2016) para 2002–2012. Considerando los otros tipos de estaciones, la mayor parte de las tendencias crecientes de 4MDA8 y las más intensas (hasta $+1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), se encontraron de nuevo en la cuenca de Madrid en estaciones urbanas y suburbanas, todas ellas en localizaciones con altos niveles de 4MDA8 (hasta $163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 10a), y algunas estaciones urbanas y suburbanas dispersas en Castellón (Comunidad Valenciana), Gijón y Bilbao (norte de España). Al igual que en otras métricas, Sevilla fue la única ciudad española que registró tendencias decrecientes (hasta $-2,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de esta métrica. En Europa se registraron disminuciones generales de los picos de O_3 desde la década de los 2000 (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2017, 2018; Fleming et al. 2018), y se atribuyeron principalmente a la reducción de las emisiones de NO_x debido a las normas de emisión de vehículos, aunque los descensos registrados en España fueron poco intensos. Asimismo, Fleming et al. (2018) encontraron tendencias mayoritariamente decrecientes en Europa en 2000–2014 en los valores máximos de O_3 (4MDA8 y otras métricas) con la excepción de 2 aumentos de 4MDA8 en estaciones no urbanas en el noreste de España. Dado que las concentraciones máximas de O_3 resultan principalmente de la fotoquímica local de precursores *freescos*, la disminución de los valores pico de O_3 (y de sus métricas relacionadas) en las estaciones europeas más contaminadas se atribuyó a la disminución de las emisiones europeas de precursores (Colette et al., 2016).

El impacto sobre la vegetación/cultivos y bosques se evaluó utilizando las métricas AOT40veg y AOT40for respectivamente, utilizando datos de estaciones de fondo rural/regional y suburbano (Figura 11). Al igual que con las otras métricas, la mayoría de las estaciones (88% y 84% para AOT40veg y AOT40for) no registraron tendencias. Los resultados muestran una proporción similar de tendencias crecientes y decrecientes para estas métricas y también una coherencia espacial con la reportada en EEA (2020) para 2009–2018. La zona de Madrid volvió a registrar el mayor número de tendencias crecientes y los aumentos más intensos (hasta $+1600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta $+3000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$, respectivamente). Fuera de esta zona, sólo se encontraron unas pocas tendencias crecientes en la mitad este de España (estaciones EMEP en altura de la Comunidad Valenciana, así como en Andalucía). Sólo se encontraron unas pocas tendencias decrecientes en el suroeste (alrededor de Sevilla, con los descensos más intensos (de hasta $-1400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta $-2600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ para AOT40veg y AOT40for, respectivamente).

Los resultados de las estimaciones de tendencias muestran que las relativamente pocas tendencias detectadas, se registraron repartidas en estaciones de múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3. Sin embargo, la mayoría de las estaciones de este estudio no registraron tendencias, independientemente de la métrica de O_3 considerada, como en otros estudios realizados en Europa o a nivel global utilizando periodos de duración similar (por ejemplo, Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018; EEA, 2020). Esto se debe en parte a la sensibilidad meteorológica del O_3 variable de año en año, dificultando la detección de tendencias en periodos relativamente cortos (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018). Además, como en Lefohn et al., (2017, 2018) y Yan et al., 2019, los resultados muestran que un cambio común en la distribución de la concentración de O_3 puede dar lugar a tendencias distintas en diferentes métricas ya que éstas se basan en niveles a lo largo de la distribución de O_3 . Por ello, no es inhabitual que una métrica muestre una tendencia negativa mientras que otra métrica muestra

una tendencia positiva para la misma serie temporal de O_3 , lo que confirma la necesidad de analizar varias métricas a lo largo de la distribución de concentraciones de O_3 .

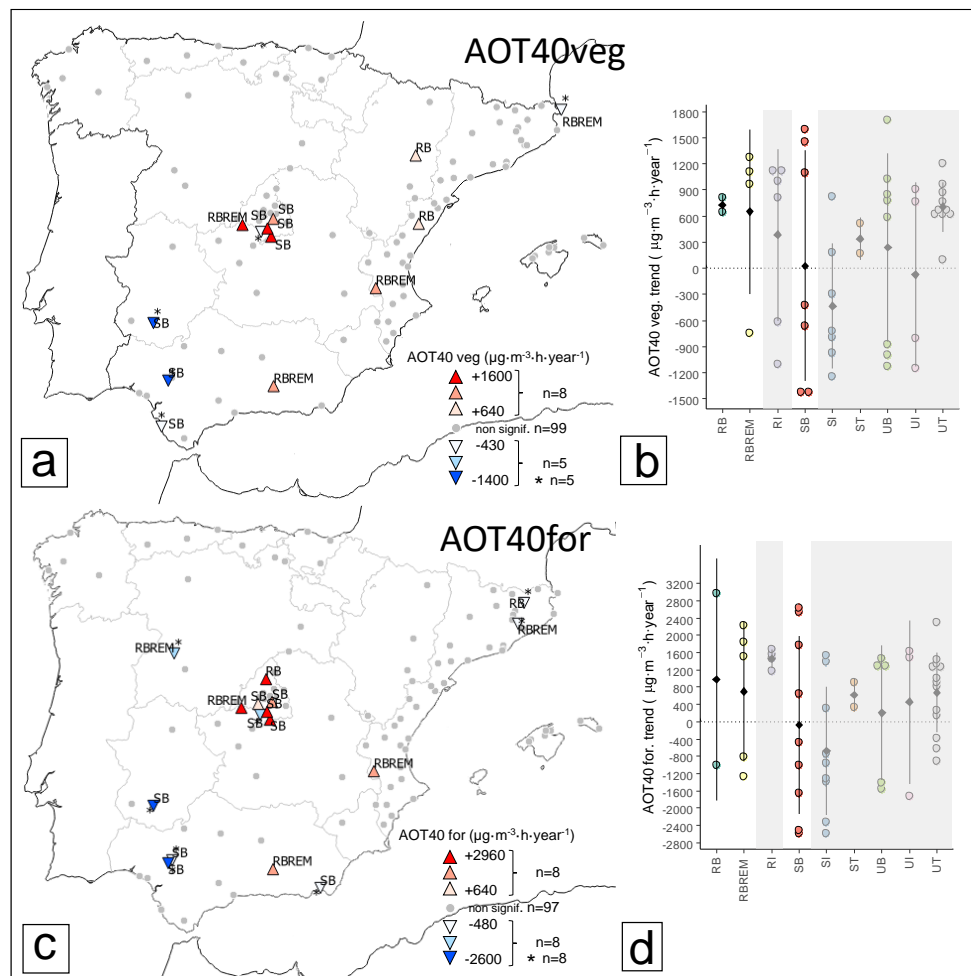


Figura 11. (a–b) Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de AOT40veg (2008–2019) ($\mu g \cdot m^{-3} \cdot hora \cdot año^{-1}$) de las estaciones con datos válidos. a: Variación espacial de las tendencias, la intensidad del color refleja la magnitud de la tendencia. b: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo representa la tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Las estaciones RI, SI, ST, UB, UI y UT se mantienen como referencia ya que esta métrica se debe evaluar sólo para estaciones rurales y suburbanas de fondo. (c–d) igual que (a–b), pero para AOT40for. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2023)

En este estudio, se ha detectado que, a medida que las métricas de O_3 evaluadas consideran concentraciones de O_3 más altas (desde O3YR/O3AS hasta 4MDA8/IT90), el número de estaciones que registran tendencias tiende a disminuir (Colette et al., 2016) y/o la proporción de tendencias decrecientes con respecto a las crecientes aumenta (Tabla S1.3), a veces incluso en una misma estación (como en, Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2018). Este último patrón sugiere un estrechamiento de la distribución de las concentraciones de O_3 (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Simon et al., 2015). Por otro lado, Lefohn et al. (2017) y referencias incluidas, indicaron tres factores principales que podrían contribuir a este comportamiento, como son los cambios en, (i) las emisiones de precursores antropogénicos locales/regionales, (ii) en la contribución de O_3 del transporte a larga distancia, y (iii) las tendencias en factores

meteorológicos y emisiones biogénicas relacionadas con factores climáticos. Los resultados corroboran de nuevo que las estrategias destinadas a reducir los niveles de O_3 deben ser específicas en cada área, ya que las variaciones de O_3 son heterogéneas en el territorio.

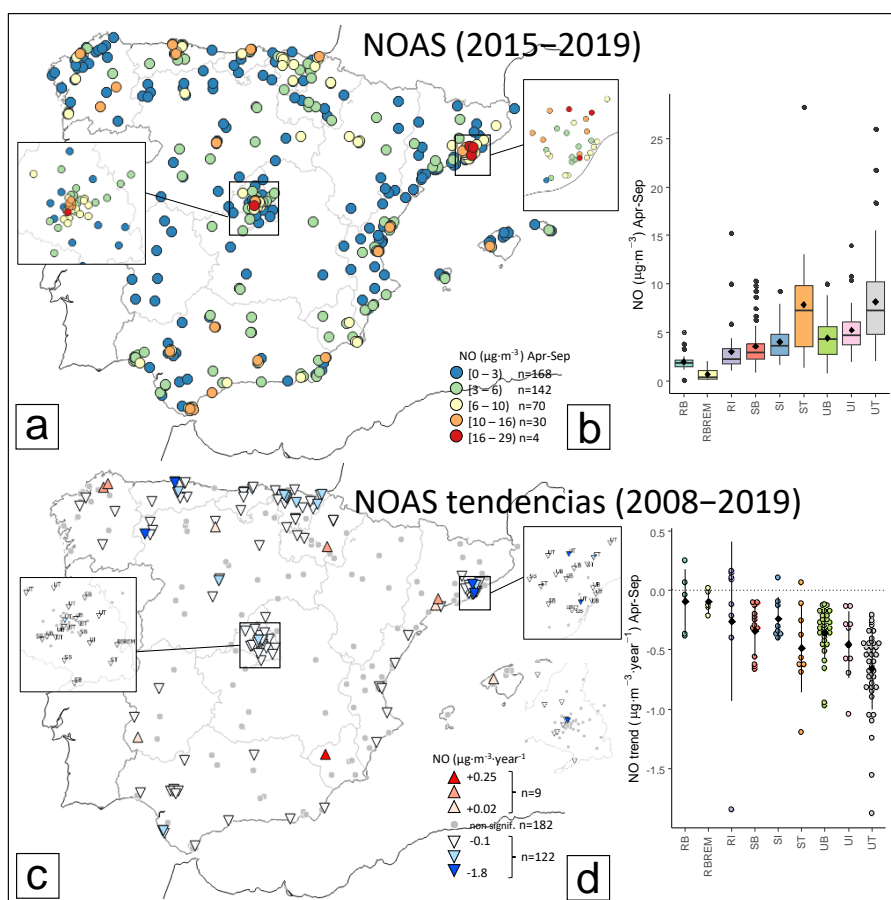
4. Análisis de factores con influencia en las variaciones espaciotemporales de ozono

La comprensión de las posibles causas de estas tendencias de O_3 es esencial en el diseño de estrategias de reducción de O_3 . En esta sección, se analizan variaciones de factores relevantes para el O_3 durante 2008–2019, incluyendo variables meteorológicas (reanálisis ERA5) y datos relativos a los precursores de O_3 , tanto de emisiones (inventarios oficiales), como de inmisión (observaciones en superficie y columna troposférica con datos de OMI). Se realiza un análisis de la variación espacio-temporal de estos parámetros y explora sus relaciones con los resultados de tendencias de O_3 de la sección anterior, para establecer posibles causas. Los resultados, aunque basados en una evaluación limitada en comparación con el uso de herramientas más complejas, ofrecen hipótesis sobre las causas de las diversas tendencias observadas en el O_3 , y pueden orientar futuras investigaciones.

4.1 Variaciones en los niveles de algunos precursores de ozono

4.1.1 Niveles de NO y NO_2 en superficie

Antes de entrar en variaciones, la Figura 12 (a, b, e y f) muestra la variación espacial (2005–2019) de NO y NO_2 en superficie durante la temporada de O_3 (NOAS y NO2AS).



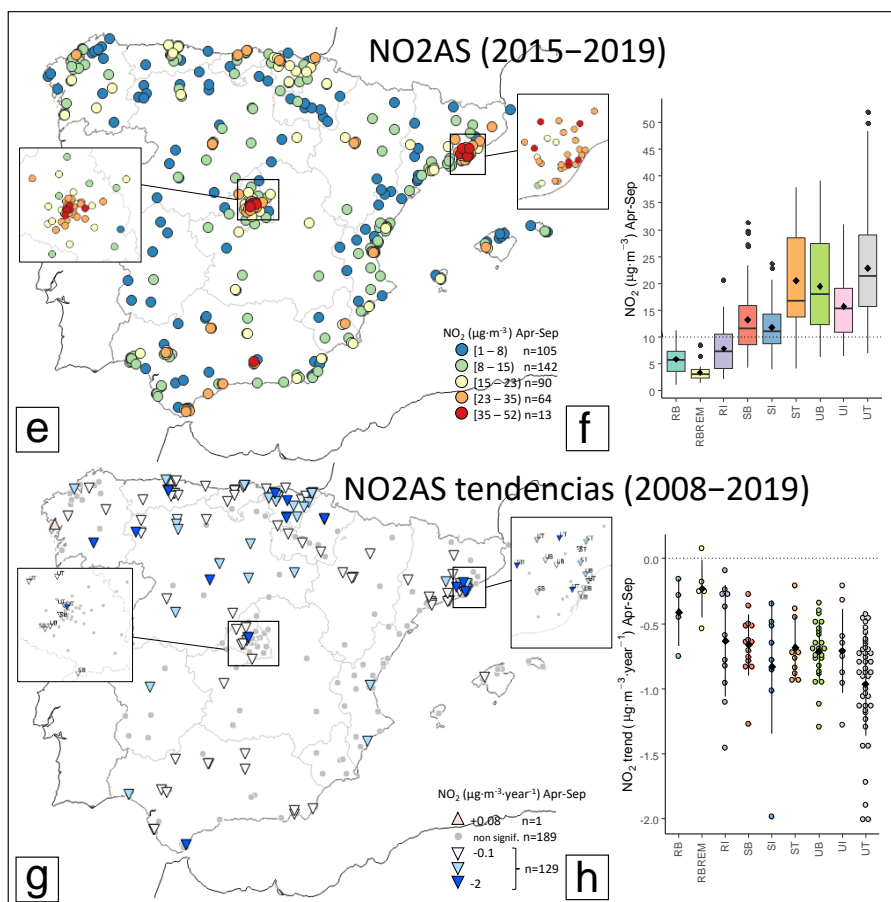


Figura 12. (a–b) Concentraciones de NO ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para abril–septiembre (2015–2019) de las estaciones con datos válidos; (a) variación espacial; (b) diagrama de cajas por tipo de estación. (c–d) Tendencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) de los niveles de NO ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) para abril–septiembre (2008–2019); (c) variación espacial de las tendencias, la intensidad del color refleja la magnitud de la tendencia; (d) Variación anual por tipo de estación. Cada círculo representa una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar; (e–h) Igual que (a–d), pero para NO₂. Líneas horizontales en (f) Valor Guía anual de la OMS de $10\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WHO, 2021). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. (modificado de Massagué et al., 2024)

Se observa que las concentraciones de NO tendieron a ser moderadas–bajas ($<6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en gran parte del territorio (Figura S2a–b). Como es de esperar, las concentraciones más altas (hasta $29\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en entornos de tráfico de ciudades importantes (como Madrid y Barcelona), y las concentraciones más bajas ($0\text{--}5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en entornos rurales y especialmente en estaciones de fondo regional. Los patrones espaciales de los niveles de NO₂ son similares a los de NO, donde las concentraciones más altas ($>23\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en las estaciones urbanas y/o de tráfico de Madrid, Barcelona, Zaragoza, Valencia, Sevilla, Granada y Gibraltar-Algeciras (Figura S2e–f). Las concentraciones máximas (hasta $52\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se observaron en las estaciones de tráfico urbano de Barcelona, Madrid. Las concentraciones de NO₂ se han promediado durante los meses de abril a septiembre, por lo que son naturalmente más bajas que durante los meses más fríos. Sin embargo, estas concentraciones son superiores al valor límite anual de NO₂ establecido en la Directiva ($40\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; EC, 2008), y por lo tanto al nuevo

umbral anual de la OMS, mucho más estricto ($10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; WHO, 2021). Este umbral se superó hasta en un 65% de las estaciones consideradas durante la temporada de O_3 .

La Figura 12 muestra la estimación de tendencias para las concentraciones de NO y NO_2 en superficie (abril–septiembre) en el periodo 2008–2019. Una proporción relevante (39%) de las estaciones registró tendencias decrecientes de NO en todo el país (Figura 12c–d), siendo los mayores descensos (hasta $-1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) los que se registraron mayoritariamente en/alrededor de Barcelona y estaciones del noroeste (Asturias y León).

En la zona de Madrid, y en áreas del este y el sur (incluyendo Sevilla y Valencia), los descensos absolutos de NO fueron en promedio, débiles. Sin embargo, una comparación detallada entre Madrid y Barcelona (Tabla 2) muestra que, en promedio, las disminuciones absolutas de NO fueron similares ($-0.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), aunque en términos relativos, las disminuciones de NO fueron más intensas en Madrid ($-5.0\%\cdot\text{año}^{-1}$) que en Barcelona ($-3.5\%\cdot\text{año}^{-1}$), considerando todos los tipos de estaciones y también sólo de tráfico.

Tabla 2. Variaciones de NO y NO_2 en superficie, comparación Barcelona y Madrid. Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística ($p<0.05$), tanto para todos los tipos de estaciones como sólo para estaciones de tráfico (suburbanas y urbanas). Entre paréntesis, "n=x" es el número de estaciones utilizadas y "sd=x" es la desviación estándar de las variaciones.

		Variación relativa ($\%\cdot\text{año}^{-1}$)	Variación absoluta ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$)
NO	Todas las estaciones		
	Madrid (n=21)	-5 (sd=1)	-0.4 (sd=0.2)
	Barcelona (n=18)	-3.5 (sd=1)	-0.5 (sd=0.4)
	Sólo tráfico		
	Madrid (n=10)	-4.8 (sd=0.8)	-0.47 (sd=0.2)
	Barcelona (n=9)	-3.6 (sd=1.1)	-0.7 (sd=0.5)
NO ₂	Todas las estaciones		
	Madrid (n=8)	-3 (sd=0.7)	-0.8 (sd=0.4)
	Barcelona (n=22)	-2.4 (sd=1.8)	-0.8 (sd=0.5)
	Sólo tráfico		
	Madrid (n=4)	-3 (sd=0.6)	-1 (sd=0.4)
	Barcelona (n=9)	-2.5 (sd=0.6)	-1 (sd=0.5)

En cuanto a los niveles de NO_2 , una proporción similar de las estaciones (40%) registró tendencias decrecientes (Figura 12g–h), siendo la mayoría de ellas estaciones situadas en la mitad norte del país. En Madrid, una gran proporción de estaciones no registraron tendencias. Nuevamente, en términos absolutos, las disminuciones promedio fueron similares en Madrid y Barcelona ($-0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) (Tabla 2), aunque en términos relativos, las disminuciones de NO_2 fueron más intensas en Madrid ($-3.0\%\cdot\text{año}^{-1}$) que en Barcelona ($-2.4\%\cdot\text{año}^{-1}$) tanto considerando todas las estaciones como sólo las de tráfico.

En toda la zona costera del Mediterráneo (excepto en Cataluña), prácticamente no se registraron tendencias a la baja en NO_2 . En Sevilla y a lo largo de la cuenca del Guadalquivir, varias estaciones registraron tendencias decrecientes de NO_2 , pero estas fueron de muy baja intensidad. Como en el caso de las concentraciones de NO , las disminuciones de NO_2 más intensas fueron principalmente causadas por cambios en el tráfico (ya sea en cantidad o tipo), ya que se observaron especialmente en estaciones de tráfico (Figura 12h y Tabla 2).

4.1.2 Niveles de NO₂ y HCHO en columna troposférica

La distribución espacial de la columna troposférica de NO₂ (datos de OMI), a menudo utilizada como un indicador de las emisiones de NO_x (Liu et al., 2016), se muestra en la Figura 13a. Las concentraciones más altas se observaron en grandes áreas urbanas, como Madrid, seguido de Barcelona (hasta aproximadamente 4×10^{15} moléculas·cm⁻²), y con niveles por debajo de la mitad en Valencia-Castellón y Sevilla. También se registraron niveles significativos de NO₂ en la troposfera en el Estrecho de Gibraltar y el Mar de Alborán, probablemente causados por el intenso tráfico marítimo (Nunes et al., 2020), en una gran área marítima al sur de Marsella, y en las zonas industriales del norte de Oviedo-Gijón, La Coruña y Bilbao.

Para tratar parcialmente la falta general de mediciones detalladas in-situ de COVs se utilizan mediciones de columna troposférica de HCHO obtenidas a partir de los datos de OMI (Figura 13d). El HCHO es un subproducto común de la oxidación de los COVs y a veces se utiliza como indicador de la reactividad total de los COVs (Martin et al., 2004). Un problema común de las observaciones espaciales de HCHO radica en su relación señal-ruido relativamente débil, lo que limita en gran medida su interpretación, excepto en regiones del mundo con altos niveles de HCHO (por ejemplo, los trópicos, el este de Estados Unidos y Asia). Sin embargo, al enfocarnos en el período de abril a septiembre (el máximo estacional para el HCHO), todavía se puede observar cierta variabilidad espacial sobre la Península Ibérica, con valores que oscilan entre 5 y 10×10^{15} moléculas·cm⁻². Los valores más bajos se observaron en los Pirineos centrales y en áreas rurales específicas, mientras que los valores más altos se registraron predominantemente en el noreste de España y Portugal. El HCHO más alto en el noreste probablemente fue el resultado de una combinación de altas emisiones de isopreno y el transporte de masas de aire envejecidas con alto contenido de O₃ desde la costa. En general, no se observaron claramente *hotspots* de HCHO sobre las principales áreas urbanas españolas, lo que sugiere un origen principalmente biogénico (que incluye, por ejemplo, la oxidación del isopreno biogénico), aunque algunos *hotspots* más pequeños o menos intensos podrían estar ocultos debido a la mencionada relación señal-ruido, y a la resolución espacial aún limitada de las observaciones de OMI).

Dada la menor variabilidad espacial de HCHO en comparación con NO₂, la relación de la columna troposférica de HCHO/NO₂ tiende a seguir una distribución espacial similar a la de 1/NO₂ (Figura 13g). Aunque a veces la relación HCHO/NO₂ se utiliza como un indicador del régimen de sensibilidad al O₃ (NO_x-limitado frente a COV-limitado) (Li et al., 2021), el umbral que distingue ambos regímenes puede variar sustancialmente en el tiempo y el espacio, y en un rango relativamente grande de valores de HCHO/NO₂ pueden prevalecer regímenes no definidos, lo que limita su interpretabilidad (Souri et al., 2020, 2023). No obstante, los valores promedio de HCHO/NO₂ para abril-septiembre oscilaron entre 2 y 11, lo que sugiere un régimen predominantemente NO_x-limitado en España, con valores más altos en regiones fronterizas entre España-Portugal y España-Francia (Pirineos). Lógicamente, se encontraron valores más bajos de esta relación en las zonas con concentraciones elevadas de NO₂. Cabe destacar que estos resultados se obtuvieron a primeras horas de la tarde (la medición de OMI se produce alrededor de las 13:45 hora solar local), por lo que no se tomaron durante las horas pico de la

mañana, cuando las emisiones de BCOV tienden a ser más bajas y las emisiones de NO_x más altas, lo que podría causar cambios significativos en los valores de HCHO/NO₂.

La Figura 13b muestra la variación en la columna troposférica de NO₂ durante abril-septiembre para el período 2008–2019, mientras que la Figura 13c proporciona una estimación de las tendencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) (consulte la Figura S1.2 para las variaciones relativas). Las áreas de Oviedo-Gijón y León en el noroeste de España han sido históricamente altamente industrializadas, con la mayor densidad de plantas de energía a base de carbón en el país (destacadas en la Figura 13b). Estas plantas estuvieron asociadas con altos niveles de NO₂ en la troposfera (Cuevas et al., 2014). En la última década, muchas de estas plantas han reducido o detenido sus operaciones o han aplicado medidas para reducir sus emisiones atmosféricas (por ejemplo, Directiva 2010/75/UE) (REE, 2021), lo que podría haber contribuido a dos resultados: en primer lugar, la clara disminución, como se muestra en la Figura 13b en el noroeste (similar a los hallazgos de Castellanos y Boersma, 2012), probablemente sin significativa estadística (Figura 13c) debido a cambios repentinos en las emisiones de NO_x (por ejemplo, por el cierre de grandes centrales eléctricas). En segundo lugar, la explicación de por qué estas áreas no aparecen como *hotspots* de NO₂ en 2015–2019 (Figura 13a). Además, se registraron disminuciones en la columna troposférica de NO₂ en áreas altamente industrializadas y/o con un tráfico intenso, como Barcelona-Tarragona, todo el Valle del Ebro, País Vasco-Santander y la franja costera oriental, probablemente como resultado de las medidas de control implementadas.

Según el Informe de Inventario de Emisiones de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2022), las emisiones decrecientes de NO_x en España se debieron a tres sectores clave: (i) el sector energético mediante la adopción de energía renovable, técnicas de reducción en las plantas de energía térmica y transición a plantas de ciclo combinado de gas; (ii) el transporte por carretera, debido a la implementación de estándares Euro; y (iii) el sector industrial, impulsado por técnicas de reducción y un cambio a gas natural, especialmente en minerales no metálicos. Para obtener información detallada sobre las emisiones de NO_x y otros precursores de O₃ en España, consulte MITERD (2023).

La mayoría de las tendencias a la baja en la columna troposférica de NO₂ fueron estadísticamente significativas. Las disminuciones más marcadas se encontraron principalmente en/ alrededor de Madrid, tanto en términos absolutos (Figura 13c) como en términos relativos (Figura S1.2). En menor medida, se observaron disminuciones similares en/alrededor de Barcelona, con una tasa de disminución absoluta máxima aproximadamente un 30% menor que en Madrid. Este patrón fue seguido por áreas industriales/urbanas como Oviedo, País Vasco y Cantabria, y parte del Valle del Ebro, región que incluye una gran planta de energía de carbón, con una tasa de disminución absoluta máxima aproximadamente un 60% menor que en Madrid. También se detectaron tendencias estadísticamente significativas decrecientes en la columna troposférica de NO₂ en Sevilla y Puertollano. En esta última zona, a pesar de lo reducida que es la cuenca cerrada y la relativamente baja resolución espacial de las mediciones de OMI. Es relevante señalar que, en la ciudad de Barcelona, las disminuciones encontradas fueron más

débiles que en otras áreas con niveles similares de NO_2 en la troposfera, como Madrid (Figura 13a).

A primera vista, las variaciones en las mediciones de NO_2 basadas en observaciones por satélite y a nivel de superficie muestran similitudes. Por ejemplo, en términos cualitativos, las disminuciones de NO_2 en grandes áreas del norte, el Valle del Ebro y las zonas urbanas de Madrid y Barcelona son consistentes con las de las mediciones a nivel del suelo. Sin embargo, en gran parte de la costa mediterránea, donde los niveles de NO_2 en la columna troposférica también disminuyeron claramente (Figuras 13c, S1.2b), la mayoría de las estaciones de calidad del aire no detectaron tendencias en NO_2 (Figura 12g). Estas mediciones obtenidas con estas diferentes herramientas no son directamente comparables, pero son complementarias (Bechle et al., 2013), ya que su representatividad espacial y temporal es diferente.

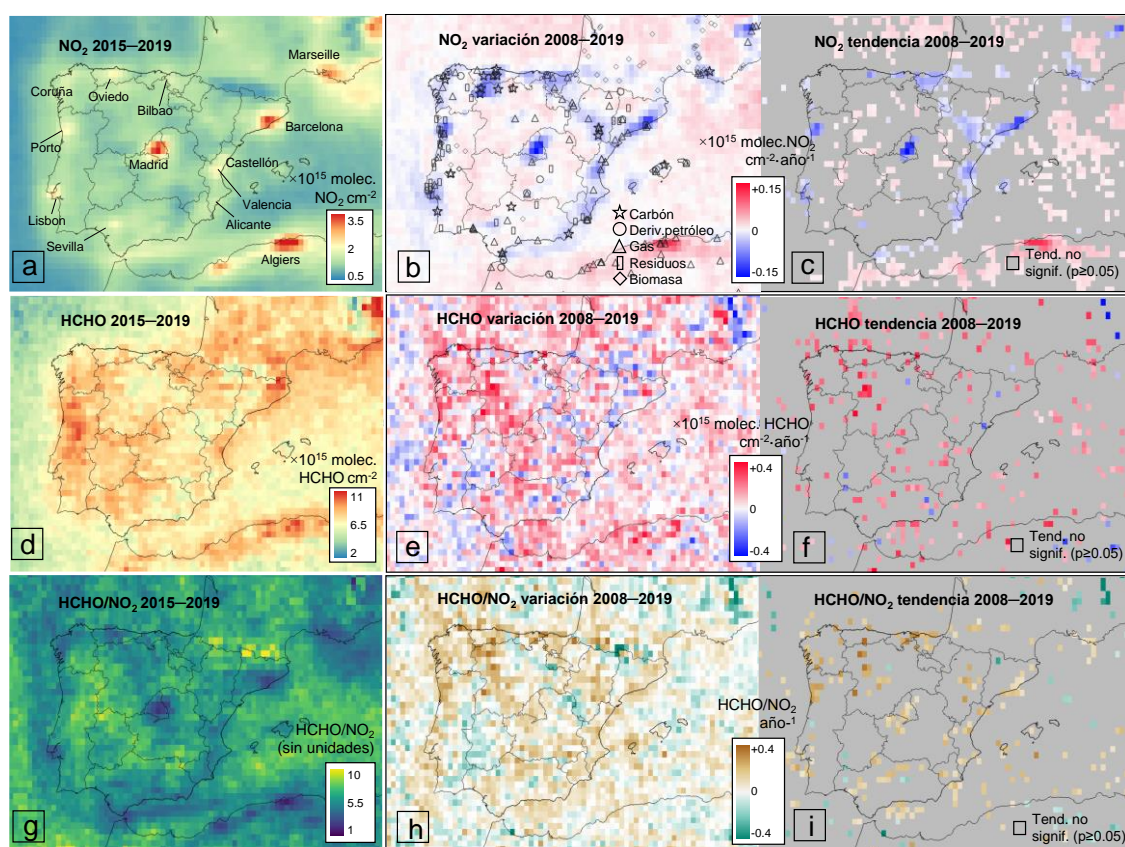


Figura 13. (de izquierda a derecha) Distribución espacial de la columna troposférica de NO_2 y HCHO para abril-septiembre, medidas por OMI-NASA, y relación HCHO/NO_2 . Cada píxel cubre un área de $13 \times 24 \text{ km}^2$. (a, d, g) Variabilidad espacial (2015–2019); (b, e, h) tendencias absolutas para 2008–2019; y (c, f, i) tendencias absolutas para 2008–2019, mostrando solo píxeles con tendencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$). Los píxeles grises tienen $p \geq 0.05$. Las variaciones relativas (en %) se encuentran en la Figura S1.2 de material suplementario. El mapa 3b muestra la ubicación de las centrales eléctricas operativas en 2018 (según Byers et al., 2021). (modificado de Massagué et al., 2024)

Por ejemplo, las observaciones a nivel del suelo proporcionan concentraciones en ubicaciones específicas que pueden estar altamente influenciadas por fuentes cercanas, mientras que las observaciones por satélite miden concentraciones promedio integradas sobre áreas terrestres

específicas (varios kilómetros cuadrados) y en la vertical. Del mismo modo, las observaciones satelitales tienen frecuencia diaria, generalmente por la tarde (sujeta a limitaciones de cobertura de nubes y sesgos asociados), mientras que las observaciones a nivel del suelo son promedios diarios derivados de mediciones con frecuencia horaria.

Durante el mismo período 2008–2019, las tendencias estadísticamente significativas que afectan a la columna troposférica de HCHO fueron en su mayoría positivas, aunque escasas y dispersas en la península, sin patrones espaciales claros (Figura 13f). El ruido mencionado que afecta a estas mediciones añadió incertidumbres, lo que dificultó la detección de tendencias significativas en este período (relativamente corto) de 12 años. Las tendencias positivas más altas de HCHO se observaron en el noroeste de España. Del mismo modo, las tendencias significativas de la relación HCHO/NO₂ también fueron dispersas y en su mayoría de signo positivo (Figura 13i). En ciudades grandes como Madrid o Barcelona, este aumento podría haber sido causado parcialmente por la reducción de NO₂, mientras que, en el noroeste de España, es probable que haya sido causado por el aumento de HCHO. En general, bajo la suposición de que la columna troposférica de HCHO es un indicador confiable de la reactividad total de los COVs, estos resultados sugieren que, al menos en las primeras horas de la tarde cuando hay disponibilidad de observaciones del OMI, los NO_x tienden a desempeñar un papel cada vez más importante, aunque quizás no totalmente limitante, en la formación de O₃ sobre la Península Ibérica.

Las tendencias mayormente crecientes de HCHO son cualitativamente consistentes con las indicadas por Opacka et al. (2021), quienes encontraron tendencias positivas de isopreno y HCHO sobre la Península Ibérica (2001–2016), atribuyéndolas a cambios en la cobertura del suelo. Sin embargo, a medida que los niveles de fondo de O₃ han aumentado (Sicard, 2021), y el HCHO puede generarse a partir de COVs (incluido el isopreno) (Wolfe et al., 2016) por la oxidación del O₃, es plausible que este aumento global de O₃ haya contribuido al aumento de HCHO.

4.2 Emisiones nacionales de los principales precursores de ozono

Aunque los inventarios sólo consideran las emisiones de origen antropogénico, es importante señalar que las emisiones biogénicas de precursores pueden tener un gran impacto en el O₃ (Monks et al., 2015). Por ejemplo, entre los precursores más importantes del O₃, y a escala global, el 90% de los COVs atmosféricos son de origen biogénico, siendo el isopreno y los monoterpenos los principales contribuyentes (Guenther et al., 1995), o el 15% de las emisiones globales de NO_x provienen del suelo, lo que puede ser una fuente significativa de NO_x fuera de las ciudades (Weng et al., 2020). Sin embargo, a escala local o regional, estas contribuciones pueden cambiar drásticamente (Sartelet et al., 2012), por ejemplo, en las situaciones donde se dan episodios de contaminación por O₃ en España, en su mayoría en zonas densamente pobladas y/o industrializadas (Querol et al., 2016).

Los inventarios muestran que, en el período 2008–2019, las emisiones de los principales precursores antropogénicos de O₃ evolucionaron de manera diferente en la UE-28 y España (Figura 14a–b). En la UE-28, todos los compuestos disminuyeron (-1.3% a -2.9% por año). En

cambio, en España, aunque las emisiones de NO_x disminuyeron de manera constante (-3.4% por año), los ACOVs, CO y CH₄ aumentaron a partir de 2014, lo que probablemente indica un repunte de las emisiones después de la crisis financiera de 2008 (Pacca et al., 2020), aunque en conjunto disminuyeron ligeramente en el período 2008–2019, sin seguir tendencias estadísticamente significativas (solo $p < 0.1$ para el CH₄).

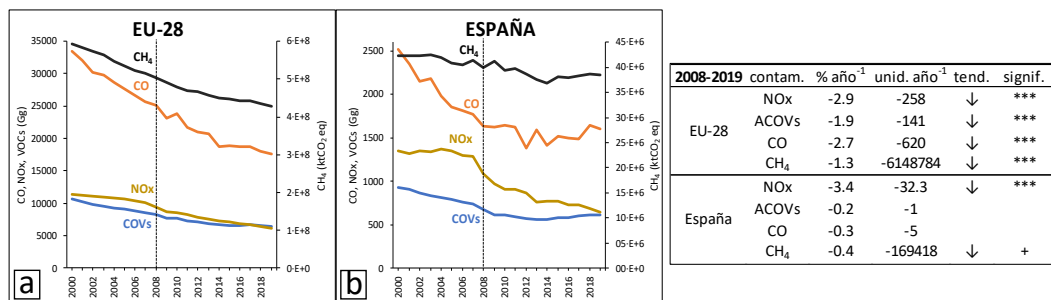
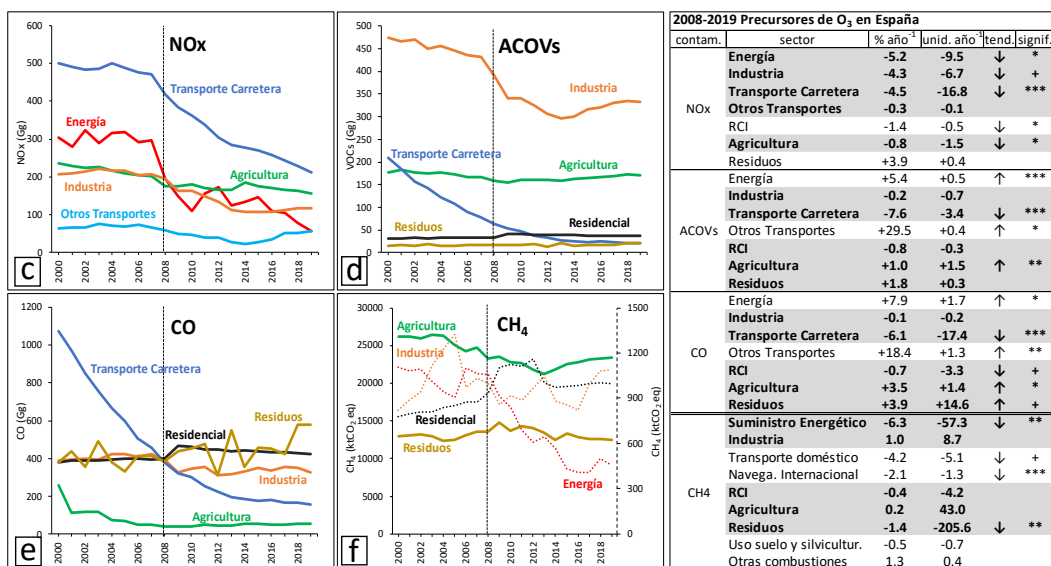
Emisiones EU-28 y España de precursores de O₃Emisiones de precursores de O₃ por sector en España

Figura 14. Arriba: Emisiones de los principales precursores de O₃ (NO_x, COV y CO en Gg, CH₄ en ktCO₂ eq) en la UE-28 y España 2000–2019. Arriba (derecha) estimación de las tendencias durante 2008–2019. La magnitud de las tendencias es significativa a $p < 0,001$ (***), $p < 0,01$ (**), $p < 0,05$ (*) o $p < 0,1$ (+), un espacio en blanco significa que no hay significancia estadística. Parte inferior (izquierda): Emisiones anuales de los principales precursores de O₃ por sectores en España 2000–2019. Sólo se muestran los 5 sectores principales. RCI significa sector Residencial/comercial/institucional. Para el CH₄, los sectores tienen nombres de clasificación diferentes, ya que provienen de otra base de datos (EEA 2021c), el eje secundario (derecha) muestra los sectores de emisiones trazados con líneas punteadas (Industria, Residencial/Comercial y Suministro de energía) que son un orden de magnitud inferior a Agricultura y Residuos, eje primario). Derecha: estimación de las tendencias. Sólo los 5 sectores principales están resaltados en gris y en negrita, los demás se mantienen como referencia. Datos de NO_x, COV y CO de la EEA (2021b). (modificado de Massagué et al., 2024)

La relación ACOV/NO_x en España aumentó significativamente ($\times 1.6$) desde 2007 hasta 2019, lo que está en acuerdo general con las tendencias observadas para la relación HCHO/NO₂ mostrada en la Figura 13i. Actualmente, no se dispone de un desglose de las variaciones de las emisiones

por región, pero sí de información sobre los sectores de emisiones a nivel nacional (Figura 14c–f).

En el período 2008–2019, tres de los cinco sectores con mayores emisiones de NO_x en España (industria, energía y transporte por carretera) disminuyeron significativamente sus emisiones de NO_x (-4.3% a -5.2% por año). Las emisiones de la agricultura disminuyeron ligeramente (-0.8% por año), y las del transporte no rodado no mostraron una tendencia significativa, aunque aumentaron a partir de 2014 (Figura 14c).

Los sectores más relevantes en emisiones de ACOVs son la industria (incluyendo las emisiones de disolventes), seguidos por la agricultura (representando menos de la mitad de las emisiones industriales), emisiones residenciales/comerciales/institucionales (RCI), transporte por carretera y residuos, que representan menos del 15% de las emisiones industriales. Las emisiones de ACOVs del sector industrial no mostraron tendencia, aunque, después de 2013, claramente aumentaron. Las emisiones agrícolas aumentaron ligeramente (+1.0% por año) a lo largo del período, mientras que las emisiones de ACOVs de RCI y residuos no mostraron tendencias. Finalmente, las emisiones de ACOVs del transporte por carretera disminuyeron significativamente (-7.6% por año) (Figura 14d).

Los cinco sectores principales emisores de CO son los de residuos, seguidos por RCI, industria, transporte por carretera y agricultura. Las emisiones de CO del transporte por carretera disminuyeron significativamente (-6.1% por año), y las emisiones de RCI también disminuyeron, pero solo ligeramente (-0.7% por año). Por otro lado, las emisiones de CO de la industria no cambiaron durante el período estudiado, mientras que las de los sectores agrícolas y de residuos aumentaron claramente (+3.5% y +3.9% por año, respectivamente) (Figura 14e).

El principal sector emisor de CH₄ es la agricultura, seguido por la gestión de residuos, luego, con más de un orden de magnitud por debajo, industria, RCI y energía. El sector agrícola no mostró ninguna tendencia de 2008 a 2019, pero aumentó constantemente a partir de 2013, mientras que la gestión de residuos (que representa aproximadamente la mitad de las emisiones del sector agrícola) disminuyó en un -1.4% anual (Figura 14f).

4.3 Parámetros meteorológicos

Esta sección presenta los resultados de los análisis relativos a los parámetros meteorológicos que podrían haber influido en las distintas tendencias de los niveles de O₃. La mayoría de las variaciones observadas en el territorio nacional durante el período 2008–2019 no mostraron significancia estadística (Figura 15c, Figura S2.1, paneles derechos). Esto es probablemente debido a la duración relativamente corta del conjunto de datos desde una perspectiva meteorológica o climatológica. Sería necesario explorar otras tendencias potencialmente significativas que podrían implicar el examen de parámetros meteorológicos adicionales, la utilización de enfoques estadísticos diferentes o menos estrictos, la consideración de agregaciones temporales alternativas o la ampliación del análisis a períodos de tiempo más largos.

En primer lugar, se discuten brevemente las variaciones (no estadísticamente significativas) en los parámetros meteorológicos (ver paneles centrales en la Figura 15 y Figura S2.1). Durante el

periodo, se observó un aumento de la temperatura en prácticamente todo el país (Figura 15b), en consonancia con los hallazgos de Borge et al. (2019) para el período 1993–2017. Además, hubo un aumento general de la radiación solar (Figura S2.1b y e), en línea con Pfeifroth et al. (2018) en el período de 1983–2015, y con mayor intensidad en áreas del suroeste, la costa mediterránea y el norte del país, en concordancia lógica con la disminución de la cobertura de nubes observada en estas áreas (Figura S2.1h).

El espesor de la capa límite planetaria aumentó, especialmente en el interior del país (Figura S2.1k), lo que podría haber tenido un efecto en la cantidad de O_3 estratosférico y de la troposfera libre que puede influir en las concentraciones de O_3 en superficie. También se observó un aumento en la evaporación en gran parte del interior (Figura S2.1q), especialmente en Castilla–La Mancha y el este de Andalucía. La precipitación mostró una disminución en todo el país, en concordancia con Borge et al. (2019) para el período 1993–2017, excepto en áreas dispersas del norte y noreste y en el interior (Figura S2.1w). El viento en superficie no mostró patrones espaciales claros, con regiones del Mar Mediterráneo exhibiendo disminuciones, pero sin variación, o con ligeros aumentos, en las áreas del interior (Figura S2.1n). Azorín-Molina et al. (2016) encontraron disminuciones en la velocidad del viento para el período 1961–2011 en España, en línea con Garrido–Pérez et al. (2018, 2019), que indicaron que las situaciones de estancamiento, un factor importante en la formación del O_3 , aumentaron en el sur de Europa en 1998–2015.

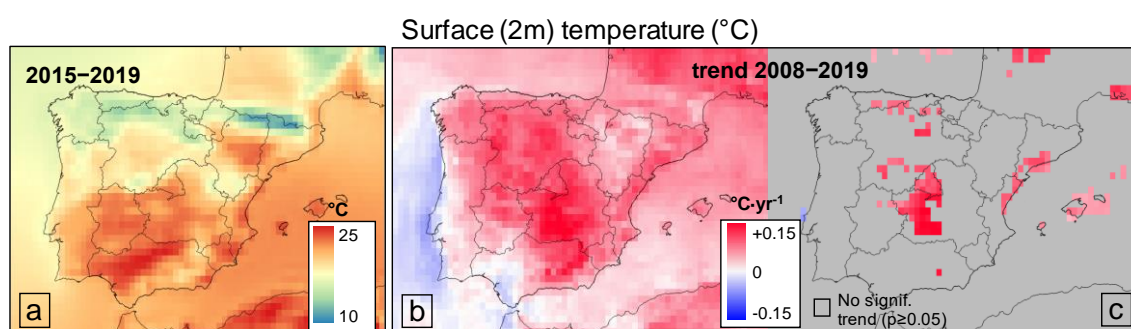


Figura 15. Temperatura promedio a nivel de superficie de abril a septiembre. (a) Variación espacial en 2015–2019; (b) y variación espacio-temporal (2008–2019) y (c) tendencias estadísticamente significativas (calculadas a partir de datos promediados mensualmente de ERA5). Consultar la Sección S2 para el resto de los parámetros meteorológicos. (Massagué et al., 2024)

La mayor parte de las variaciones observadas en los parámetros meteorológicos para las áreas interiores y centrales del país pueden haber sido favorables para la producción de O_3 (Jacob y Winner, 2009; von Schneidemesser et al., 2015; Otero et al., 2016; Coates et al., 2016; Lefohn et al., 2018; Wei et al., 2022), consistente con el aumento general de las concentraciones de O_3 en la zona centro. Se requiere un análisis adicional para determinar en qué medida tales variaciones (u otras no estadísticamente significativas) podrían haber influido en las concentraciones de O_3 durante el período de estudio.

Aunque el aumento de temperatura general no es estadísticamente significativo, es relevante señalar que sí lo fue en la zona central, así como en algunas áreas extensas del oeste de

Castilla–La Mancha y otras regiones dispersas (Figura 15c). Esto está en consonancia con los resultados de Borge et al. (2019), quienes para un periodo más largo (1993–2017), detectaron aumentos de la temperatura en todo el país durante la temporada cálida, con las regiones centrales experimentando la mayor tasa de aumento.

La temperatura es el parámetro meteorológico con el mayor impacto potencial en el O_3 en superficie, como respaldan estudios realizados por Jacob y Winner (2009), Pusede et al. (2015) y Wei et al. (2022). Por lo tanto, el O_3 en superficie está fuertemente correlacionado con la temperatura de la superficie, especialmente en áreas altamente contaminadas (Porter et al., 2019). El aumento de las temperaturas puede incrementar las concentraciones de O_3 al acelerar las reacciones químicas, y aumentando las emisiones de compuestos orgánicos volátiles biogénicos (BCOVs) (Sillman y Samson, 1995; Coates et al., 2016), de NO_x emitidos por el suelo o a través de otros mecanismos (consultar Porter et al., 2019 y referencias incluidas). También debe considerarse que, aunque los ACOVs generalmente no dependen de la temperatura, las emisiones evaporativas de ciertos ACOVs pueden aumentar con el aumento de las temperaturas (Rubin et al., 2006). Además, Borge et al. (2019), utilizando modelos estadísticos, determinaron que cambios climáticos consistentes con los hallazgos de este estudio, incluido el aumento de la temperatura, durante su período de estudio provocaron aumentos en el O_3 (y otros contaminantes) en España.

5. Interpretación de las tendencias de ozono observadas, en relación con variaciones en las emisiones de precursores y parámetros meteorológicos

Como se ha indicado anteriormente, los resultados muestran tendencias de O_3 divergentes en las principales zonas R3–4 (o *hotspots* de O_3) a lo largo de 2008–2019. A modo de resumen, los niveles de O_3 en la cuenca de Madrid incrementaron de forma generalizada (en prácticamente todas las métricas) y a menudo con la máxima tasa de aumento. Ello indica que una de las áreas más pobladas del país tiene cada vez mayor exposición crónica y aguda al O_3 . La Comunidad Valenciana muestra un patrón variado, en función de la métrica considerada. Las áreas a sotavento de Barcelona (cuenca Besòs–Congost–Plana Vic), la cuenca cerrada de Puertollano y la cuenca del Guadalquivir no muestran cambios, y Sevilla es la única gran área urbana española en la que se observaron descensos generalizados de O_3 . Estos resultados refuerzan la necesidad de diseñar medidas a escala local/regional para garantizar su eficacia. Múltiples causas pueden explicar estas tendencias divergentes de O_3 , algunas de las cuales se discuten en los subapartados siguientes.

5.1 Aumento de los niveles de ozono en la cuenca de Madrid

Este *hotspot* de O_3 (Figura 1a), ubicado en una meseta continental a 700 m sobre el nivel del mar, se ve afectado con frecuencia por episodios de O_3 causados por emisiones abundantes de NO_2 , principalmente procedentes del tráfico rodado, combinadas con emisiones de BCOVs. Durante las típicas condiciones anticiclónicas del verano, las cadenas montañosas circundantes favorecen condiciones de estancamiento y desencadenan recirculaciones que causan episodios agudos de O_3 (Querol et al., 2016 y referencias incluidas).

Como se mencionó previamente, la cuenca de Madrid (y otras zonas centrales del país) experimentó un aumento en la temperatura a lo largo de 2008–2019 (Figura 15c), lo que podría haber contribuido parcialmente al aumento de los niveles de O_3 , a través de diversos mecanismos (Porter et al., 2019 y referencias incluidas). Estos mecanismos incluyen un aumento en las emisiones de BCOVs (Sillman y Samson, 1995) y, en menor medida, emisiones de ACOVs específicos (Rubin et al., 2006). También ocurrieron variaciones en otros parámetros meteorológicos observados en las zonas interiores, propicios a la producción de O_3 , como por ejemplo, aumento de la radiación solar, aumento en el espesor de la capa límite planetaria y disminución de la cobertura de nubes. Estas variaciones, aunque carecen de significancia estadística, podrían haber contribuido al aumento observado en los niveles de O_3 (ver Sección 4). Otro factor a considerar, es que las regiones centrales del país suelen alcanzar grandes espesores de la capa límite planetaria (Figura S2.1j), debido a las intensas circulaciones convectivas que dan lugar a la baja térmica ibérica (Millán et al., 1997, 2002). Estos flujos convectivos pueden explicar una mayor influencia del O_3 estratosférico y de la troposfera libre (cuyos niveles están aumentando a nivel global, dependiendo de la ubicación, Monks et al., 2015), mediante transporte vertical hacia la superficie, con el consiguiente impacto en las concentraciones de O_3 observadas.

En términos de emisiones de precursores de O_3 , el sector del transporte por carretera destaca como el mayor contribuyente a las emisiones de NO_x en Madrid (Borge et al., 2014). Además, contribuye significativamente más a las emisiones de NO_x en esta área que otras importantes áreas emisoras como Barcelona (Valverde et al., 2016), donde otros sectores como por ejemplo industria o transporte marítimo, contribuyen con proporciones significativamente más altas (Guevara et al., 2014; Soret et al., 2014) (Figura S3.1a). Suponiendo que la reducción nacional del 50% en las emisiones de NO_x del transporte por carretera (Figura 14c) hubiera sido similar en ambas áreas metropolitanas durante el período 2008–2019 (o posiblemente incluso más alta en Madrid, como sugieren las mediciones en superficie de NO_x , Tabla 2), esto explicaría en parte la intensa disminución de NO_2 troposférico observada por OMI sobre la cuenca de Madrid, mientras que Barcelona experimentó una disminución menos pronunciada. Dado que la producción local de O_3 depende de la relación $COVs/NO_x$, en áreas urbanas o industrializadas con altas concentraciones de NO_x , como Madrid (y Barcelona), la relación $COVs/NO_x$ es baja y la formación de O_3 tiende a ser COV-limitada (Sillman et al., 2003), como también sugieren las relaciones $HCHO/NO_2$ nacionales más bajas reportadas en la Figura 13g, especialmente para la cuenca de Madrid. Bajo estas condiciones (COV-limitadas), una reducción en las emisiones de NO_x podría causar un aumento en el O_3 (Monks et al., 2015). En este contexto, la marcada disminución de NO_x observada sobre Madrid, como se observa con los datos de OMI y relacionada principalmente con el transporte por carretera, podría parcialmente explicar las tendencias crecientes de O_3 generalizadas en esta área durante 2008–2019. Además, como Saiz-Lopez et al. (2017) también propuso para la misma área durante 2007–2014, es probable que una parte de las tendencias crecientes observadas, especialmente en el caso de métricas moderadas de O_3 como O_3YR o $SOMO35$ (Lefohn et al., 2017; Fleming et al., 2018), se deba a una reducción del efecto de titración del NO (Sicard et al., 2013, 2016; Simon et al., 2015). Esto se respalda por el hecho de que estas tendencias de O_3 se detectaron en estaciones urbanas y/o de tráfico, que también registraron importantes disminuciones de NO .

Por otro lado, está demostrado que aumentos en las emisiones de COVs en condiciones COV-limitadas causan aumentos de O_3 (Jacob et al., 1995; Sillman, 1999; Sillman y He, 2002; Sillman et al., 2003). En este sentido, el claro aumento de las emisiones industriales de COVs desde 2013, con este sector siendo el mayor contribuyente a las emisiones de COVs en España (Figura 14) y siendo el principal responsable de la mayor parte de las emisiones de COVs en Madrid (Figura S3.1b), junto con aumentos significativos en las emisiones de otros sectores, puede haber también contribuido a la tendencia general creciente de los niveles de O_3 en la cuenca de Madrid.

Finalmente, es interesante mencionar el caso de dos estaciones ubicadas en Castilla la Mancha, a 40 km al noreste del centro de Madrid, probablemente en un área donde predominan las condiciones NO_x -limitadas. Estas estaciones, que están fuertemente influenciadas por las emisiones del área urbana y que normalmente registran muy altos niveles de O_3 , registraron disminuciones de O_3 , en contraste a las tendencias generalizadas crecientes en zonas más cercanas al área urbana. Esta situación ilustra como una disminución en las emisiones de NO_x puede influir en las tendencias de O_3 dependiendo de diferentes regímenes de formación de O_3 .

5.2 Ausencia de tendencias de ozono en el norte de Barcelona

La Plana de Vic (ubicada unos 60 km a sotavento de Barcelona) (Figura 1a) es un importante *hotspot* de O_3 en España, en parte debido a las altas emisiones de precursores transportadas desde el área metropolitana de Barcelona (Diéguez et al., 2009a; Querol et al., 2016, 2017). Esta región se ve además afectada por las recirculaciones a gran escala del Mediterráneo occidental (consulte Querol et al., 2016 y las referencias incluidas). Su proximidad al mar causa un adelgazamiento de la capa límite en comparación con las zonas interiores, como la región de Madrid (Figura S2.1j), lo que implica que Barcelona probablemente se vea menos afectada por masas de aire de la troposfera libre.

Los resultados no muestran tendencias estadísticamente significativas de O_3 en este *hotspot*, por lo que la intensa reducción de las emisiones de NO_x observadas en el área de Barcelona, tanto en columna troposférica (Figura 13c) como en superficie (Figura 12), probablemente tuvo un impacto limitado o nulo en los niveles de O_3 . La disminución de NO_2 troposférico en el área de Barcelona fue menos intensa que en Madrid, probablemente porque las emisiones de NO_x de sectores distintos al transporte por carretera (industria, puerto, energía, entre otros), que contribuyen más a la proporción de NO_x en Barcelona que en Madrid (Guevara et al., 2014; Soret et al., 2014), disminuyeron menos que las del transporte por carretera, o incluso aumentaron (Figura 14c).

La ausencia de variaciones meteorológicas significativas también contribuyó probablemente a la ausencia de variaciones en los niveles de O_3 en esta área, a diferencia de las regiones centrales, como la cuenca de Madrid. Sin embargo, algunas estaciones rurales de fondo no ubicadas en el la Plana de Vic, pero también afectadas por el penacho de contaminación del área de Barcelona, registraron ligeras tendencias decrecientes para las métricas de O_3 altas y máximas (P93.2 y 4MDA8), en consonancia con los hallazgos de Lefohn et al. (2018) y Yan et al. (2019), quienes indicaron que en la mayoría de las estaciones en Europa, el O_3 en el extremo superior de la distribución disminuyó debido a medidas efectivas de reducción de NO_x .

Según los resultados, en la ciudad de Barcelona, sólo algunas estaciones de tráfico urbano registraron tendencias crecientes de O_3 para algunas métricas, lo que apunta al efecto de una menor titración por NO (Simon et al., 2015; Sicard et al., 2013, 2016). Esto se respalda con las marcadas disminuciones de NO registradas durante ese período en estas mismas estaciones (Figura 12).

5.3 Patrón de variación mixto de ozono en la Comunidad Valenciana

La fenomenología del O_3 en la Comunidad Valenciana (Figura 1a) se asemeja a la de Barcelona-Plana de Vic ya que también se encuentra en el Mediterráneo occidental y se ve afectada por recirculaciones a gran escala, donde los episodios de O_3 ocurren tierra adentro debido a las altas emisiones urbanas (Alicante y Valencia) y urbanas-industriales (Castellón), que son transportadas hacia el interior por circulaciones meso-meteorológicas (por ejemplo, Millán et al., 1997, 2000).

Según los resultados, la Comunidad Valenciana fue el *hotspot* de O_3 con el segundo mayor número de tendencias positivas después de Madrid. Las tendencias en las métricas basadas en concentraciones moderadas y de moderadas a altas fueron en su mayoría positivas y registradas en ubicaciones costeras y, en menor medida, en el interior. Además, algunas estaciones rurales y regionales registraron tendencias decrecientes para métricas de O_3 máximo en el noroeste.

Los niveles de NO_2 en columna troposférica disminuyeron solo en Valencia y Alicante (Figura 13c), donde el transporte por carretera prevalece como fuente principal de NO_x . Sin embargo, no se encontraron tendencias estadísticamente significativas para Castellón, donde las intensas emisiones industriales, principalmente provenientes del clúster cerámico, de una planta petroquímica y de una planta de energía (Minguillón et al., 2013), probablemente moderaron las reducciones de NO_x provenientes del transporte por carretera. Aunque no hay datos disponibles sobre el peso de cada sector de emisión en los diferentes precursores de O_3 en la Comunidad Valenciana, se conoce que los sectores económicos industrial y agrícola son (relativamente) más importantes allí que en Madrid (INE, 2022). Por lo tanto, se podría esperar que el peso relativo de las emisiones de estos (y otros) sectores fuera mayor en la Comunidad Valenciana (con respecto a Madrid), y las emisiones de estos sectores mostraron disminuciones menores, estabilidad o incluso aumentos en el período estudiado (Figura 14c, d y e).

El variado patrón de tendencias de emisiones hace que resulte complejo explicar las tendencias de O_3 en la Comunidad Valenciana. La ausencia de variaciones evidentes en los parámetros meteorológicos puede indicar que las tendencias crecientes dominantes de O_3 en la región (que ocurren principalmente en las ciudades costeras) se deban probablemente a la disminución de las emisiones de NO_x en un régimen COV-limitado y/o un menor efecto de titración de NO (Simon et al., 2015; Sicard et al., 2013, 2016). Sin embargo, las tendencias decrecientes de O_3 observadas en métricas extremas (4MDA8) en estaciones de fondo regional ubicadas al norte de la Comunidad Valenciana (probablemente en régimen NO_x -limitado) podrían atribuirse a la reducción significativa de las emisiones de NO_x cercanas (observadas en la columna troposférica) (Figuras 13c y S1.2b). Esta disminución en las emisiones de NO_x , es probablemente debida a la reducción gradual de las actividades de una de las plantas de energía de carbón más

importantes de España (1050 MW), que anteriormente ejercía un impacto notable en la calidad del aire de esta región. La actividad de la planta comenzó a disminuir en 2010 y finalmente cesó en 2020.

5.4 Ausencia de tendencias de ozono en Puertollano

En la cuenca cerrada de Puertollano, la coexistencia de grandes fuentes de emisión industriales con características orográficas específicas y condiciones atmosféricas concretas, como la ocurrencia habitual de fuertes inversiones térmicas y estancamientos, dan como resultado que este lugar tenga una de las peores características de dispersión del interior de España (Diéguez et al., 2009a, b, 2014). La gran planta industrial y petroquímica de Puertollano es la principal fuente de emisiones de NO_x y COVs en la región (Querol et al., 2016 y referencias). Además, las concentraciones de hidrocarburos allí han resultado ser más altas que en otras instalaciones industriales de gran tamaño (Diéguez et al., 2009b), por lo que el régimen de formación de O₃ podría tender a ser NO_x-limitado.

Los resultados muestran que los episodios de O₃ en esta cuenca cerrada se caracterizan por su naturaleza aguda, donde se registran habitualmente superaciones de los umbrales horarios de información (IT90), pero sólo en dos estaciones situadas muy cerca. Sin embargo, al considerar métricas de O₃ que indican la presencia de contaminación crónica, las estaciones en Puertollano tienden a registrar valores más bajos que otras estaciones en zonas cercanas.

Las observaciones por satélite han mostrado una ligera disminución de los niveles de NO₂ en Puertollano (Figura 13c), posiblemente debido a una reducción de las emisiones industriales de NO_x. Sin embargo, a diferencia de otras ciudades que experimentaron una reducción significativa de NO_x en superficie debido a la disminución del tráfico por carretera, Puertollano no mostró ninguna disminución (Figura 12). Esta diferencia puede haber causado la ausencia de tendencias positivas en las métricas moderadas de O₃ en Puertollano, que sí se observaron en la mayoría de las ciudades, y que probablemente se debieron al efecto de la reducción del efecto de titración. Según los inventarios, las emisiones de COVs del sector industrial no mostraron una tendencia clara durante todo el período (Figura 14d), pero aumentaron claramente desde 2013–2014, probablemente debido al efecto rebote después de la crisis financiera de 2008 (Pacca et al., 2020). Estos cambios en las emisiones de COVs pueden haber tenido un efecto limitado en los niveles de O₃ en condiciones NO_x-limitadas (Sillman, 1999; Sillman y He, 2002; Sillman et al., 2003).

Los cambios de temperatura propicios para la producción de O₃, junto con otros cambios meteorológicos no estadísticamente significativos observados en Puertollano en el período estudiado, son similares a los observados en la región de Madrid (Figuras 15c y S2.1). Sin embargo, parece que la temperatura y otros parámetros meteorológicos pueden tener una influencia comparativamente menor en los niveles de O₃ en la cuenca de Puertollano, con respecto a otros *hotspots* de O₃, ya que los episodios de O₃ en la zona ocurren durante todo el año, incluido el invierno, en lugar de limitarse a la temporada típica de O₃ (Diéguez et al., 2009b).

5.5 Descenso de los niveles de ozono en Sevilla y ausencia de tendencias en la cuenca del Guadalquivir

El área urbana de Sevilla, ubicada en la cuenca del Guadalquivir y a sotavento de la importante área petroquímica de Huelva (Figura 1a), experimenta con frecuencia episodios agudos de O_3 (Diéguez et al., 2009a; Querol et al., 2016). Los resultados mencionados más arriba muestran superación de umbrales legales horarios (como el IT90) de forma ocasional. Sin embargo, en las zonas interiores de la cuenca del Guadalquivir, ubicadas a sotavento de Sevilla y Huelva, la contaminación de O_3 muestra un carácter crónico, donde, en lugar de superarse umbrales horarios de alta concentración, se superan umbrales basados en concentraciones MDA8 de forma sostenida durante varios días en verano.

Ninguna estación en esta cuenca registró tendencias de O_3 , excepto las estaciones de la ciudad de Sevilla, que mostraron tendencias claras y generalizadas decrecientes para la mayoría de las métricas de O_3 . Este comportamiento no observado en ninguna otra área urbana española podría atribuirse a que esta es la única gran ciudad con un régimen de formación tendiendo a ser más NO_x -limitado que otras áreas urbanas. Esta condición podría deberse a la presencia de concentraciones relativamente altas de NO_x urbanas que interactúan con altas concentraciones de ACOVs emitidas desde la gran área petroquímica industrial de Huelva (Diéguez et al., 2009a), ubicada a barlovento (aunque no se detectaron *hotspots* de HCHO en la Figura 13d). Por lo tanto, los cambios en las emisiones en Sevilla (disminución de NO_x , según lo observado por el OMI) (Figura 13c) y/o Huelva (que no se observaron en este estudio) podrían haber influido en la disminución general del O_3 en esta ciudad, ya que, como se comenta más arriba, un descenso de NO_x en régimen NO_x -limitado puede conllevar un descenso de los niveles de O_3 .

Es importante destacar que solo las métricas situadas en la parte media-baja de la distribución de O_3 (en este caso, el O_3 promedio anual) aumentaron en esta ciudad, lo que respalda la posibilidad de que el efecto de titración reducida de NO (Simon et al., 2015; Sicard et al., 2013, 2016) sea la causa principal, de manera similar a la mayoría de las ciudades estudiadas aquí, como apunta la disminución de las concentraciones de NO en superficie (Figura 12c).

Las temperaturas más altas registradas durante la temporada de O_3 en el país se observaron a lo largo de la cuenca del Guadalquivir (Figura 15a), lo que probablemente causa intensas emisiones de BCOVs desde las grandes áreas forestales y plantadas de la región. Sin embargo, no se encontraron tendencias significativas en la temperatura ni en otros parámetros meteorológicos evaluados en el análisis. Por otro lado, los inventarios nacionales mostraron un aumento en los ACOVs agrícolas, lo que probablemente tuvo relevancia en Andalucía (y, por lo tanto, en la cuenca del Guadalquivir, donde se encuentran la mayoría de los cultivos, como se muestra en la Figura S1.1), ya que este sector desempeña un papel importante en la economía local (INE, 2022). Aunque se observaron aumentos en HCHO en la cuenca del Guadalquivir, lo que sería consistente con el aumento de los ACOVs del sector agrícola, estos no son claramente distinguibles, probablemente debido a la baja relación señal-ruido mencionada anteriormente. Sin embargo, cabe destacar que, en entornos NO_x -limitados, probablemente la mayor parte de la cuenca del Guadalquivir (también sugerido por la relación HCHO/ NO_2) y también posiblemente Sevilla (Diéguez et al., 2009a), un aumento en las emisiones de COVs tiene un

efecto limitado en el O_3 (Sillman, 1999; Sillman y He, 2002; Sillman et al., 2003), aunque contribuye a mantener el área en un régimen NO_x -limitado.

5.6 Otras consideraciones

Otras consideraciones deberían tenerse en cuenta al interpretar las tendencias de O_3 observadas:

- Las concentraciones de CH_4 han aumentado a nivel global en la última década (Saunio et al., 2020), lo que ha causado un aumento en el O_3 de fondo (Archibald et al., 2020). Esto puede haber contrarrestado, hasta cierto punto, la disminución de las emisiones europeas de precursores de O_3 (EEA, 2020), lo cual implica que las fuentes no europeas de CH_4 (y otros precursores de O_3) pueden desempeñar un papel relevante en los niveles de O_3 en superficie en Europa. Sin embargo, su influencia tiende a ser más pronunciada en las medias anuales de O_3 en comparación con otras métricas como por ejemplo SOMO35, que depende principalmente de concentraciones medias-altas de O_3 en verano y está más influenciada por las emisiones de precursores europeos (Jonson et al., 2018; Turnock et al., 2018; EEA, 2020). A nivel local/regional, también es necesario tener en cuenta las emisiones de CH_4 porque se considera que su contribución a la formación regional de O_3 es actualmente mayor de lo que se consideraba previamente (Van Dingenen et al., 2018; IPCC, 2021), aunque en la atmósfera urbana su contribución puede ser relativamente pequeña, donde los compuestos orgánicos reactivos y el CO dominan la producción de O_3 (Archibald et al., 2020). A pesar de la falta de datos sobre las ponderaciones de las emisiones de CH_4 por región en España, es posible que hayan tenido influencia en las tendencias de O_3 . Por ejemplo, durante este período, las emisiones nacionales de agricultura y gestión de residuos (una orden de magnitud mayor que los otros sectores de emisiones de CH_4 considerados) aumentaron a partir de 2013 o disminuyeron ligeramente (Figura 14f). Además, se han detectado recientemente emisiones muy altas de CH_4 provenientes de vertederos de Madrid (ESA, 2021; Tu et al., 2022) que probablemente se han subestimado en los inventarios, y estas podrían haber tenido una influencia positiva en los niveles de O_3 en Madrid y sus alrededores, al igual que en otras áreas durante el período.
- Es posible que otras emisiones relevantes para el O_3 , como las de quema de biomasa del sector agrícola (por ejemplo, in 't Veld et al., 2021) o para generación de energía, se subestimen o no hayan sido consideradas en los inventarios utilizados. También es necesario considerar las emisiones del sector marítimo, ya que pueden tener gran influencia en los niveles de O_3 en regiones costeras de España y en unos pocos centenares de km al interior (Jonson et al., 2020; Nunes et al., 2020; Petetin et al., 2023). Por ejemplo, las emisiones en las áreas situadas entre la España continental y las Islas Baleares, probablemente relevantes para el O_3 en Cataluña y la Comunidad Valenciana, podrían haber aumentado debido al fuerte aumento del tráfico portuario (y otras métricas relacionadas) durante el período de estudio (Figura S3.3). Sin embargo, las columnas troposféricas de NO_2 no mostraron un patrón claro, con aumentos observados en el área alrededor de las Islas Baleares, pero disminuciones a lo largo de la costa catalana (Figura 13).

- Es importante considerar que otros factores que operan en diferentes escalas espaciales y temporales que los analizados en este estudio pueden también haber contribuido a las tendencias observadas en el O₃. Estos factores, entre otros, incluyen: (i) el transporte a larga distancia de O₃ y sus precursores, aunque las dos estaciones que mejor representan el comportamiento regional de O₃ en España (ubicadas en la costa atlántica occidental y en las Islas Baleares) (Diéguez et al., 2009a) no capturaron ninguna tendencia de O₃ durante el período; (ii) el intercambio de O₃ entre la estratosfera y la troposfera; y (iii) la variabilidad climática a altas y bajas frecuencias. Por ejemplo, fenómenos climáticos como El Niño-Oscilación del Sur (ENSO) o la Oscilación del Atlántico Norte (NAO), así como el calentamiento global, pueden modular la abundancia de O₃ en la troposfera. Estos factores están interconectados entre sí y con los otros factores considerados en este estudio. Para comprender en más profundidad su impacto en las tendencias de O₃ en la superficie, es necesario el uso de herramientas de modelización complejas.

6. Evolución de las concentraciones de ozono en pandemia y post-pandemia

6.1 Ozono en 2020, año de inicio de la pandemia en España

Este informe se centra en el periodo previo a 2020. En 2020 y parte de 2021 la pandemia de COVID-19 llevó a la implementación de confinamientos globales con el objetivo de frenar su propagación. Estas medidas, aplicadas en diferentes momentos e intensidades en función de la evolución de la crisis sanitaria, alteraron de manera significativa los patrones de movilidad y consumo, lo que resultó en cambios considerables en las emisiones de contaminantes atmosféricos (Le Quéré et al., 2020; Guevara et al., 2022), y, como consecuencia, en la calidad del aire a nivel mundial (por ejemplo, Bauwens et al., 2020; Venter et al., 2020; Shi et al., 2021; Sokhi et al., 2021). Este fenómeno representó un experimento natural de gran escala y una oportunidad única para mejorar el conocimiento del impacto de las emisiones antropogénicas a la atmósfera (Forster et al., 2020; Kroll et al., 2020).

En la investigación presentada en el INFORME A1.2, cuyos resultados se publicaron posteriormente en un artículo científico (Querol et al., 2021), se abordan las repercusiones en la calidad del aire derivadas de las alteraciones en los patrones de emisión de contaminantes atmosféricos ocurridas en once áreas urbanas españolas y en las zonas rurales adyacentes, afectadas por sus emisiones (en adelante, "áreas receptoras") durante 2020. Estas áreas representan de manera amplia el territorio nacional, ya que abarcan zonas de todas las regiones definidas en la regionalización presentada anteriormente.

Es ampliamente reconocido que la meteorología juega un papel clave en la calidad del aire, ya que modula la interacción entre las emisiones y la concentración de contaminantes atmosféricos (Seinfeld y Pandis, 2016). Por tanto, es difícil atribuir cambios en la calidad del aire a variaciones en las emisiones sin tener en cuenta o minimizar la influencia de la meteorología. Para abordar este desafío, se pueden aplicar técnicas como la "normalización meteorológica". Esta técnica, empleada en Querol et al. (2021), se basa en modelos de predicción *random forest*, utilizando aprendizaje automático o *machine learning* (por ejemplo, Grange et al., 2018; Grange y Carslaw, 2019; Petetin et al., 2020). Estos modelos pueden ser entrenados con datos históricos de múltiples parámetros y son capaces de aprender sus relaciones como, por ejemplo, entre la

concentración de contaminantes en superficie y las variables meteorológicas. En esta investigación, se usa un modelo desarrollado por BSC-CNS entrenado con datos de 2017 a 2019 (es decir, en pre-pandemia). Este modelo predice las concentraciones de contaminantes que se habrían observado en 2020 en las condiciones meteorológicas de ese año, pero en un escenario de emisiones BAU, es decir, sin las alteraciones en las emisiones debidas a la pandemia. La diferencia entre las concentraciones predichas y los valores observados, permite atribuir los cambios en la calidad del aire a las alteraciones en las emisiones.

En Querol et al. (2021) se analizan diversos contaminantes, pero en este apartado se presentan únicamente los resultados relacionados con O_3 y NO_x . La investigación compara los niveles de contaminación en 2020 con los datos históricos (2015–2019), (i) tanto para las concentraciones observadas, con el fin de analizar los cambios en las superaciones de los límites legales, como (ii) para las concentraciones normalizadas meteorológicamente, con el objetivo de atribuir los cambios observados a las variaciones en las emisiones con mayor certeza. Es importante señalar que la utilidad de la normalización meteorológica es más limitada para contaminantes secundarios como el O_3 , debido a la compleja interacción entre meteorología, emisiones y transformaciones químicas (Porter y Heald, 2019), lo cual requiere herramientas más avanzadas.

Los resultados indican que, durante las primeras fases del confinamiento, desde mediados de marzo hasta finales de mayo de 2020, las concentraciones de NO_2 en las áreas urbanas estudiadas fueron un 40–70% menores que las del periodo medio equivalente entre 2015 y 2019. Estos valores son consistentes con otros estudios como los de Baldasano (2020) y Sokhi et al. (2021), y no muestran un patrón espacial claro. Tras aplicar la normalización meteorológica, las reducciones observadas fueron algo menores (35%–60%), en línea con los resultados de otros estudios que utilizaron técnicas similares (Petetin et al., 2020; Grange et al., 2021). Esto sugiere que las condiciones meteorológicas influyeron reduciendo las concentraciones de manera más pronunciada que lo que se habría esperado en circunstancias normales. Estas marcadas disminuciones de NO_2 se atribuyen principalmente a la disminución del tráfico urbano (hasta un 80% durante el confinamiento total), y, en menor medida, a otros cambios en actividades. Este hallazgo coincide con lo señalado más adelante por Guevara et al. (2022), quienes destacaron que las principales reducciones de emisiones de NO_x en Europa (y España) provinieron del sector del transporte por carretera.

Durante las fases de relajación de las restricciones en 2020 (junio y julio), el tráfico urbano se mantuvo un 15–25% por debajo de los niveles previos a la pandemia, lo que resultó en menores emisiones tanto de este sector como de otros (aéreo y marítimo), ver Figuras S3.2 y S3.3. Por ejemplo, los cruceros se redujeron prácticamente al 100% durante todo 2020. Esto probablemente contribuyó a la disminución observada en los niveles de NO_2 , los cuales fueron un 15–43% inferiores, y un 10%–30% menores en valores normalizados meteorológicamente durante estas fases. Estas reducciones no mostraron patrones espaciales claros. En cuanto a NO , los descensos en sus concentraciones (no detallados en esta sección) fueron generalmente más acentuados que en NO_2 , lo que probablemente se debe a que las emisiones primarias de NO_x derivadas del tráfico (principalmente motores diésel) están dominadas por NO y no por NO_2 (Carslaw et al., 2016).

Respecto al O_3 , los resultados para las áreas urbanas muestran que durante las fases más estrictas del confinamiento (marzo–abril), meses en los cuales los niveles de O_3 en España suelen ser moderados, las concentraciones MDA8 disminuyeron un 7–17% en la mayoría de las ciudades, mientras que las demás variaciones fueron mínimas (-3% a +2%). Tras la normalización meteorológica, las reducciones en los niveles de O_3 mostraron una distribución espacial similar (no detallada aquí), pero en menos ciudades y con menor intensidad (-4% a -13%), con el resto de variaciones situadas entre -2% y +10%. Ordóñez et al. (2020), usando también técnicas de normalización meteorológica para promedios MDA8, observaron una tendencia similar en la península ibérica, con descensos notables en las observaciones y atenuación de estas caídas tras la normalización. No obstante, en el resto de Europa, los niveles de O_3 tendieron a aumentar respecto al periodo de referencia, lo que se atribuyó principalmente a factores meteorológicos (Ordóñez et al., 2020; Deroubaix et al., 2021).

Por otro lado, Sicard et al. (2020b) y Grange et al. (2021), entre otros, también aplicaron técnicas de normalización meteorológica, pero detectaron aumentos generalizados en los niveles de O_3 en ciudades europeas durante el confinamiento estricto, incluidas algunas españolas. Atribuyeron estos incrementos a una menor titración de O_3 debido a la reducción de NO_x . Estos resultados no coinciden con los encontrados en Querol et al. (2021), lo que probablemente se debe a las diferencias en la agregación diaria de concentraciones utilizada en los estudios. Mientras que estos estudios analizaron promedios diarios de concentración de O_3 , en la Querol et al. (2021), se emplearon concentraciones MDA8. Los promedios diarios incluyen periodos nocturnos, donde los procesos de titración y ozonólisis son más intensos (Monks et al., 2015), mientras que al utilizar concentraciones MDA8, que corresponden al día, este efecto probablemente se ve diluido.

Finalmente, Guevara et al. (2022) observaron que, durante las fases de confinamiento, la reducción de las emisiones urbanas de NO_x fue considerablemente mayor que la de los COVs. Este fenómeno fue especialmente evidente en España (-16% y -3%, respectivamente). En su estudio, asociaron el aumento observado en los niveles de O_3 en entornos urbanos europeos con la drástica disminución de NO_x en áreas donde la producción de O_3 está generalmente limitada por los COVs. Este hallazgo parece coincidir con lo señalado más arriba, en el área de Madrid, donde el aumento generalizado de O_3 observado entre 2008 y 2019 se atribuyó parcialmente a las reducciones de las emisiones de NO_x asociadas al tráfico urbano, y a las menores (e incluso aumentos) emisiones de algunos COVs.

En España, los máximos niveles de O_3 se alcanzan habitualmente en verano (Querol et al., 2016), por lo que el análisis del efecto de los cambios en las emisiones es más relevante en esta temporada. Como se mencionó, en el verano de 2020 los confinamientos fueron temporalmente desactivados, pero las emisiones de precursores continuaron siendo inferiores a las condiciones BAU. Los resultados de Querol et al. (2021) muestran que los niveles de O_3 en este periodo disminuyeron un 4–18% en las ciudades de las regiones central y oriental del país –exceptuando un aumento en una ciudad del Cantábrico–, en comparación con los promedios de 2015–2019, mientras que en las ciudades de las regiones occidentales los cambios fueron mínimos. Los datos ajustados por meteorología mostraron reducciones menores (4–10%) en cinco ciudades principales, sin un patrón espacial claro, cambios menores en otras áreas y un notable aumento en la ciudad del norte mencionada. En algunos casos, se observaron variaciones opuestas dentro

de una misma zona urbana, lo que se atribuyó a la presencia de diferentes regímenes de formación de O_3 (más o menos limitados por COVs o NO_x), o a variaciones en el balance entre titración/ozonólisis y la disminución de la formación de O_3 (Monks et al., 2015).

En la mayoría de las áreas receptoras, los niveles de O_3 también disminuyeron de manera generalizada (5–19%, además de un 40% a sotavento de una ciudad del litoral Mediterráneo). Tras la normalización, como en el caso de NO_2 , las disminuciones de O_3 fueron suavizadas (1%–14%, y 30% a sotavento de la misma ciudad del litoral), lo que indica que **las condiciones meteorológicas no favorecieron la formación y acumulación de O_3** . Además, las reducciones más significativas se observaron en la mitad oriental del país. Los descensos de O_3 en las áreas receptoras rurales, usualmente en condiciones NO_x -limitadas (Sicard et al., 2013), se explican por las reducciones considerables de los niveles de NO_x en las ciudades (áreas emisoras) cercanas. Además, estas áreas son habitualmente impactadas por altas concentraciones de COVs biogénicos (Seco et al., 2011; Gómez et al., 2020), cuyas emisiones, es esperable, no experimentaron cambios significativos durante la pandemia.

Finalmente, es importante destacar que, a pesar de las disminuciones en los niveles de O_3 en muchas de las zonas estudiadas, las concentraciones continuaron superando los valores guía de la OMS ($100 \mu g \cdot m^{-3}$), incluso durante el confinamiento estricto, en meses fuera de la temporada de O_3 .

6.2 Extensión de la investigación 2020–2023

Desde marzo de 2020 hasta julio de 2023, momento en que se dio por terminada la crisis sanitaria, España experimentó siete periodos epidémicos, clasificados en función de la evolución de las tasas de incidencia en la población (ISCIII, 2023). La investigación de Querol et al. (2021) se centra exclusivamente en el año 2020, pero, considerando que la crisis sanitaria y sus repercusiones sobre las emisiones de contaminantes atmosféricos se extendieron más allá de 2020, esta sección amplía el marco temporal del análisis hasta 2023. La evaluación es de tipo observacional y se centra en las superaciones de umbrales legales, sin aplicar correcciones meteorológicas. Sin embargo, se incluye información relevante sobre emisiones, meteorología y otros factores asociados.

6.2.1 Variaciones observadas en los niveles de ozono

Como se indica en secciones anteriores, la simple agregación de datos de múltiples estaciones de calidad del aire podría no ser suficiente para detectar tendencias o patrones nacionales de O_3 , ya que puede introducir sesgos asociados con diversos factores (Colette et al., 2016; Chang et al., 2021; Lang et al., 2019). Estos factores incluyen aspectos relacionados con las estaciones, como su diversa representatividad o una distribución espacial desigual, que en España está notablemente influenciada por la ubicación de fuentes de emisión de contaminantes primarios (Diéguez et al., 2009, 2014). También es necesario tener en cuenta factores relacionados con las observaciones, como variaciones en la disponibilidad de datos, cambios de ubicación, alteraciones en su entorno o cese de su funcionamiento. Asimismo, es importante considerar las tendencias individuales observadas, que pueden diferir e incluso presentar comportamientos opuestos entre estaciones cercanas.

A pesar de estas limitaciones, tales agregaciones pueden ser útiles para identificar patrones generales y aportar información para diseñar análisis más detallados. En este contexto, la Figura 16a presenta la variación de las concentraciones de O_3 durante el periodo de pandemia, mostrando la evolución del contaminante a nivel nacional entre 2004 y 2023¹. Las líneas muestran los promedios mensuales de concentración MDA8 para todas las estaciones, agrupadas por tipo. Para facilitar el análisis, se han agrupado las estaciones en cuatro categorías, basadas en las fuentes predominantes de precursores de O_3 y los entornos a los que están expuestas. La clasificación incluye “ALL RUR” (todas las estaciones rurales: RBREM, RB y RI), y “U/S BACK”, “U/S IND” y “U/S TRAF”, que abarcan, respectivamente, estaciones urbanas y suburbanas de fondo (UB, SB), industriales (UI, SI) y de tráfico (UT, ST). Los puntos representan observaciones individuales de cada estación, ilustrando la dispersión de los datos, mientras que las líneas rectas reflejan ajustes de los promedios mensuales mediante modelos de regresión lineal simples.

Como se ha mencionado anteriormente, es esencial considerar los posibles sesgos que pueden introducirse al agrupar datos de diversas estaciones. Uno de estos sesgos puede deberse a la variabilidad en la cantidad de estaciones disponibles durante el periodo de estudio. En este contexto, la Figura 16b muestra la causa de este posible sesgo, destacando una considerable variación en la disponibilidad de estaciones, que en algunos momentos incluso se duplica. Aunque en esta sección no se aborda dicho sesgo, es relevante señalar que, en las tendencias indicadas en secciones anteriores se han implementado medidas para reducir su impacto. Además, es importante recordar que el análisis centrado en los valores promedio podría ocultar información significativa sobre los valores extremos en la distribución de concentraciones (Lefohn et al., 2017, 2018).

Aunque esta sección no se dedica al análisis de tendencias de O_3 , resulta interesante realizar evaluar cualitativamente la evolución de los niveles de O_3 . A simple vista (Figura 16a), se observa un aumento de O_3 en las estaciones de tráfico, tanto en invierno como, de forma más pronunciada, en la temporada de O_3 .

Este incremento, según lo expuesto en el estudio de tendencias de O_3 del periodo 2008–2019, puede estar vinculado a una menor titración y/o ozonólisis debido a la reducción en la emisión de compuestos que consumen O_3 , especialmente del tráfico rodado, en respuesta a normativas europeas de reducción de emisiones. Las regresiones de las estaciones industriales y de fondo urbano/suburbano también muestran incrementos, aunque en menor grado que las estaciones de tráfico, probablemente y en parte porque el efecto del menor consumo de O_3 es menos significativo debido a la menor influencia de las emisiones de tráfico.

¹ Periodo que abarca desde el primer año de comunicación oficial por parte de España de las mediciones de O_3 a la Comunidad Europea, hasta la actualidad. Se han utilizado datos de aquellas estaciones que, a lo largo del periodo disponen de un mínimo de cinco años con el 75% de las observaciones horarias válidas durante cada año, y han operado al menos durante un año después de 2019. Se han descartado dos estaciones gibraltareñas y una estación murciana por mostrar valores de medición que plantean dudas razonables sobre su precisión

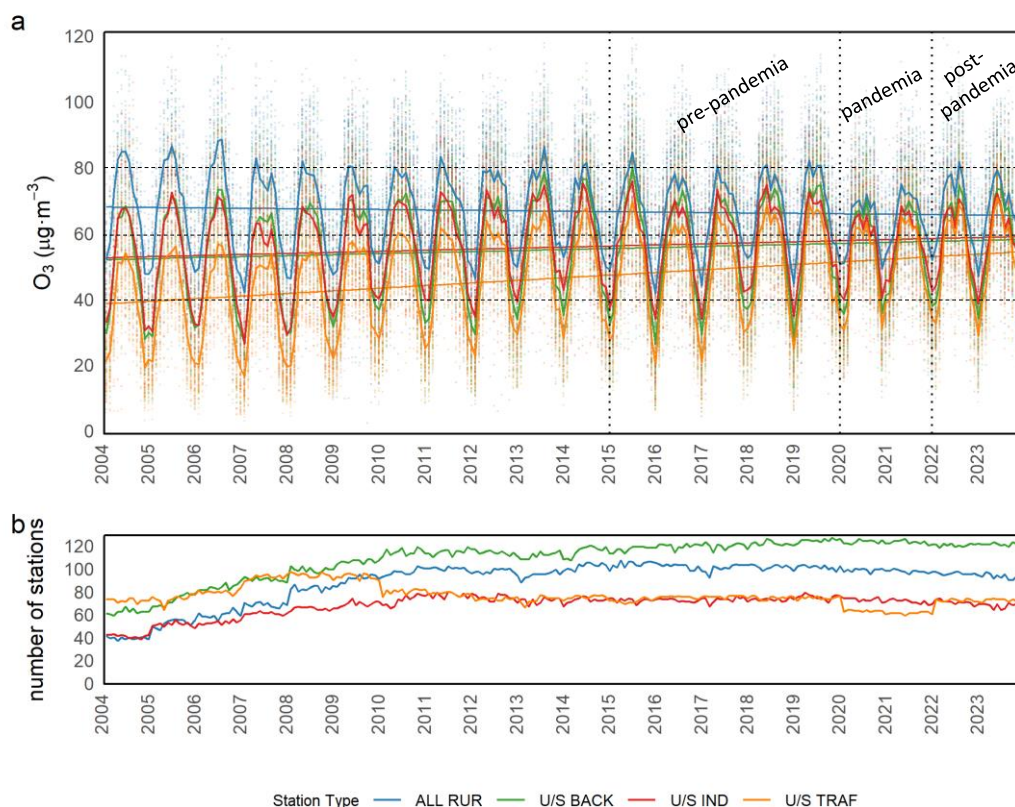


Figura 16. (a) Evolución temporal de los niveles de O_3 (calculados en base a los promedios mensuales de las concentraciones MDA8) en el periodo 2004–2023 en España. Las estaciones se han agregado en cuatro tipologías, ALL RUR: estaciones rurales de fondo, de fondo regional y rurales industriales, U/S BACK: estaciones urbanas y suburbanas de fondo, U/S IND: estaciones urbanas y suburbanas industriales, y U/S TRAF: estaciones urbanas y suburbanas de tráfico. Los puntos representan observaciones de estaciones individuales y las líneas rectas, ajustes por regresión lineal. (b) Evolución temporal del número de estaciones con datos de O_3 disponibles en España que siguen los criterios de disponibilidad descritos en la página anterior.

Por otro lado, aunque la línea de regresión de las estaciones rurales muestra una ligera reducción durante el periodo, esta disminución parece estar influenciada especialmente por una caída de los niveles de O_3 durante la temporada de O_3 . Este patrón de comportamiento diferencial entre distintos tipos de estaciones respalda la tendencia a la convergencia entre los niveles de contaminación por O_3 en zonas rurales y urbanas a largo plazo, como sugieren las tendencias calculadas para el periodo 2008–2019, y otros estudios en periodos similares (Paoletti et al., 2014; Simon et al., 2015; Yan et al., 2019).

La Figura 16a destaca una disminución significativa de los niveles de O_3 en 2020 –reflejada en los resultados de Querol et al (2021)–, y también en 2021, en comparación con el periodo de pre-pandemia (2015–2019). Este descenso es más evidente en los meses centrales del año (temporada de O_3) en todos los tipos de estaciones. Sin embargo, fuera de la temporada de O_3 , los niveles de O_3 fueron mayores en pandemia que en el periodo de pre-pandemia, reduciendo así la variabilidad intraanual del O_3 durante esos dos años. En los años posteriores o post-pandemia (2022–2023), se observa un aumento de los niveles de O_3 , alcanzando en algunos casos niveles comparables a los de pre-pandemia.

La Figura 17 explora en mayor detalle la comparación entre los periodos de pre-pandemia, pandemia y post-pandemia. Por un lado, la Figura 17a muestra diagramas de violín que

representan la distribución de concentraciones para cada periodo, clasificados por tipo de estación. A simple vista, se observa una disminución en los niveles de O_3 durante el periodo de pandemia, siendo más evidente en la parte superior de los diagramas, y en especial en los valores extremos superiores, que son considerablemente más bajos. En el periodo post-pandemia, los niveles de O_3 parecen aumentar en general respecto a la pandemia, aunque los valores atípicos más altos no alcanzan los valores del periodo pre-pandémico. Las concentraciones en el extremo inferior de la distribución, especialmente en las estaciones de tráfico, tienden a incrementarse de manera progresiva y cronológica a lo largo de los tres periodos considerados. Otros segmentos de la distribución muestran variaciones dependiendo del tipo de estación analizada.

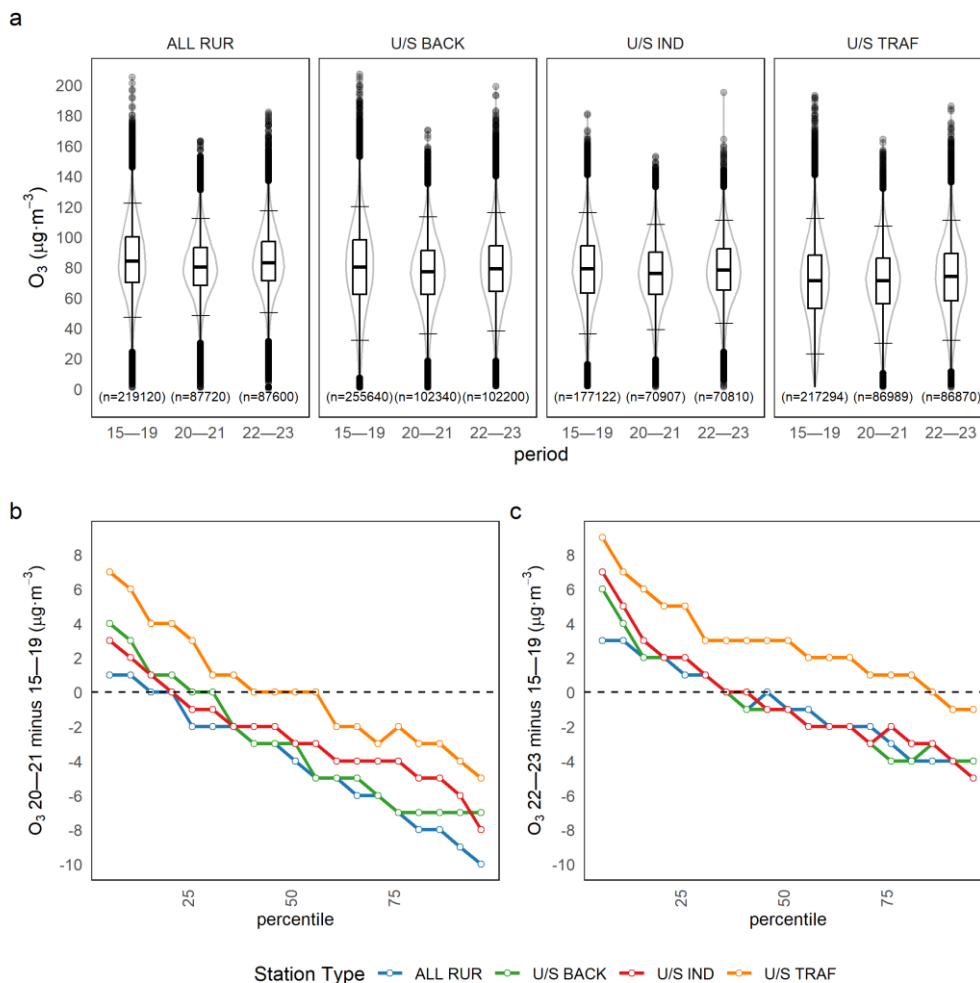


Figura 17. (a) Comparativa de los niveles de O_3 calculados a partir de las observaciones individuales MDA8 entre el periodo pre-pandémico (2015–2019), pandémico (2020–2021) y post-pandémico (2022–2023), por tipo de estación a nivel nacional, siendo ALL RUR: todo rurales, U/S BACK, IND y TRAF: estaciones urbanas y suburbanas de fondo, industriales y de tráfico, respectivamente. Se trata de diagramas de violín (combinación del diagrama de cajas y bigotes (boxplot) y un diagrama de densidad) las líneas horizontales marcan los percentiles 5 y 95; las cajas, el rango intercuartílico y la mediana; los bigotes, hasta 1,5 veces el rango intercuartílico; y los puntos negros son outliers. (b y c) Restas simples entre los valores MDA8 registrados en (b) pandemia con respecto pre-pandemia, y (c) post-pandemia con respecto pre-pandemia. Las diferencias se han calculado para cada percentil 5 (p5 hasta p95), para cuantificar las variaciones en prácticamente toda la distribución de concentraciones de O_3 . Valores positivos implican un aumento de las concentraciones de O_3 del periodo considerado respecto a pre-pandemia, y valores negativos, una disminución.

Para facilitar la interpretación de la Figura 17a, las subfiguras b y c cuantifican las diferencias observadas en los diagramas de violín. Estas cuantificaciones se obtienen calculando la diferencia de los valores MDA8 observados durante la pandemia (Figura 17b) y el periodo post-pandémico (Figura 17c) respecto al periodo pre-pandémico. En ambos subgráficos, los valores positivos representan un aumento en los niveles de O₃ en comparación con la pre-pandemia, mientras que los valores negativos señalan una disminución.

La Figura 17b muestra que en 2020–2021 se produjeron descensos generalizados en los niveles de O₃, tanto en la parte media, como la mediana (p50), en línea con los hallazgos de Querol et al. (2021) para 2020, como en el segmento superior de la distribución (percentiles altos), en casi todos los tipos de estaciones. Estas disminuciones fueron más notables en los percentiles altos (p>75). Las mayores disminuciones se detectaron en estaciones rurales, seguidas de estaciones de fondo urbano/suburbano, industriales y de tráfico, reflejando la disminución en la influencia de las emisiones cercanas.

Se destaca que, en el extremo inferior de la distribución (p<25) y en todos los tipos de estaciones, los niveles de O₃ durante la pandemia fueron más altos que en el periodo pre-pandémico. Este incremento es más evidente en estaciones con mayor influencia de emisiones locales, extendiéndose a una porción más amplia de la distribución de concentraciones, particularmente en estaciones de tráfico.

El patrón observado sugiere que la frecuencia e intensidad de episodios de O₃ tendieron a disminuir, al igual que, en menor medida, las concentraciones en la parte media de la distribución. En contraste, los niveles de O₃ en el extremo inferior de la distribución aumentaron, especialmente en estaciones de tráfico. Este comportamiento apunta a una menor producción de O₃, atribuible en parte a la reducción en la emisión de precursores, junto con una menor destrucción de O₃, debido a la reducción de compuestos consumidores de O₃. Todo ello se traduce en una menor variabilidad interanual durante la pandemia, como muestra la Figura 16a, y en el acortamiento de los diagramas de violín en la Figura 17a. Este comportamiento, donde se observa cierta convergencia de los valores de O₃ en áreas rurales y urbanas, es similar al patrón observado a largo plazo en los niveles de O₃ de la Figura 16a o en el estudio de tendencias presentado en secciones anteriores.

La Figura 17c, que compara los niveles de O₃ en el periodo post-pandemia con los del periodo pre-pandémico, muestra un comportamiento similar en estaciones con menor influencia de emisiones de tráfico, donde en la parte media de la distribución los valores de O₃ se mantuvieron cercanos a los del periodo pre-pandémico, con variaciones alrededor de la línea punteada horizontal. Sin embargo, el extremo inferior de la distribución presenta incrementos más acentuados y que abarcan un rango mayor que los observados durante la pandemia (Figura 17b). Por otro lado, en el segmento superior de la distribución, los niveles de O₃ muestran una disminución, aunque de menor magnitud que en la Figura 17b.

Este comportamiento sugiere que, aunque los niveles de O₃ aumentaron tras la pandemia, alcanzando valores promedio comparables a los de 2015–2019, los episodios en su conjunto fueron menos intensos o frecuentes que en el periodo pre-pandémico. Además, las

concentraciones en el extremo inferior de la distribución siguieron en aumento, posiblemente continuando la tendencia observada desde 2004 y atribuible a un menor consumo de O_3 . Esto se refleja en el comportamiento de las estaciones de tráfico, significativamente influenciadas por emisiones de compuestos consumidores de O_3 , que mostraron aumentos más importantes que los registrados durante la pandemia, afectando casi toda la distribución de concentraciones.

A nivel espacial, se detectaron variaciones distintivas. En cuanto a los promedios anuales de O_3 durante los tres periodos (Figura 18), la pandemia trajo descensos en dos tercios de las estaciones, especialmente en la franja este del Mediterráneo, mientras que un 24% registró aumentos leves, mayormente en centros urbanos. En post-pandemia, un 39% de las estaciones, principalmente en la Comunidad Valenciana, oeste gallego y Andalucía, experimentaron descensos respecto al periodo de pre-pandemia, mientras que un 46% presentó incrementos.

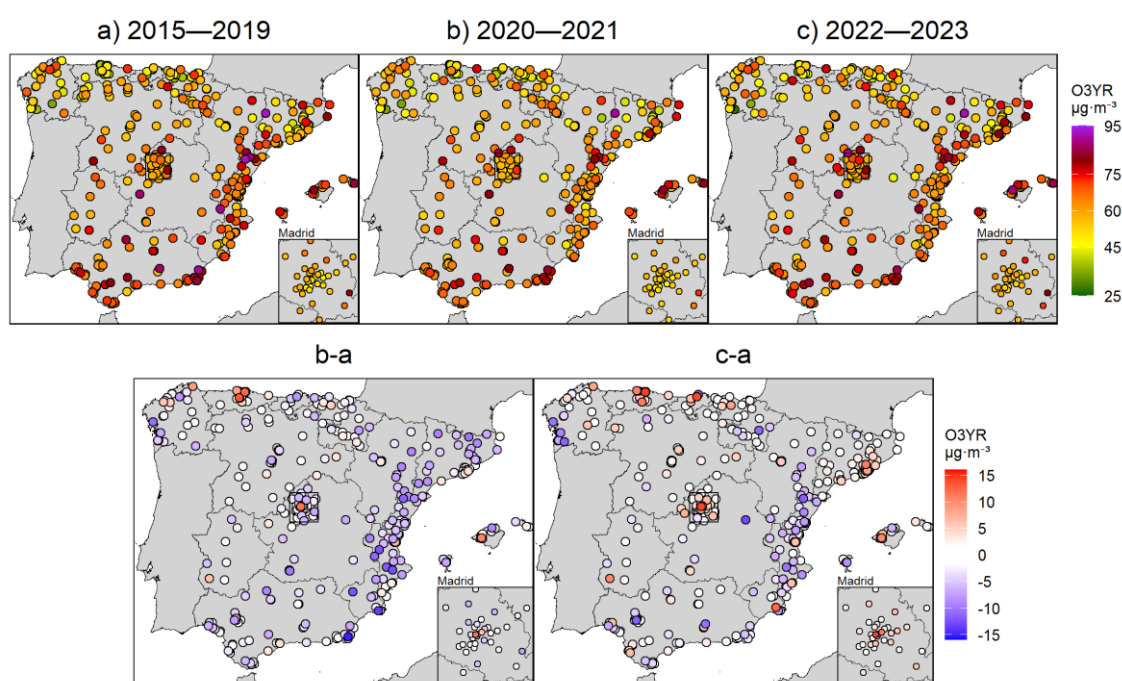


Figura 18. Variación espacial de la concentración de O_3 promedio anual (O_3YR) en (a) 2015–2019, (b) 2020–2021 y (c) 2022–2023. Las dos figuras inferiores muestran las diferencias (b)-(a) y (c)-(a). Por el tamaño de los mapas y la acumulación de estaciones en algunas ciudades, los puntos se superponen en múltiples casos. Por ello, en los mapas de la fila superior, donde hay acumulación de puntos (o estaciones), se han priorizado aquellos con mayores concentraciones de O_3 . En los mapas de la fila inferior se han priorizado los puntos que muestran mayores diferencias en valor absoluto, para dar énfasis a los cambios. Los puntos blancos, o “no variación” son aquellos que muestran variaciones en el rango $\pm 5\%$ de las variaciones máximas.

Respecto a los niveles de SOMO35 (Figura 19), antes de la pandemia, un 45% de las estaciones superaba el umbral crítico de $6000 \mu g \cdot m^{-3} \cdot día$ (Ellingsen et al., 2008). Durante la pandemia, el descenso generalizado en O_3 redujo este porcentaje al 22%. Estas disminuciones repartidas por todo el país, fueron más acusadas la zona oriental y en menor medida, en el área de Madrid. En esta métrica, sólo algunos centros urbanos como el de Valencia, Madrid o algunas ciudades del litoral Cantábrico registraron algunos aumentos, y el resto, variaciones nulas o descensos leves.

Durante el periodo post-pandémico, los niveles de SOMO35 mostraron un incremento en comparación con el periodo de pandemia, aunque en promedio no alcanzaron los valores

observados en pre-pandemia. A nivel nacional, se observaron aumentos en el 29% de las estaciones, especialmente en zonas como Madrid, la franja norte y otras áreas, mientras que el 57% de las estaciones registraron descensos (Figura 19 c-a), con reducciones particularmente marcadas en estaciones de la Comunidad Valenciana, Andalucía, el oeste gallego y en varias estaciones distribuidas por el país. Como resultado de estas variaciones, cerca de un tercio (35%) de las estaciones a nivel nacional superaron el umbral recomendado en el periodo post-pandémico.

En la Figura 20a se observa que el OLP de la directiva (o métrica EU60) fue superado hasta en aproximadamente 70 veces al año en estaciones de Madrid antes de la pandemia, y cerca de un 20% de las estaciones a nivel nacional superaban el VO equivalente². Durante la pandemia, en consonancia con las métricas previas, los niveles de EU60 presentaron un descenso considerable, y sólo un 5% de las estaciones superaron el VO equivalente.

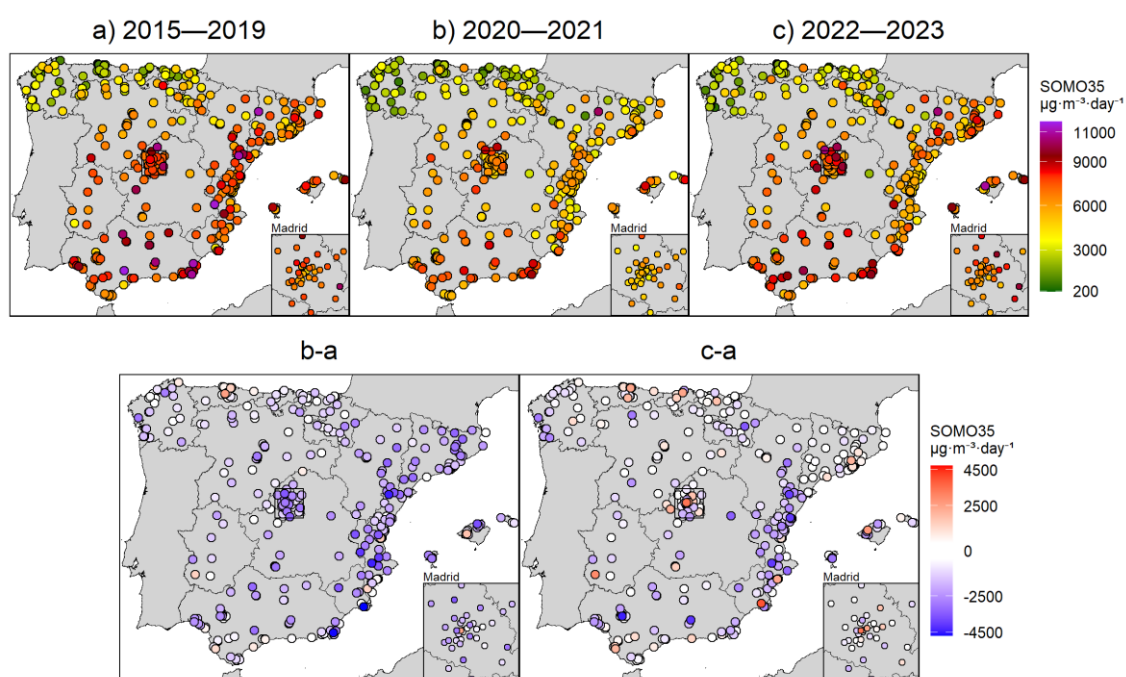


Figura 19. Variación espacial de los valores SOMO35 en (a) 2015–2019, (b) 2020–2021 y (c) 2022–2023. Las dos figuras inferiores muestran las diferencias (b)-(a) y (c)-(a). Resto del pie de figura, común al pie de la Figura 18.

² La directiva 2008/50/EC establece un máximo de 25 ocasiones de superación del umbral EU60 ($120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la MDA8) promediado en tres años. Aunque en este estudio se consideran promedios de cinco o dos años, y, por lo tanto, no representan una evaluación estricta en términos legales, sí que ofrecen una indicación cercana, por esto se establece como 'equivalente'.

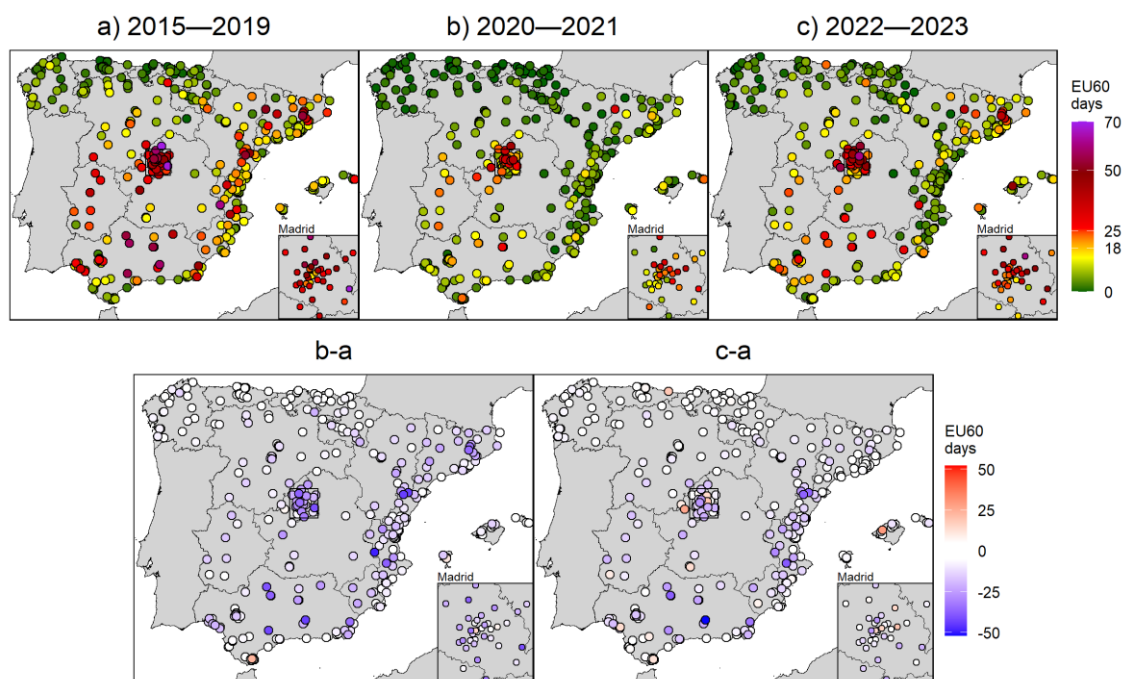


Figura 20. Variación espacial de los valores EU60 (o días de superación del objetivo a largo plazo de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para las MDA8) en (a) 2015–2019, (b) 2020–2021 y (c) 2022–2023. Más de 25 días de promedio en tres años de superación de este umbral, implican una superación del valor objetivo de la directiva 2008/50/EC, que se reduce a 18 ocasiones en la nueva propuesta de la Comisión Europea de 2022, todavía no implementada (EC, 2022). Resto del pie de figura, común al pie de la Figura 18.

Durante los dos años de pandemia, no se registraron superaciones del umbral normativo en la costa oriental de España (a excepción de las Islas Baleares en 2021), **un hecho sin precedentes** desde que se empezó a medir de forma continua este contaminante en 1994. Los descensos en los niveles de O_3 fueron moderados pero generalizados, alcanzando hasta el 72% de las estaciones, y se hicieron más pronunciados en los principales *hotspots* de esta métrica: Madrid, el interior del Guadalquivir, el norte de Barcelona y el interior de la Comunidad Valenciana (Figura 20b-a).

En el periodo post-pandémico, aunque los niveles de EU60 aumentaron respecto al periodo de pandemia, esta métrica mostró, en promedio, valores inferiores a los registrados en el periodo pre-pandémico, con un 49% de las estaciones mostrando descensos. Solo un 10% de las estaciones a nivel nacional superaron el VO equivalente (Figura 20c). Las mayores reducciones se detectaron en Andalucía, el interior de la Comunidad Valenciana y, en menor medida, en Madrid. No obstante, es importante resaltar que, como se observó en otras métricas, algunas estaciones en el centro urbano de Madrid registraron valores superiores a los de la pre-pandemia (Figura 20c-a).

Las Figuras 21 y 22 ilustran las variaciones espaciales de las métricas 4MDA8 e IT90 (o superaciones del umbral de Información de la directiva), respectivamente. Estas métricas, que representan los valores en el extremo superior de la distribución de concentraciones, mostraron incrementos notables en ciertas zonas durante el periodo post-pandémico, alcanzando niveles superiores a los de pre-pandemia.

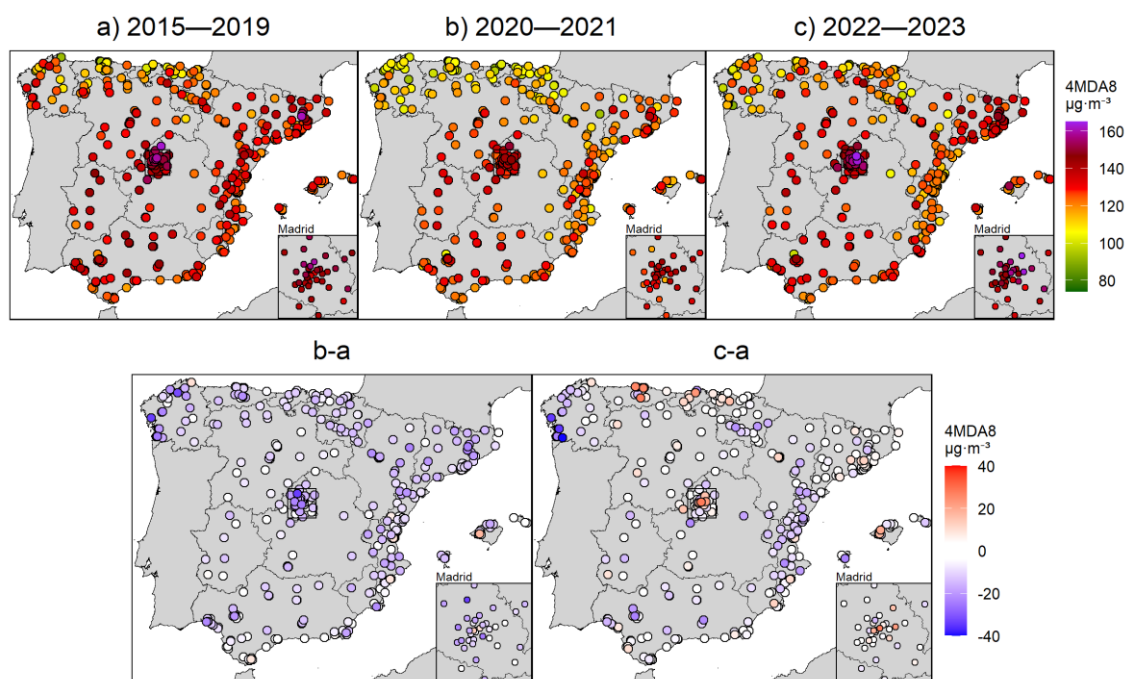


Figura 21. Variación espacial de los valores 4MDA8 (o cuarto día con mayor MDA8 del año) en (a) 2015–2019, (b) 2020–2021 y (c) 2022–2023. Resto del pie de figura, común al pie de la Figura 18.

En particular, se identificaron aumentos importantes en varias estaciones de la franja Cantábrica (Asturias, Cantabria y País Vasco) y en Madrid para la métrica 4MDA8 (Figura 21c-a).

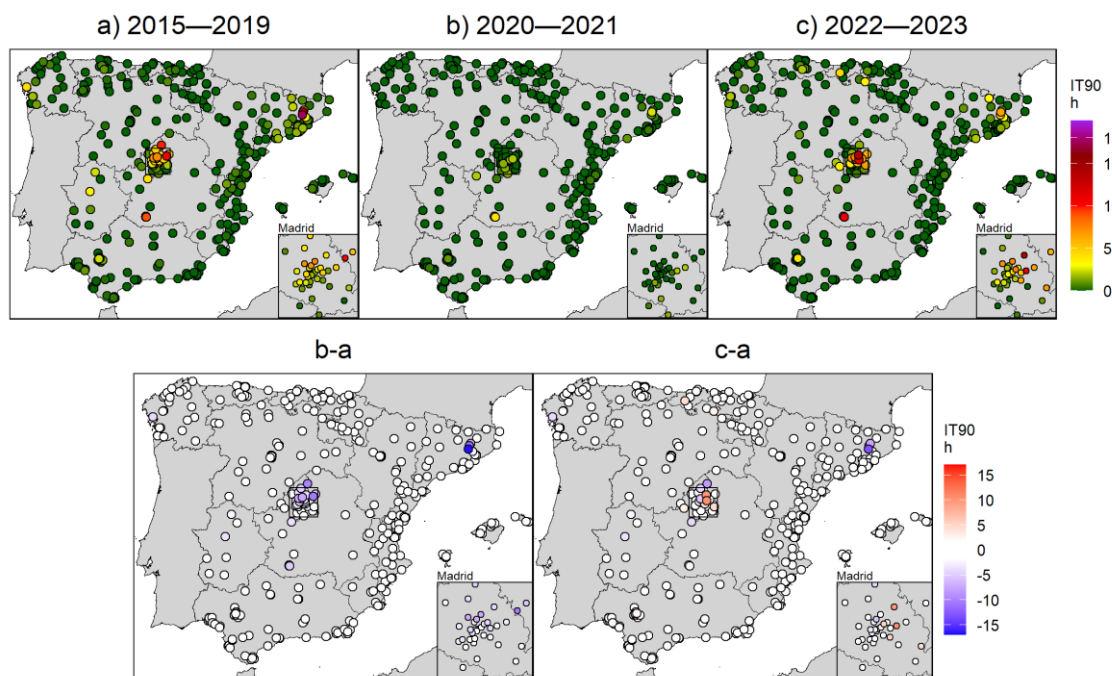


Figura 22. Variación espacial de los valores IT90 (o número de superaciones del umbral horario de información de la directiva de $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Resto del pie de figura, común al pie de la Figura 18.

Además, dos estaciones en Madrid registraron incrementos significativos en la métrica IT90, mientras que los hotspots tradicionales de esta métrica presentaron descensos relativamente

marcados (como el norte de Barcelona y noreste de Madrid) o permanecieron sin cambios, como es el caso de Puertollano (Figura 22c-a).

En resumen, los resultados muestran una disminución generalizada de los niveles de O_3 durante los años de pandemia, consistente con lo descrito en Querol et al. (2021) para 2020. La magnitud y distribución espacial de estos descensos variaron según la métrica considerada, destacando especialmente en el litoral Mediterráneo, donde los umbrales legales no fueron superados en 2020 ni en 2021, un hecho sin precedentes. También se observaron disminuciones significativas, aunque en menor medida, en el área de Madrid. A nivel nacional, los episodios fueron menos frecuentes e intensos, especialmente en los principales puntos críticos de O_3 .

En el periodo post-pandémico, los niveles de O_3 tendieron a incrementar respecto a los observados durante la pandemia. Sin embargo, en promedio, no alcanzaron los niveles de pre-pandemia, y los episodios fueron generalmente de menor intensidad y frecuencia. Las reducciones más notables se produjeron en regiones como la cuenca del Guadalquivir, el oeste gallego y el litoral Mediterráneo (con excepción de Cataluña). En contraste, en el litoral Cantábrico y en el centro de Madrid, algunas estaciones registraron niveles de O_3 superiores a los de pre-pandemia en las métricas del extremo superior de la distribución de concentraciones. En el litoral Cantábrico, este aumento es poco relevante, dada su clasificación como región R1 con niveles usualmente bajos de O_3 ; sin embargo, en el caso de Madrid, un importante punto crítico, se sugiere un análisis detallado para investigar las causas potenciales.

La variabilidad espacial observada subraya la importancia de analizar la dinámica del O_3 a escala local, tal como se señala en secciones anteriores, en contraste con un enfoque basado únicamente en agregados nacionales.

6.2.2 Causas potenciales de las variaciones de ozono observadas

Tal como se indica en Querol et al. (2021), atribuir las causas de las variaciones en los niveles de O_3 durante la pandemia es viable solo mediante herramientas de modelización, ya que se trata de un contaminante secundario. Al momento de redactar este informe, no existe en España un estudio de modelización que abarque específicamente las temporadas de O_3 de los años 2020 y 2021. Sin embargo, las investigaciones de Petetin et al. (2023) y Guevara et al. (2022) ofrecen información relevante para interpretar los cambios en los niveles de O_3 observados.

Petetin et al. (2023), en el marco de este Plan Nacional de Ozono, llevaron a cabo un exhaustivo ejercicio de modelización que partió de un escenario base en julio de 2019 y simuló múltiples escenarios de reducción de emisiones en España, cuantificando sus efectos en las concentraciones de O_3 . Este estudio concluyó que la reducción de emisiones en el tráfico rodado tendría el mayor impacto en la disminución de los niveles de O_3 a nivel nacional, y que la reducción de emisiones del transporte marítimo podría influir significativamente en las zonas costeras, especialmente en el Mediterráneo, con efectos hasta varios cientos de kilómetros hacia el interior. Otros estudios (Pay et al., 2019; Jonson et al., 2020; Nunes et al., 2020) también señalaron el impacto de las emisiones marítimas en los niveles de O_3 en áreas costeras y en el interior. En contraste a este tipo de emisiones, Petetin et al. (2023) indicaron que las reducciones en sectores como el uso de disolventes o la industria tendrían un efecto limitado, restringido a

áreas cercanas a grandes instalaciones. La reducción de las emisiones del tráfico aéreo, en particular las provenientes de ciclos de despegue y aterrizaje, no se estimó significativa para los niveles nacionales de O₃. Sin embargo, el estudio no contempló las emisiones en vuelo, las cuales pueden tener una influencia notable en el O₃ troposférico (Bouarar et al., 2021; Terrenoire et al., 2022).

Por otro lado Guevara et al. (2022) estimaron las reducciones en las emisiones de contaminantes y sectores clave durante 2020 en comparación con niveles pre-pandémicos en Europa. En verano de 2020, las emisiones, aunque aumentaron debido al relajamiento de restricciones, seguían mostrando reducciones considerables con respecto a la pre-pandemia. Los precursores clave para el O₃ en España según Petetin et al. (2023) presentaron las siguientes disminuciones relevantes en verano de 2020:

- Emisiones de NO_x del tráfico rodado: reducción del 15–35%, con variabilidad en la movilidad dentro del territorio. Zonas como Madrid experimentaron una reducción significativa en el tráfico, mientras que otras áreas, como Cantabria, Asturias y Baleares, vieron un incremento, incluso superando niveles pre-pandémicos.
- Emisiones del sector marítimo en el Mediterráneo (compuesto no especificado): disminución del 15–25%.
- Emisiones industriales de NO_x y COVs: reducción del 2–12% y del 2–8%, respectivamente.
- Emisiones de COVs derivadas del uso de disolventes: disminución del 1%.

Estos datos se limitan a 2020 y, hasta la fecha de redacción de este informe, no existen inventarios detallados de precursores de O₃ posteriores a 2020. Como *proxy* para 2021, se utilizaron las estimaciones de emisiones de CO₂ de Carbon Monitor (<https://eu.carbonmonitor.org/>), que sugieren que durante junio-agosto de 2021, las emisiones nacionales de CO₂ fueron aproximadamente un 16% inferiores a las de 2019, similar al descenso del 18% estimado para 2020.

Petetin et al. (2023) simularon varios escenarios de reducción de emisiones, algunos más severos que los de la pandemia, pero ninguno logró eliminar las superaciones del umbral legal de 120 µg·m⁻³ (métrica EU60) en el litoral Mediterráneo, lo cual sí ocurrió en 2020 y 2021. Esto sugiere la necesidad de considerar factores adicionales a las emisiones nacionales, como la intensa reducción de emisiones a nivel continental y global debido a la pandemia (Le Quéré et al., 2020). Esta reducción podría haber disminuido tanto los precursores de O₃ de eventos de transporte atmosférico a larga distancia, como los niveles de O₃ de fondo hemisférico, influyentes durante episodios de alta concentración (Derwent et al., 2023). Ziemke et al. (2022) cuantificaron un descenso del 7–8% (~4 ppb) de O₃ en la troposfera libre del hemisferio norte durante la primavera y el verano de 2020 y 2021, valores similares a los observados por Steinbrecht et al. (2021), quienes lo atribuyeron a la disminución global de NO₂ troposférico. Bouarar et al. (2021) también indicaron descensos de O₃ en la troposfera libre del hemisferio norte en el rango del 5–15%, atribuyendo esta reducción a la disminución de emisiones en la superficie, el tráfico aéreo y condiciones meteorológicas.

Por otro lado, Putero et al. (2023) analizaron estaciones alpinas representativas del O₃ de fondo hemisférico, identificando una disminución del 5–8% en 2020 y 2021. Derwent et al. (2024) confirmaron descensos en los niveles de O₃ de fondo en Mace Head, aunque sin significancia estadística en relación con valores históricos, sugiriendo también la influencia del descenso de O₃ estratosférico en el ártico en 2020. En España, donde el O₃ de fondo hemisférico contribuye de manera significativa (Pay et al., 2019), Pey y Cerro (2022) observaron una reducción promedio del 15% en las primaveras pandémicas, aunque indicaron que este descenso podría estar en parte influido por una menor producción de O₃ a nivel local/regional.

Finalmente, la meteorología también jugó un papel determinante en las variaciones de O₃ durante la pandemia. Los resultados de Querol et al (2021) señalan que las condiciones meteorológicas en primavera y verano de 2020 fueron desfavorables para la producción y acumulación de O₃ en la península, en línea con los resultados de Sokhi et al. (2021). Para analizar la meteorología en 2021 y los años de post-pandemia, se llevó a cabo una evaluación simplificada de los parámetros meteorológicos clave para el O₃.

La Figura 23 presenta las diferencias en temperatura, cobertura de nubes y humedad relativa en los veranos de pandemia (subfiguras a, c y e) y post-pandemia (subfiguras b, d y f) en comparación con los veranos de pre-pandemia.

Durante los veranos de pandemia, las temperaturas fueron generalmente más bajas que en los veranos de pre-pandemia (Figura 23b), con un descenso especialmente marcado en el norte de la península. En cambio, los veranos de post-pandemia experimentaron aumentos de temperatura en toda la región (Figura 23b). Aunque no se muestra en la figura, al extender el análisis a la temporada completa de O₃ (de abril a septiembre), estas diferencias positivas se duplican, y se alcanzaron récords históricos de temperatura en 2022 y/o 2023, destacando las olas de calor por su extensión, duración e intensidad (AEMET, 2024).

En cuanto a la cobertura nubosa, utilizada como indicador de la radiación solar, no se observaron grandes variaciones entre los periodos analizados. Sin embargo, la nubosidad aumentó en el noreste durante los veranos de pandemia (Figura 23c) y disminuyó en esta misma región en los veranos de post-pandemia (Figura 23d). Por su parte, la humedad relativa fue generalmente mayor en el periodo de pandemia (Figura 23e), mientras que disminuyó en el periodo post-pandemia (Figura 23f). La velocidad promedio del viento, no mostrada aquí, no evidenció diferencias significativas entre los periodos estudiados.

Este análisis simplificado sugiere que la meteorología durante los veranos de pandemia fue menos propicia para la formación de O₃ que en el periodo pre-pandémico, como también se refleja en la normalización meteorológica de 2020 de Querol et al. (2021). En los veranos de post-pandemia, sin embargo, las condiciones fueron opuestas, comparables con años de temperaturas extremas, como 2003, cuando se registraron abundantes superaciones de umbrales de O₃ atribuibles a la meteorología (AEMET, 2024; Querol et al., 2016). A pesar de condiciones meteorológicas presumiblemente favorables para los episodios de O₃ en los veranos de post-pandemia, los niveles de O₃ no fueron excepcionalmente altos a escala nacional, en comparación con el periodo pre-pandemia. No obstante, sí se observaron anomalías positivas

en el litoral Cantábrico y, en menor medida, en el área de Madrid, especialmente en métricas elevadas.

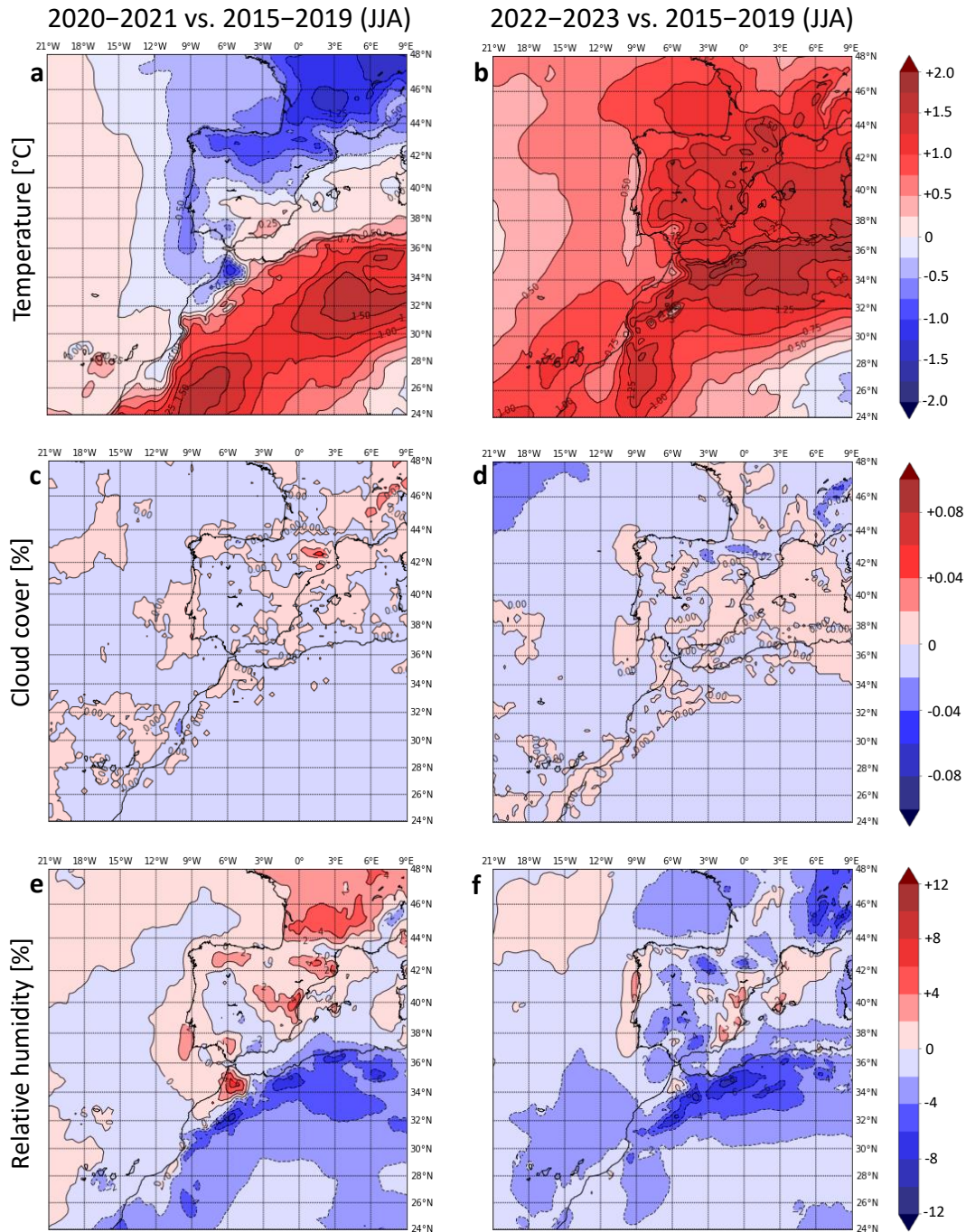


Figura 23. Anomalías de parámetros meteorológicos (a 1000 hPa) provenientes de reanálisis (ERA5, Hersback et al., 2019) calculadas para los veranos (junio, julio y agosto) de pandemia y post-pandemia con respecto a los de pre-pandemia. La columna izquierda contiene las anomalías promedio en pandemia, y la derecha las anomalías promedio en post-pandemia, ambas calculadas con respecto del periodo de pre-pandemia. Los cálculos se han realizado a partir de valores promedio mensuales. (a-b) temperatura, (c-d) fracción de cobertura de nubes y (e-f) humedad relativa.

Es probable que otros factores, como el aumento de las emisiones de precursores de O_3 tras la pandemia, hayan contribuido a las variaciones de O_3 observadas. Según las estimaciones de CO_2 de Carbon Monitor, *proxy* de precursores, las emisiones en España y Europa fueron un 6-7%

inferiores a 2019, mientras que a nivel global superaron los niveles de 2019 (+3–4%). Las emisiones nacionales ligeramente inferiores en los veranos de post-pandemia en comparación con 2019 podrían haber limitado, en cierta medida, el incremento de O_3 pese a las condiciones meteorológicas favorables.

Se requieren investigaciones más detalladas para examinar los factores que influyeron en las variaciones de O_3 observadas, considerando las drásticas reducciones de precursores de O_3 durante el periodo de pandemia y sus implicaciones en los regímenes de formación de O_3 . Además, es esencial identificar los sectores emisores de precursores clave y los COVs más influyentes, así como comprender mejor cómo la meteorología, el transporte a nivel regional y hemisférico o las intrusiones estratosféricas afectan los niveles de O_3 en España.

Los resultados sugieren que el cumplimiento de los valores normativos de calidad del aire de la directiva europea mediante medidas de reducción es factible, como se observó en los veranos de 2020 y 2021 en el litoral Mediterráneo, incluso sin reducciones particularmente intensas en las emisiones. Sin embargo, estas medidas deben coordinarse a distintas escalas espaciales, no sólo a nivel local/regional y nacional.

Aunque no se dispone de datos cuantitativos sobre la contribución de la meteorología a las variaciones observadas, parece tener una influencia destacada. A pesar de que las condiciones meteorológicas de post-pandemia eran favorables para episodios de O_3 , los niveles de O_3 no fueron especialmente elevados. En el litoral Cantábrico, el aumento de algunas métricas de O_3 bajo estas condiciones podría anticipar un incremento en los niveles de O_3 en el futuro en esta zona debido al calentamiento global, una región que usualmente no presenta condiciones climatológicas favorables para la producción de O_3 (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012).

V. CONCLUSIONES

7. Resumen de resultados principales

Este estudio proporciona una evaluación actualizada de la variación espacial y temporal de múltiples métricas de O_3 en España. Estas métricas (o variables derivadas de mediciones de concentración de O_3 en superficie) son relevantes para la evaluación de la exposición humana y los ecosistemas al O_3 , la evaluación del cumplimiento de valores normativos, y para la implementación de políticas de reducción de este contaminante. Por primera vez, se han utilizado métricas que cubren un amplio rango de la distribución de las concentraciones de O_3 .

Los niveles en la parte media de la distribución de concentraciones de O_3 se evalúan mediante promedios anuales y estacionales de concentración de O_3 (O_3YR y O_3AS), los niveles medios y altos de O_3 asociados a la exposición humana, mediante los indicadores $SOMO35$ y $EU60$, la exposición de los ecosistemas, mediante $AOT40$ (para cultivos y bosques, $AOT40veg$ y $AOT40for$) y, por último, los niveles pico de O_3 , mediante las métricas $4MDA8$ e $IT90$. Los principales precursores de O_3 se evalúan mediante las concentraciones estacionales de NO y NO_2 en superficie, mediciones por satélite (OMI-NASA) de columna troposférica de NO_2 (como indicador de emisiones de NO_x) y $HCHO$ (como indicador de la reactividad de $COVs$). Además, también se han utilizado datos anuales de inventarios de emisión nacionales de NO_x , $COVs$, CO y CH_4 . Para complementar los análisis, se utilizan datos meteorológicos provenientes de reanálisis de ERA-5.

El análisis principal se basa en las mediciones de O_3 del alrededor de 365 estaciones de calidad del aire con monitor de O_3 disponibles en España. A diferencia de estudios anteriores sobre el O_3 que sólo utilizan estaciones de fondo (rurales y/o sub/urbanas) para evitar los posibles efectos de las emisiones locales, aquí se han considerado todos los tipos de estaciones disponibles según el tipo de zona (rural, sub/urbana) y el entorno (tráfico, industrial y de fondo), incrementando el número de estaciones disponibles. Este enfoque aporta nueva información útil que de otro modo no se consideraría, y también incluye estaciones que representan una fracción mayor de la población a la exposición al O_3 .

Este trabajo constituye una mejora de la comprensión de la relación entre las métricas de O_3 para la protección de la salud humana y la vegetación, y los cambios en la distribución de las concentraciones de O_3 en España. Esto resulta útil para identificar métodos efectivos destinados a reducir los impactos perjudiciales del O_3 y para evaluar la eficacia de las medidas de mitigación implementadas. A continuación, se resumen los resultados más relevantes.

7.1. Variación espacial de las métricas de ozono (2015–2019) y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de reducción

- La variación espacial de O_3 en España es función de la métrica (o parte de la distribución de concentraciones) considerada. Las métricas focalizadas en niveles de O_3 moderados a altos, muestran una variación espacial fuertemente influenciada por la climatología, donde los niveles de O_3 tienden a seguir un gradiente positivo de la costa Cantábrica a la Mediterránea. A medida que las métricas se focalizan en los valores más altos de la distribución de O_3 (indicadores asociados a episodios agudos), este gradiente tiende a

atenuarse en favor de los *hotspots*, donde la formación de O₃ a escala local/regional es relevante durante episodios.

- Los valores más altos de O3YR y O3AS (parte media de la distribución de concentraciones) se registran especialmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid, zonas cercanas al Mediterráneo y Andalucía, donde destacan los registros de estaciones no rurales. Los valores máximos se observan en estaciones situadas en altura.
- En el caso de SOMO35 (indicador recomendado por la OMS), el 45% de las estaciones españolas superan el nivel crítico y están situadas principalmente en las regiones del centro y sur españolas y zonas sur del Mediterráneo. En este sentido, el 39% de las estaciones urbanas y suburbanas (representativas de zonas pobladas) superan dicho nivel, situándose la mayoría de ellas en Madrid y alrededores. La evaluación de EU60 muestra que el *equivalente* del Objetivo Europeo a Largo Plazo de la directiva se supera sistemáticamente en España (89% de las estaciones), y el *equivalente* del Valor Objetivo de la directiva, en más del 20% de las estaciones, sobre todo en estaciones situadas en/alrededor de Madrid, y en menor medida, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y Comunidad Valenciana. Los *hotspots* de EU60 se localizan principalmente a sotavento de grandes penachos urbanos, en estaciones regionales de fondo. Destacan estaciones urbanas que registran niveles muy altos de EU60 en el interior de la cuenca del Guadalquivir (Andalucía) y en/alrededor de Madrid.
- El Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50% y el 93% de las estaciones rurales y suburbanas de fondo (las que se utilizan para evaluar estas métricas), y los valores más altos se registran sobre todo en Andalucía, y en menor medida Cataluña, Comunidad Valenciana y Madrid. El *equivalente* para la protección de los bosques (AOT40for) sigue un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente (95% de las estaciones) en todo el país.
- Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de O₃ (4MDA8 e IT90) se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas) y norte de Barcelona. Sólo para IT90 (umbral de información de la directiva), destaca la zona industrial de Puertollano con gran número de superaciones (aunque por debajo del norte de Barcelona y Madrid), que se registran en sólo dos estaciones contiguas, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de O₃ en esta zona.
- Estos resultados junto con los de estudios anteriores, permiten proponer una clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de O₃ en España en vista a la necesidad de implementación de medidas políticas para su reducción. Esta clasificación separa las cuencas o “regiones atmosféricas” en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por O₃. De esta manera, en R1 los niveles de O₃ son los más reducidos del país, donde las superaciones de los valores normativos no suelen ocurrir. R1 comprende las regiones del norte y noroeste que reciben principalmente contribuciones externas de O₃ procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas, debido a patrones climáticos no favorables para la producción y acumulación de O₃. En R2, las superaciones de los valores normativos ocurren ocasionalmente, e incluye algunas zonas del noreste, y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, se reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O₃. Por otro lado, las áreas R3

comprenden los *hotspots* de O_3 , es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, la cuenca del Guadalquivir y el interior de la Comunidad Valenciana. Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales intensas que generan episodios de O_3 agudos. Las regiones R3 y R4 se caracterizan por superar sistemáticamente los valores normativos, en parte debido a una contribución de producción local de O_3 que en episodios puede ser relevante. Una correcta gestión de emisiones a escala local/regional podría reducir significativamente las concentraciones de O_3 durante episodios.

- Los hallazgos subrayan la necesidad de desarrollar estrategias a nivel local/regional para garantizar su eficacia. Asimismo, posibilitan la identificación de regiones atmosféricas que deben recibir prioridad en la implementación de medidas para reducir las emisiones de precursores de O_3 , considerando sus patrones de contaminación, y permiten la evaluación de las intervenciones ya implementadas.

7.2. Tendencias de ozono en el periodo 2008–2019 (pre-pandemia) y exploración de sus causas

- La mayor parte de las estaciones utilizadas no registraron tendencias estadísticamente significativas, independientemente de la métrica de O_3 considerada, como se ha detectado en otras zonas europeas. Ello es en parte debido a la influencia que tiene la variación meteorológica interanual en los niveles de O_3 , especialmente en análisis de periodos relativamente cortos. Sin embargo, se han detectado tendencias en múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3–R4. A medida que se consideran métricas de O_3 centradas en las partes más altas de la distribución de O_3 (desde O3YR–O3AS hasta 4MDA8–IT90), el número de tendencias detectadas tiende a disminuir y la proporción de tendencias decrecientes aumenta con respecto a las crecientes; lo cual indica un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O_3 .
- Los resultados evidencian tendencias de O_3 divergentes para las principales regiones R3 (y R4), siendo la cuenca de Madrid la zona con una mayor parte de las tendencias crecientes de O_3 para todas las métricas, y en muchos casos con las mayores tasas de incremento. En la zona del norte de Barcelona, ubicada a sotavento de la ciudad, los niveles de O_3 no muestran tendencias, al igual que en la zona de Puertollano. En la Comunidad Valenciana se observa un patrón de variación mixto, donde O3YR y O3AS aumentaron de forma generalizada, SOMO35 y EU60 aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y 4MDA8 disminuyó en el interior y aumentó en algunas ciudades. Por otro lado, a pesar de no identificarse tendencias en el interior de la cuenca del Guadalquivir, en Sevilla (ubicada a barlovento) se evidencian tendencias decrecientes generalizadas, siendo esta la única área urbana del país con este tipo de comportamiento. Todas las ciudades excepto el área de Puertollano registraron aumentos de O_3 en métricas centradas en la parte media de la distribución de concentraciones.
- Determinar las causas de las tendencias divergentes de O_3 detectadas en los distintos *hotspots* es sólo posible mediante el uso de modelos complejos. Sin embargo, se han planteado diversas causas potenciales mediante el análisis de variaciones espaciotemporales de precursores de O_3 , tanto de valores de inmisión (observaciones de estaciones y de satélite), como de emisión (provenientes de inventarios oficiales), así como de parámetros meteorológicos relevantes.

- En el área de Madrid, el aumento generalizado de O_3 se atribuye principalmente, a la reducción acusada de NO_x del tráfico por carretera (sector predominante en las emisiones totales en la zona) en un entorno de formación de O_3 fuertemente COV-limitado de esta área urbana, que, a su vez, también parece haber disminuido el consumo de O_3 por titración de NO . Por otro lado, el incremento detectado en las emisiones de COVs de ciertos sectores de emisión y las variaciones en factores meteorológicos favorables a la producción de O_3 , como el aumento en las temperaturas en la zona centro del país, pueden también haber influido las tendencias positivas de O_3 . En otros *hotspots* de O_3 como las áreas receptoras de Valencia-Castellón, Barcelona (áreas al norte de la ciudad), Sevilla (interior de la cuenca del Guadalquivir) o Puertollano, los niveles de O_3 no han mostrado tendencias, lo cual se atribuye a que las emisiones de precursores de O_3 provenientes de sectores clave en estas regiones (marítimo, agrícola, energía y/o industria), muestran un patrón de evolución variado, con descensos moderados, estancamiento o incrementos (probablemente debidos al efecto rebote posterior a la crisis de 2008). Por otro lado, no se han hallado tendencias claras en los parámetros meteorológicos favorables a la producción de O_3 en estas zonas. Finalmente, las tendencias decrecientes de O_3 en Sevilla son probablemente el resultado de la reducción de NO_x observada en un régimen de formación de O_3 tendente a ser más NO_x -limitado que otras grandes áreas urbanas (Diéguez et al., 2014), probablemente causado por la constante contribución de COVs del área petroquímica de Huelva.
- Los resultados muestran que, en España, los factores que influyen en la fenomenología de O_3 y las causas subyacentes a las tendencias divergentes observadas varían en las distintas regiones atmosféricas. Ello resalta de nuevo la necesidad de adoptar un enfoque local/regional al planificar medidas de mitigación de O_3 para que éstas sean efectivas. Resulta pues necesario llevar a cabo estudios de modelización para cada región atmosférica de forma independiente, con prioridad en las regiones R3–R4, para identificar medidas políticas eficaces de reducción. El marco de modelización debería ser capaz de reproducir la formación regional/local de O_3 utilizando una modelización de alta resolución e inventarios de emisiones, y tener en cuenta las contribuciones regionales, transfronterizas, hemisféricas y estratosféricas del O_3 .

7.3. Comparación de niveles de ozono en pre-pandemia con respecto a 2020–2023

- Los cambios en las emisiones de precursores de O_3 asociados a la pandemia de COVID-19, provocaron alteraciones en los niveles de O_3 en 2020 y 2021 en comparación con los niveles *habituales* de pre-pandemia (2015–2019). Estas alteraciones fueron variables en función del año, métrica y zona considerada, y se han cuantificado a nivel nacional y a nivel de estación.
- En líneas generales, se observa una pronunciada disminución de los niveles de O_3 en 2020 y 2021, siendo las reducciones más evidentes en el centro, mitad este y, especialmente, en el litoral Mediterráneo, donde por primera vez desde que hay registros, no se superaron los umbrales para la protección a la salud de la directiva europea, aunque se siguieron superando los valores guía de la OMS. Esta disminución se ha atribuido a una meteorología desfavorable para la producción y acumulación de O_3 , y, especialmente, a la reducción sin precedentes de las emisiones de precursores a diversas escalas espaciales

asociada a la pandemia. La disminución de emisiones a escala local y regional (especialmente del tráfico rodado y marítimo), así como a escala hemisférica (lo que redujo el transporte a larga distancia de O_3 y precursores y/o los niveles de fondo de O_3), resultó en una menor frecuencia e intensidad de episodios, especialmente en *hotspots*. Sin embargo, también se observaron aumentos localizados de O_3 en entornos típicamente contaminados y/o fuera de la temporada de O_3 .

- En post-pandemia (2022–2023), las concentraciones de O_3 aumentaron en comparación con la pandemia, aunque no alcanzaron los niveles de pre-pandemia, pese a condiciones meteorológicas a priori favorables para la producción y acumulación de O_3 , con múltiples olas de calor intensas. Las variaciones de O_3 fueron diversas en el territorio, y en algunos puntos de Madrid y la franja Cantábrica, ciertas métricas superaron los niveles de pre-pandemia. Aunque en general se observa una mejora en los niveles de O_3 en la zona Mediterránea y en la cuenca del Guadalquivir, la cuenca de Madrid continúa registrando niveles elevados de O_3 , con algunos casos específicos de deterioro. Por ello, es necesario complementar estos hallazgos con modelos para obtener una evaluación más precisa. En la parte más baja de la distribución de concentraciones y en entornos urbanos, los niveles de O_3 siguieron en aumento, manteniendo la tendencia observada tanto antes como durante la pandemia.
- Los análisis de tendencias de O_3 indican una convergencia a largo plazo entre los niveles de contaminación de O_3 en zonas rurales y urbanas, como se ha observado en otras regiones del mundo. Los resultados destacan la importancia de evaluar la evolución de los niveles de O_3 considerando segmentos específicos de la distribución de concentraciones, y no sólo medidas centrales como el promedio o la mediana. También subrayan la necesidad de un análisis a escala local y regional, más allá del nivel nacional usado en algunos estudios, debido a la diversidad de las variaciones y sus causas. En este sentido, las estrategias de gestión deben adaptarse a las distintas regiones y cuencas atmosféricas y, de ser posible, coordinarse con acciones a otras escalas espaciales.
- Se hace necesario un estudio en profundidad de los factores que influyeron en las variaciones de O_3 para identificar sectores clave y comprender cómo la meteorología modula los niveles de O_3 . Los resultados indican que puede ser viable alcanzar la conformidad con los umbrales normativos establecidos por la directiva europea mediante medidas adecuadas.

7.4. Consideraciones de las mediciones de ozono en superficie

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

- Varias estaciones con clasificación de fondo regional, incluyendo algunas pertenecientes a la red EMEP que registran tendencias, no son necesariamente representativas de los niveles de fondo regional. Esto se debe a que las tendencias observadas en estos casos están influenciadas por las de las masas de aire contaminado transportadas a escala regional a la cuenca atmosférica hacia estas estaciones.
- Finalmente, algunas estaciones españolas deberían actualizar su clasificación ya que las fuentes de emisión cercanas que las definían, han cambiado sus características o desaparecido. Un ejemplo de esto se encuentra en algunas estaciones del noreste como Morella, Coratxar o La Cerollera, clasificadas como “rurales industriales”. Las emisiones industriales que motivaban esta clasificación han desaparecido tras el cese relativamente reciente de operaciones de la importante central térmica cercana (Andorra).

VI. REFERENCIAS

- Abdi, A. M., Boke-Olén, N., Jin, H., Eklundh, L., Tagesson, T., Lehsten, V., & Ardö, J.: First assessment of the plant phenology index (PPI) for estimating gross primary productivity in African semi-arid ecosystems. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 78, 249-260., 2019
- AEMET: Mapas climáticos de España (1981-2010) Y ETo (1996-2016). Ministerio para la transición Ecológica y el Reto Demográfico. Agencia estatal de Meteorología (State Meteorological Agency) <https://doi.org/10.31978/014-18-004-2>, 2018
- AEMET: Avance Climático Nacional del año 2022.
https://www.aemet.es/documentos/es/noticias/2023/Avanceclimaticonacional_2022.pdf, 2023
- AEMET: Olas de calor en España desde 1975 - State Meteorological Agency - AEMET - Spanish Government [WWW Document]. Olas de calor en España desde 1975. URL https://www.aemet.es/es/conocerlas/recursos_en_linea/publicaciones_y_estudios/estudios/detalles/olascalor, 2024
- Archibald, A.T., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: A critical review of changes in the tropospheric ozone burden and budget from 1850 to 2100. *Elem Sci Anth*, 8: 1. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.034>, 2020
- Azorín-Molina C., Guijarro J.A., McVicar T.R., Vicente-Serrano S.M., Chen D.L., Jerez S., Espirito-Santo F.: Trends of daily peak wind gusts in Spain and Portugal, 1961–2014. *J Geophys Res Atmos.* <https://doi.org/10.1002/2015JD024485>, 2016
- Baldasano, J.M.: COVID-19 lockdown effects on air quality by NO₂ in the cities of Barcelona and Madrid (Spain). *Science of The Total Environment* 741, 140353. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140353>, 2020
- Bauwens, M., Compernelle, S., Stavrakou, T., Müller, J. -F., Van Gent, J., Eskes, H., Levelt, P.F., Van Der A, R., Veefkind, J.P., Vlietinck, J., Yu, H., Zehner, C.: Impact of Coronavirus Outbreak on NO₂ Pollution Assessed Using TROPOMI and OMI Observations. *Geophysical Research Letters* 47, e2020GL087978. <https://doi.org/10.1029/2020GL087978>, 2020
- Batista e Silva F., Dijkstra L., Poelman H.: The JRC-GEOSTAT 2018 population grid. JRC Technical Report. Forthcoming, 2021
- Bechle, M. J., Millet, D. B., Marshall, J.D.: Remote sensing of exposure to NO₂: Satellite versus ground-based measurement in a large urban area. *Atmospheric Environment* 69 (2013) 345-353. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.046, 2013
- Boersma K. F., Eskes H., Richter A., De Smedt I., Lorente A., Beirle S., van Geffen J., Peters E., van Roozendaal M. and Wagner T.: QA4ECV NO₂ tropospheric and stratospheric vertical column data from OMI (version 1.1) [data set] (Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI)) <https://doi.org/10.21944/qa4ecv-no2-omi-v1.1>, 2017
- Borge, R., Lumbreras, J., Pérez, J., de la Paz, D., Vedrenne, M., de Andrés, J.M., Rodríguez, M.E.: Emission inventories and modeling requirements for the development of air quality plans. Application to Madrid (Spain). *Science of The Total Environment*, 466–467, 809-819., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.093>, 2014
- Borge, R., Weeberj, J.R., Yagüe, C., Jhun, I., Koutrakis, P.: Impact of weather changes on air quality and related mortality in Spain over a 25 year period [1993–2017]. *Environment*

- International, Volume 133, Part B, 105272, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105272>, 2019
- Bouarar, I., Gaubert, B., Brasseur, G.P., Steinbrecht, W., Doumbia, T., Tilmes, S., Liu, Y., Stavrakou, T., Deroubaix, A., Darras, S., Granier, C., Lacey, F., Müller, J., Shi, X., Elguindi, N., Wang, T.: Ozone Anomalies in the Free Troposphere During the COVID-19 Pandemic. *Geophysical Research Letters* 48, e2021GL094204. <https://doi.org/10.1029/2021GL094204>, 2021
- Byers, L., Friedrich, J., Hennig, R., et al. A Global Database of Power Plants. Washington, DC: World Resources Institute. <https://www.wri.org/research/global-database-power-plants>. Último acceso: 5 Abril 2022., 2021
- Carlaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012
- Castellanos, P., Boersma, K. Reductions in nitrogen oxides over Europe driven by environmental policy and economic recession. *Sci Rep* 2, 265, 2012. <https://doi.org/10.1038/srep00265>, 2012
- Cerrato-Alvarez, M., Núñez-Corcheró, M., Miró-Rodríguez, C. et al. Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain. *Air Qual Atmos Health* 13, 97–108, <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00774-w>, 2020
- Chang, K.-L., Schultz, M.G., Lan, X., McClure-Begley, A., Petropavlovskikh, I., Xu, X., Ziemke, J.R.: Trend detection of atmospheric time series. *Elementa: Science of the Anthropocene* 9, 00035. <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00035>, 2021
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordonez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.M. : Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4311–4326, 2007
- Coates, J., Mar, K. A., Ojha, N., and Butler, T. M.: The influence of temperature on ozone production under varying NO_x conditions – a modelling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11601–11615, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11601-2016>, 2016
- Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., et al.: Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11657–11678, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11657-2011>, 2011
- Colette, A., Aas, W., Banin, L., Braban, C.F., Ferm, M., et al.: Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W). EMEP: TFMM/CCC/MS-C-E/MS-C-W Trend Report (01/2016), 2016
- Cuevas, C., Notario, A., Adame, J. et al.: Evolution of NO₂ levels in Spain from 1996 to 2012. *Sci Rep* 4, 5887. <https://doi.org/10.1038/srep05887>, 2014
- De Smedt I. et al.: Algorithm theoretical baseline for formaldehyde retrievals from S5P TROPOMI and from the QA4ECV Project *Atmos. Meas. Tech.* 11 2395–426, 2018
- Deroubaix, A., Brasseur, G., Gaubert, B., Labuhn, I., Menut, L., Siour, G., Tuccella, P.: Response of surface ozone concentration to emission reduction and meteorology during the COVID-

- 19 lockdown in Europe. *Meteorological Applications* 28, e1990. <https://doi.org/10.1002/met.1990>, 2021
- Derwent, R.G., Parrish, D.D., Faloon, I.C.: Opinion: Establishing a science-into-policy process for tropospheric ozone assessment. *Atmos. Chem. Phys.* 23, 13613–13623. <https://doi.org/10.5194/acp-23-13613-2023>, 2023
- Derwent, R.G., Parrish, D.D., Manning, A.J., Spain, T.G., Simmonds, P.G., O'Doherty, S.: Ozone at Mace Head, Ireland from 1987 to 2021: Declining baselines, phase-out of European regional pollution, COVID-19 impacts. *Atmospheric Environment* 320, 120322. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120322>, 2024
- 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., et al.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España. Anexo III. Campaña de medidas experimentales en el entorno de Puertollano (Junio 2008). CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, 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
- EC. Directive 2008/50/EC, Of The European Parliament And Of The Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, último acceso: 5 Abril 2022, 2008
- EEA: Assessment of ground-level ozone in EEA member countries, with a focus on long-term trends. EEA Technical Report No 07/2009, (ISSN 1725-2237), 2009
- EEA: European Union Emission Inventory Report 1990-2017 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). EEA Report No 08/2019, Copenhagen, p. 148pp, 1977-8449, 2019
- EEA: Air quality in Europe–2020 report, European Environment Agency. EEA Report, No 09/2020 (ISSN 1977-8449), 160 pp. doi:10.2800/786656, 2020
- EEA: Status report of air quality in Europe for year 2020. Eionet Report – ETC/ATNI 2021/8, 2021a
- EEA: National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-convention-on-long-range-transboundary-air-pollution-lrtap-convention-15>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021b
- EEA: EEA greenhouse gases - data viewer. Data viewer on greenhouse gas emissions and removals, sent by countries to UNFCCC and the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism (EU Member States). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021c
- EEA: European Union emission inventory report 1990-2020 Under the UNECE Air Convention. EEA Report, No 03/2022 (ISBN 978-92-9480-487-7), 160 pp. doi:10.2800/928370., 2022
- Ellingsen, K., Gauss, M., Van Dingenen, R., Dentener, F.J., Emberson, L., Fiore, A.M., Schultz, M.G., Stevenson, D.S., et al.: Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8, 2163–2223, 2008

- ESA: Satellites detect large methane emissions from Madrid landfills. ESA Applications. Observing the Earth. https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Satellites_detect_large_methane_emissions_from_Madrid_landfills., Último acceso: 5 Abril 2022, 2021
- Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; J. del Valle; E. Mantilla. Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmospheric Environment*. 99, pp. 322 - 332. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.061>, 2014
- Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; O. Tapia; J. del Valle; A. Alastuey; T. Moreno; J. Anzano; X. Querol.: Assessment of the variability of atmospheric pollution in National Parks of mainland Spain. *Atmospheric Environment*. 132, pp. 332 - 344. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.006>, 2016
- Escudero, M., Segers, A., Kranenburg, R., Querol, X., Alastuey, A., Borge, R., de la Paz, D., Gangoiti, G., and Schaap, M.: Analysis of summer O₃ in the Madrid air basin with the LOTOS-EUROS chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14211–14232, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14211-2019>, 2019
- EUROSTAT: Land cover and land use, landscape (LUCAS). Eurostat, the statistical office of the European Union. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Land_cover_statistics#Land_cover_in_the_EU_Member_States, último acceso: 5 Abril 2022, 2018
- Fleming, Z.L., Doherty, R.M., von Schneidemesser, E., Malley, C.S., Cooper, O.R., Pinto, J.P., Colette, A., Xu, X., Simpson, D., Schultz, M.G., Lefohn, A.S., Hamad, S., Moolla, R., Solberg, S. and Feng, Z.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elem Sci Anth* 6(1): 12. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.273>, 2018
- Forster, P.M., Forster, H.I., Evans, M.J., Gidden, M.J., Jones, C.D., Keller, C.A., Lamboll, R.D., Quéré, C.L., Rogelj, J., Rosen, D., Schleussner, C.-F., Richardson, T.B., Smith, C.J., Turnock, S.T.: Current and future global climate impacts resulting from COVID-19. *Nat. Clim. Chang.* 10, 913–919. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0883-0>, 2020
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., et al.: Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions, *Atmos. Environ.*, 43, 5193–5267, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>, 2009
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.: Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmospheric Environment* 36, 8, 1349-1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2), 2002
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J.A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1469–1484, 2006

- Garrido-Perez, J.M., Ordóñez, C., García-Herrera, R., Barriopedro, D.,: Air stagnation in Europe: spatiotemporal variability and impact on air quality. *Sci. Total Environ.* 645, 1238–1252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.238>, 2018.
- Garrido-Perez, J.M., Ordóñez, C., García-Herrera, R., Schnell, J.R.: The differing impact of air stagnation on summer ozone across Europe, *Atmospheric Environment*, Volume 219, 2019, 117062, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117062>, 2019
- GBD: Global Burden of Disease Study 2016 Cause-Specific Mortality 1980–2016, Seattle, United States: Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME), 2016
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117315>, 2020
- Grange, S.K., Carslaw, D.C.: Using meteorological normalisation to detect interventions in air quality time series. *Science of The Total Environment* 653, 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.344>, 2019
- Grange, S.K., Carslaw, D.C., Lewis, A.C., Boleti, E., Hueglin, C.: Random forest meteorological normalisation models for Swiss PM₁₀ trend analysis (preprint). *Aerosols/Atmospheric Modelling/Troposphere/Physics* (physical properties and processes). <https://doi.org/10.5194/acp-2017-1092>, 2018
- Grange, S.K., Lee, J.D., Drysdale, W.S., Lewis, A.C., Hueglin, C., Emmenegger, L., Carslaw, D.C.: COVID-19 lockdowns highlight a risk of increasing ozone pollution in European urban areas. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 4169–4185. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4169-2021>, 2021
- Guenther, A., Hewitt, C., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, R., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995
- Guevara, M., Pay, M.T., Martínez, F., Soret, A., Denier van der Gon, H., Baldasano, J.M.: Inter-comparison between HERMESv2.0 and TNO-MACC-II emission data using the CALIOPE air quality system (Spain)., *Atmospheric environment*, 98: 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.067>, 2014
- Guevara, M., Petetin, H., Jorba, O., Denier van der Gon, H., Kuenen, J., Super, I., Jalkanen, J.P., Majamaki, E., Johansson, L., Peuch, V.H., Pérez García-Pando, C.: European primary emissions of criteria pollutants and greenhouse gases in 2020 modulated by the covid19 pandemic disruptions. *Earth Syst.Sci.Data* 14, 2521–2552. <https://doi.org/10.5194/essd-14-2521-2022>, 2022
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Biavati, G., Horányi, A., Muñoz Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Rozum, I., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Dee, D., Thépaut, J-N.: ERA5 monthly averaged data on single levels from 1959 to present. Copernicus Climate Change Service (C3S) Climate Data Store (CDS). 10.24381/cds.f17050d7, 2019
- Heuss, J.M., Kahlbaum, D.F., Wolff, G.T.: Weekday/Weekend Ozone Differences: What Can We Learn from Them? *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 772–788. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466227>, 2003
- HTAP (Ed.): Persistent organic pollutants, Hemispheric transport of air pollution / prepared by the Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution acting within the framework of

- the Convention on Long Range Transboundary Air Pollution; United Nations Economic Commission for Europe. United Nations, New York, NY, 2010
- In 't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J., et al.: Understanding the local and remote source contributions to ambient O₃ during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir valley, Southern Spain. *Science of The Total Environment*. 777. 144579. 10.1016/j.scitotenv.2020.144579., 2021
- INE. Statistics about Territories. Instituto Nacional de Estadística (National Statistics Institute) <https://www.ine.es/dynInfo/Infografia/Territoriales/en/index.html>. Último acceso: 5 Abril 2022, 2022
- ISCI: Informe no 182. Situación de COVID-19 en España. Informe COVID-19. 3 de julio de 2023. <https://cneccovid.iscii.es/covid19/>, 2023
- IPCC: AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel of Climate Change, United Nations, Full Report. 3946 pp, https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2021
- Jacob, D., Horowitz, L.W., Munger, W., Heikes, B.G., Dickerson, R., et al.: Seasonal transition from NO_x to hydrocarbon-limited conditions for ozone production over the eastern United States in September. *Journal of Geophysical Research*. 100. 9315-9324. <https://doi.org/10.1029/94JD03125>, 1995
- Jacob, D., Winner, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63, 2009
- Jonson, J. E., Schulz, M., Emmons, L., Flemming, J., Henze, D., Sudo, K., Tronstad Lund, M., Lin, M., Benedictow, A., Koffi, B., Dentener, F., Keating, T., Kivi, R., and Davila, Y.: The effects of intercontinental emission sources on European air pollution levels, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13655–13672, <https://doi.org/10.5194/acp-18-13655-2018>, 2018
- Jonson, J. E., Gauss, M., Schulz, M., Jalkanen, J.-P., and Fagerli, H.: Effects of global ship emissions on European air pollution levels, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 11399–11422, <https://doi.org/10.5194/acp-20-11399-2020>, 2020
- Kroll, J.H., Heald, C.L., Cappa, C.D., Farmer, D.K., Fry, J.L., Murphy, J.G., Steiner, A.L.: The complex chemical effects of COVID-19 shutdowns on air quality. *Nat. Chem.* 12, 777–779. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0535-z>, 2020
- Krotkov, N. and Veefkind, P.: OMI/Aura Nitrogen Dioxide (NO₂) Total and Tropospheric Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC), <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2017>, 2016
- Lang, P.E., Carslaw, D.C., Moller, S.J.: A trend analysis approach for air quality network data. *Atmospheric Environment: X* 2, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100030>, 2019
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Simon, H., Wells, B., Xu, X., et al. Responses of human health and vegetation exposure metrics to changes in ozone concentration distributions in the European Union, United States, and China. *Atmos. Environ* 152: 123–145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.025>, 2017
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M.G., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Global ozone metrics for climate

- change, human health, and crop/ecosystem research. *Elem Sci Anth* 6: 28. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.279>, 2018
- Le Quéré, C., Jackson, R.B., Jones, M.W. *et al.* Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement. *Nat. Clim. Chang.* 10, 647–653 <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>, 2020
- Li, D., Wang, S., Xue, R., Zhu, J., Zhang, S., Sun, Z., and Zhou, B.: OMI-observed HCHO in Shanghai, China, during 2010–2019 and ozone sensitivity inferred by an improved HCHO/NO₂ ratio, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 15447–15460, <https://doi.org/10.5194/acp-21-15447-2021>, 2021
- Liu, F., Beirle, S., Zhang, Q., Dörner, S., He, K., and Wagner, T.: NO_x lifetimes and emissions of cities and power plants in polluted background estimated by satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 5283–5298, <https://doi.org/10.5194/acp-16-5283-2016>, 2016
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., and Querol, X.: 2005–2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7445–7465, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019
- Massagué, J., Contreras, A., Campos, A., Alastuey, A., Querol, X.: 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Atmospheric Environment* 254, 22, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., Pérez García-Pando, C., Querol, X.: Spatiotemporal variations of tropospheric ozone in Spain (2008–2019), *Environment International*, [10.1016/j.envint.2023.107961](https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107961), 2023
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., et al: Drivers of divergent trends in tropospheric ozone hotspots in Spain, 2008–2019, *Air Quality, Atmosphere and Health*, [10.1007/s11869-023-01468-0](https://doi.org/10.1007/s11869-023-01468-0), 2024
- Martin, R. V., Fiore, A. M., and Van Donkelaar, A.: Space-based diagnosis of surface ozone sensitivity to anthropogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L06120, doi:[10.1029/2004GL019416](https://doi.org/10.1029/2004GL019416), 2004
- McLinden, C. A., Olsen, S. C., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J., and Sundet, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000
- Millán M.M.: El ozono troposférico en el sur de Europa: aspectos dinámicos documentados en proyectos europeos, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009 (annex), 156 pp., 2009
- Millán, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518, 206–224, 2014
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., and Kallos G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research* 102, 8811–8823, 1997
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiti G., and Navazo M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487–508, 2000

- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002
- Millán, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518B, 206–224, 2014
- Mills, G., Pleijel, H., Malley, C., Sinha, B., Cooper, O. R., Schultz, M. G., Neufeld, H. S., Simpson, D., Sharps, K., Feng, Z., Gerosa, G., Harmens, H., Kobayashi, K., Saxena, P., Paoletti, E., Sinha, V., Xu, X., Helmig, D., Lewis, A.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Science of the Anthropocene*, 6, 47, <https://doi.org/10.1525/elementa.302>, 2018
- Minguillón, M.C., Monfort, E., Escrig, A., Celades, I., Guerra, L. et al.: Air quality comparison between two European ceramic tile clusters. *Atmospheric Environment*, 74, 311–319, 2013.
- MITERD: ESTADÍSTICA DE CALIDAD DEL AIRE - (Ficha 23041 del IOE) Informe Metodológico Estandarizado. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/ims_7104_ca_v1_tcm30-502328.pdf, último acceso 5 Abril 2022., 2019
- MITERD: Inventory Informative Report (on Pollutant Emissions). Submission to the secretariat of the Geneva Convention and EMEP Programme. Reporting to the European commission under directive (EU) 2016/2284. 2023 EDITION (1990–2021), https://cdr.eionet.europa.eu/es/un/clrtap/iir/envzbfuja/IIR_2023_ES.pdf/manage_document, 2023
- MITMA: Áreas Urbanas en España, 2019. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agencia Urbana, DG de Vivienda y Suelo. NIPO: 796-20-112-X. <https://www.mitma.gob.es/portal-del-suelo-y-politicas-urbanas/atlas-estadistico-de-las-areas-urbanas>, último acceso: 5 Abril 2022 2020
- Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889–8973, 2015
- Monteiro, A., Strunk, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Miranda, A. I., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., Souto, J., Casares, J., Friese, E., & Elbern, H. Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environmental Pollution*, 162, 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.008>, 2012
- Myhre G., Shindell D., Bréon F.M., Collins W., Fuglestad J., Huang J., Koch D., Lamarque J.F., Lee D., Mendoza B., Nakajima T.: Climate change 2013: the physical science basis. Contribution 795 of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. K., Tignor, M., Allen, SK, Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, PM, 797 Cambridge University Press Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013
- Notario, A. Bravo, I. Adame, J.A., Díaz-de-Mera, Y. Aranda, A., Rodríguez, A., Rodríguez, D. Analysis of NO, NO₂, NO_x, O₃ and oxidant (Ox=O₃+NO₂) levels measured in a

- metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula. *Atmos. Res.*, 104–105 (2), pp. 217–226, 10.1016/j.atmosres.2011.10.008, 2012
- Notario, A., Bravo, I., Adame, J.A. et al.: Behaviour and variability of local and regional oxidant levels ($\text{OX} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) measured in a polluted area in central-southern of Iberian Peninsula. *Environ Sci Pollut Res* 20, 188–200 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0974-1>, 2013
- Nunes, R. A. O., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Calderay-Cayetano, F., Durán-Grados, V., Moreno-Gutiérrez, J., Jalkanen, J.-P., Hannuniemi, H., and Sousa, S. I. V.: Shipping emissions in the Iberian Peninsula and the impacts on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9473–9489, <https://doi.org/10.5194/acp-20-9473-2020>, 2020
- Oliveira, K., Guevara, M., Jorba, O., Querol, X., García-Pando C.P.: A new NMVOC speciated inventory for a reactivity-based approach to support ozone control strategies in Spain. *Sci. Total Environ.*, 867, 161449, 2023
- Olson, J. R., Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Avery, M. A., Barrick, J. D. W., Sachse, G. W., Vay, S. A., Sandholm, S. T., Tan, D., Brune, W. H., Faloon, I. C., Heikes, B. G., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Blake, D. R.: Seasonal differences in the photochemistry of the South Pacific: A comparison of observations and model results from PEM-Tropics A and B, *Journal of Geophysical Research*, 106, 32749–32766, 2001
- OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2012
- Ordóñez, C., Garrido-Perez, J.M., García-Herrera, R.: Early spring near-surface ozone in Europe during the COVID-19 shutdown: Meteorological effects outweigh emission changes. *Science of The Total Environment* 747, 141322. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141322>, 2020
- Opacka, B., Müller, J.-F., Stavrou, T., Bauwens, M., Sindelarova, K., Markova, J., and Guenther, A. B.: Global and regional impacts of land cover changes on isoprene emissions derived from spaceborne data and the MEGAN model, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 8413–8436, <https://doi.org/10.5194/acp-21-8413-2021>, 2021
- Otero, N., Sillmann, J., Schnell, J. L., Rust, H. W., and Butler, T.: Synoptic and meteorological drivers of extreme ozone concentrations over Europe, *Environ. Res. Lett.*, 11, 24005, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/2/024005>, 2016
- Pacca, L., Antonarakis, A., Schröder, P., Antoniadis, A.: The effect of financial crises on air pollutant emissions: an assessment of the short vs. Medium-term effects. *Sci. Total Environ.*, 698 (2020), Article 133614, 2020
- Paoletti, E. and Manning, W.J.: Toward a biologically significant and usable standard for ozone that will also protect plants. *Environ. Pollut.* 150, 85–95, 2007
- Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., and Manning, W. J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environ. Pollut.*, 192, 295–299, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.040>, 2014
- Pay, M. T., Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., and Pérez García-Pando, C.: Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern

- Europe, Atmos. Chem. Phys., 19, 5467–5494, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5467-2019>, 2019
- Peters, G. P., Marland, G., Le Quere, C., Boden, T., Canadell, J., and Raupach, M.: Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008-2009 global financial crisis. United States: N. p., 2011. Web. doi:10.1038/nclimate1332., 2011
- Petetin, H., Bowdalo, D., Soret, A., Guevara, M., Jorba, O., Serradell, K., Pérez García-Pando, C.: Meteorology-normalized impact of the COVID-19 lockdown upon NO₂ pollution in Spain. Atmos. Chem. Phys. 20, 11119–11141. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11119-2020>, 2020
- Petetin, H., Guevara, M., Garatachea, R., López, F., Oliveira, K., et al: Assessing ozone abatement scenarios in the framework of the Spanish ozone mitigation plan. Sci. Total Environ., 902, 165380, 2023
- Pey, J., Cerro, J.C.: Reasons for the observed tropospheric ozone weakening over south-western Europe during COVID-19: Strict lockdown versus the new normal. Science of The Total Environment 833, 155162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155162>, 2022
- Pfeiroth, U., Sanchez-Lorenzo, A., Manara, V., Trentmann, J., & Hollmann, R.: Trends and variability of surface solar radiation in Europe based on surface- and satellite-based data records. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 123, 1735–1754. <https://doi.org/10.1002/2017JD027418>, 2018
- Plaza, J., Pujadas, M., and Artíñano, B. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume, JAPCA J. Air Waste Ma., 47, 766–774, 1997
- Porter, W. C. and Heald, C. L.: The mechanisms and meteorological drivers of the summertime ozone–temperature relationship, Atmos. Chem. Phys., 19, 13367–13381, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13367-2019>, 2019
- Puertos del Estado: Annual Statistical Report of the state-owned port System. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/Paginas/CuadroMando_anual.aspx, 2022
- Putero, D., Cristofanelli, P., Chang, K.-L., Dufour, G., Beachley, G., Couret, C., Effertz, P., Jaffe, D.A., Kubistin, D., Lynch, J., Petropavlovskikh, I., Puchalski, M., Sharac, T., Sive, B.C., Steinbacher, M., Torres, C., Cooper, O.R.: Fingerprints of the COVID-19 economic downturn and recovery on ozone anomalies at high-elevation sites in North America and western Europe. Atmos. Chem. Phys. 23, 15693–15709. <https://doi.org/10.5194/acp-23-15693-2023>, 2023
- Pusede, S.E., Steiner, A.L., and Cohen, R.C.: Temperature and recent trends in the chemistry of continental surface, 790 ozone. Chem Rev 115:3898–3918, <https://doi.org/10.1021/cr5006815>, 2015
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Perez, N., Minguillon, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orio, A., Pallares, M., Reina, F., 2001–2012 trends on air quality in Spain Sci. Total Environ., 490, pp. 957-969, 2014
- Querol X., Alastuey A., Orio A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, Science of the Total Environment, 572, 379-389, 2016
- Querol X., Gangoiti G., Mantilla E., Alastuey A., Minguillón M. C., Amato F., Reche C., Viana M., Moreno T., Karanasiou A., Rivas I., Pérez N., Ripoll A., Brines M., Ealo M., Pandolfi M., Lee

- H.-K., Eun H.-R., Park Y.-H., Escudero M., Beddows D., Harrison R.M., Bertrand A., Marchand N., Lyasota A., Codina B., Olid M., Udina M., Jiménez-Esteve B., Soler M. R., Alonso L., Millán M., Ahn, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2817-2838, 2017
- Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Perez, N., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y., Mantilla, E., Escudero, M., Titos, G., Alonso, L., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Moreta, J. R., Revuelta, M. A., Salvador, P., Artíñano, B., García dos Santos, S., Anguas, M., Notario, A., Saiz-Lopez, A., Harrison, R. M., Millán, M., and Ahn, K.-H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6511–6533, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>, 2018
- Querol, X.; Massagué, J.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Gangoiti, G.; Mantilla, E.; Diéguez, J.J.; Escudero, M.; Monfort, E.; PérezGarcía-Pando, C.; et al. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Sci. Total Environ.* 2021, 779,146380, 2021
- R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, último acceso: 5 abril 2022., 2021
- REE. The Spanish Electricity System Report. Red Eléctrica de España. Publications. <https://www.ree.es/en/datos/publications/annual-system-report>, Último acceso: 5 Abril 2022., 2021
- Reche C.; T. Moreno; F. Amato; M. Pandolfi; J. Pérez; D. de la Paz; E. Diaz; F.J. Gómez-Moreno; M. Pujadas; B. Artíñano; F. Reina; A. Orio; M. Pallarés; M. Escudero; O. Tapia; E. Crespo; R. Vargas; A. Alastuey; X. Querol.: Spatio-temporal patterns of high summer ozone events in the Madrid Basin, Central Spain. *Atmospheric Environment*. 185, pp. 207 - 220. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018302991>, 2018
- Rubin, J. I., Kean, A. J., Harley, R. A., Millet, D. B., and Goldstein, A. H.: Temperature dependence of volatile organic compound evaporative emissions from motor vehicles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, d03305, doi:10.1029/2005JD006458, 2006
- Saavedra, S. Rodríguez, A., Taboada, J. J., Souto, J. A., Souto, J. A., Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Science of the Total Environment*, 97-110, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.014>, 2012
- Saiz-Lopez, A. Adame, J.A., Notario, A., Poblete, J., Bolívar, J.P., Albaladejo, J., Year-Round Observations of NO, NO₂, O₃, SO₂, and Toluene Measured with a DOAS System in the Industrial Area of Puertollano, Spain. *Water Air Soil Pollut* (2009) 200:277–288. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9912-8>, 2009
- Saiz-Lopez, A. et al. : Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. *Sci. Rep.* 7, 45956; doi: 10.1038/srep45956, 2017
- Sartelet, K.N., Couvidat, F., Seigneur, C., Roustan, Y.: Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *Atmos. Environ.* 53, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.046> aQMEII: An International Initiative for the Evaluation of Regional-Scale Air Quality Models Phase 1., 2012
- Saunois, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., et al.: The Global Methane Budget 2000–2017, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1561–1623, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>, 2020

- Schultz, M.G., Schroeder, S., Lyapina, O., Cooper, O.S., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elem Sci Anth* 5: 58, 26, 2017
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13161–13179, <https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011>, 2011
- Sen, P. K.: Estimates of regression coefficient based on Kendall's tau, *Journal of the American Statistical Association* 63(324), 1968
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Third edition. ed. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016
- Shi, Z., Song, C., Liu, B., Lu, G., Xu, J., Van Vu, T., Elliott, R.J.R., Li, W., Bloss, W.J., Harrison, R.M.: Abrupt but smaller than expected changes in surface air quality attributable to COVID-19 lockdowns. *Sci. Adv.* 7, eabd6696. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd6696>, 2021
- Sicard, P., De Marco, A., Troussier, F., Renou, C., Vas, N., Paoletti, E.: Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, *Atmospheric Environment*, 79, 705–715, 2013
- Sicard P, Serra R, Rossello P: Spatio-temporal trends of sur-face ozone concentrations and metrics in France. *Environ Res* 2016,149:122–144. DOI: [10.1016/j.envres.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.014) , 2016
- Sicard P, Paoletti E, Agathokleous E, Araminien_e V, Proietti C,et al.:Ozone weekend effect in cities: deep insights for urbanair pollution control. *Environ Res*,191:110193, 2020a
- Sicard, P., Marco, A. D., Agathokleous, E., Feng, Z., Xu, X., Paoletti, E., Rodriguez, J. J. D., and Calatayud, V.: Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown, *Sci. Total Environ.*, 735, 139542, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139542>, 2020b
- Sicard. Ground-level ozone over time: An observation-based global overview. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 19, 2021, 100226, ISSN 2468-5844, <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.100226>, 2021
- Sillman, S.: The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos Environ* 33: 1821–1845. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8), 1999
- Sillman, S. and Samson, P. J.: Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100, 11497–11508, 1995
- Sillman, S., and He, D.: Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators, *J. Geophys. Res.*,107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123, 2002
- Sillman, S., Vautard, R., Menut, L., and Kley, D.: O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 8563, doi:[10.1029/2002JD001561](https://doi.org/10.1029/2002JD001561), 2003
- Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J., Frank, N.: Ozone Trends Across the United States over a Period of Decreasing NO_x and VOC Emissions. *Environ. Sci. Technol* 49: 186–195. DOI: <https://doi.org/10.1021/es504514z>, 2015

- Sokhi, R.S., Singh, V., Querol, X. et al.: A global observational analysis to understand changes in air quality during exceptionally low anthropogenic emission conditions. *Environment International*, 157, 106818, [10.1016/j.envint.2021.106818](https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106818), 2021
- Solberg, S., Bergström, R., Langner, J., Laurila, T., Lindskog, A.: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s. *Atmos. Environ.* 39, 179–192, 2005
- Soret, A., Guevara, M., Baldasano, J.M.: The potential impacts of electric vehicles on air quality in the urban areas of Barcelona and Madrid (Spain), *Atmospheric Environment*, 99: 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.048>, 2014
- Souri, A.H., Nowlan, C.R., Wolfe, G.M., Lamsal, L.N., Chan Miller, C.E., González Abad, G., et al., Revisiting the effectiveness of HCHO/NO₂ ratios for inferring ozone sensitivity to its precursors using high resolution airborne remote sensing observations in a high ozone episode during the KORUS-AQ campaign, *Atmospheric Environment*, Volume 224, 2020, 117341, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117341>, 2020
- Souri, A. H., Johnson, M. S., Wolfe, G. M., Crawford, J. H., Fried, A., et al.: Characterization of errors in satellite-based HCHO / NO₂ tropospheric column ratios with respect to chemistry, column-to-PBL translation, spatial representation, and retrieval uncertainties, *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 1963–1986, <https://doi.org/10.5194/acp-23-1963-2023>, 2023
- Steinbrecht, W., Kubistin, D., Plass-Dülmer, C., Davies, J., Tarasick, D.W., et al.: COVID-19 Crisis Reduces Free Tropospheric Ozone Across the Northern Hemisphere. *Geophysical Research Letters* 48, e2020GL091987. <https://doi.org/10.1029/2020GL091987>, 2023
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., et al.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006
- Tapia O., Escudero, M., Lozano, A., Anzano, J., Mantilla, E.: New classification scheme for ozone monitoring stations based on frequency distribution of hourly data. *Science of The Total Environment*. 544, pp. 1 - 9. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.081>, 2016
- Terrenoire, E., Hauglustaine, D.A., Cohen, Y., Cozic, A., Valorso, R., Lefèvre, F., Matthes, S.: Impact of present and future aircraft NO_x and aerosol emissions on atmospheric composition and associated direct radiative forcing of climate. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 11987–12023. <https://doi.org/10.5194/acp-22-11987-2022>, 2022
- Theil, H.: A rank invariant method of linear and polynomial regression analysis, i, ii, iii, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Wetenschappen, Series A - Mathematical Sciences* 53, 386–392, 521–525, 1397–1412, 1950
- Toll, I., Baldasano, J.M.: Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions, *Atmospheric Environment*, Volume 34, Issue 19, 2000, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00498-7), 2000
- Tu, Q., Hase, F., Schneider, M., García, O., Blumenstock, T., et al.: Quantification of CH₄ emissions from waste disposal sites near the city of Madrid using ground- and space-based observations of COCCON, TROPOMI and IASI, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 295–317, <https://doi.org/10.5194/acp-22-295-2022>, 2022
- Turnock, S. T., Wild, O., Dentener, F. J., Davila, Y., Emmons, L. K., Flemming, J., Folberth, G. A., Henze, D. K., Jonson, J. E., Keating, T. J., Kengo, S., Lin, M., Lund, M., Tilmes, S., and

- O'Connor, F. M.: The impact of future emission policies on tropospheric ozone using a parameterised approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 8953–8978, <https://doi.org/10.5194/acp-18-8953-2018>, 2018
- UNECE, United Nations Economic Commission for Europe. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Mapping Critical Levels for Vegetation. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Bangor, UK, 2010
- Valverde, V., Pay, M.T., Baldasano, J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula. *Sci. Total Environ.* 543, 670–682., 2016
- Van Dingenen, R., Crippa, M., Maenhout, G., Guizzardi, D., Dentener, F.: Global trends of methane emissions and their impacts on ozone concentrations, EUR 29394 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-96550-0, doi:10.2760/820175, 2018
- Van Geffen, J., Eskes, H.J., Boersma, K.F., Maasakkers, J.D., Veefkind, J.P.: TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO₂ data products. Royal Netherlands Meteorological Institute, #S5P-KNMI-L2-0005-RP, Issue 1.4.0, 6 February 2019, 2019
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., et al.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012
- Venter, Z.S., Aunan, K., Chowdhury, S., Lelieveld, J.: COVID-19 lockdowns cause global air pollution declines. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 117, 18984–18990. <https://doi.org/10.1073/pnas.2006853117>, 2020
- von Schneidemesser, E., Monks, P.S., Allan, J.D., Bruhwiler, L., Forster, P., et al: Chemistry and the linkages between air quality and climate change. *Chem. Rev* 115(10): 3856–3897. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00089>, 2015
- Wei, J., Li, Z., Dickerson, R., Pinker, R. Wang, J., Liu, X., Sun, L., Xue, W., Cribb, M.: Full-coverage mapping and spatiotemporal variations of ground-level ozone (O₃) pollution from 2013 to 2020 across China, *Remote Sensing of Environment*, Volume 270, 2022, 112775, DOI: 10.1016/j.rse.2021.112775, 2022
- Weng, H., Lin, J., Martin, R., Millet, D.B., Jaeglé, L., et al.: Global high-resolution emissions of soil NO_x, sea salt aerosols, and biogenic volatile organic compounds, *Scientific Data*, 7, 148, <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0488-5>, 2020
- Wilson R.C., Fleming Z.L., Monks P.S., Clain G., Henne S., et al.: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005. *Atmos Chem Phys*, 12:437–454, 2012
- Wolff, G.T, Kahlbaum, D.F., Heuss, J.M.: The vanishing ozone weekday/weekend effect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63:3, 292-299, DOI: [10.1080/10962247.2012.749312](https://doi.org/10.1080/10962247.2012.749312), 2013
- Yan Y, Lin J, Pozzer A, Kong S, Lelieveld J: Trend reversal from high-to-low and from rural-to-urban ozone concentrations over Europe. *Atmos Environ.* 213:25–36, 2019
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H.,

- et al.: Preindustrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063 – 2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013
- Wang, P., Chen, Y., Jianlin, Hu., Hongliang, Z., Ying, Q.: Attribution of Tropospheric Ozone to NO_x and VOC Emissions: Considering Ozone Formation in the Transition Regime. *Environmental Science & Technology* 2019 53 (3), 1404-1412 DOI: 10.1021/acs.est.8b05981, 2019
- WHO: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477>, último acceso: 5 Abril 2022, 2006
- WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution—REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 302 pp., http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1, último acceso: 5 Abril 2022, 2013a
- WHO Regional Office for Europe: Health Risks of Air Pollution in Europe—HRAPIE Project: Recommendations for Concentration-Response Functions for Cost-Benefit Analysis of Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Copenhagen, 65 pp., available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/234026/e96933.pdf?ua=1 (último acceso: 5 Abril 2022), 2013b
- WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, 2021
- Wolfe, G. M., Kaiser, J., Hanisco, T. F., Keutsch, F. N., de Gouw, J. A., et al.: Formaldehyde production from isoprene oxidation across NO_x regimes, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 2597–2610, <https://doi.org/10.5194/acp-16-2597-2016>, 2016
- Ziemke, J.R., Kramarova, N.A., Frith, S.M., Huang, L., Haffner, D.P., Wargan, K., Lamsal, L.N., Labow, G.J., McPeters, R.D., Bhartia, P.K.: NASA Satellite Measurements Show Global-Scale Reductions in Free Tropospheric Ozone in 2020 and Again in 2021 During COVID-19. *Geophysical Research Letters* 49, e2022GL098712. <https://doi.org/10.1029/2022GL098712>, 2022

MATERIAL SUPLEMENTARIO

S1. Figuras y tablas generales

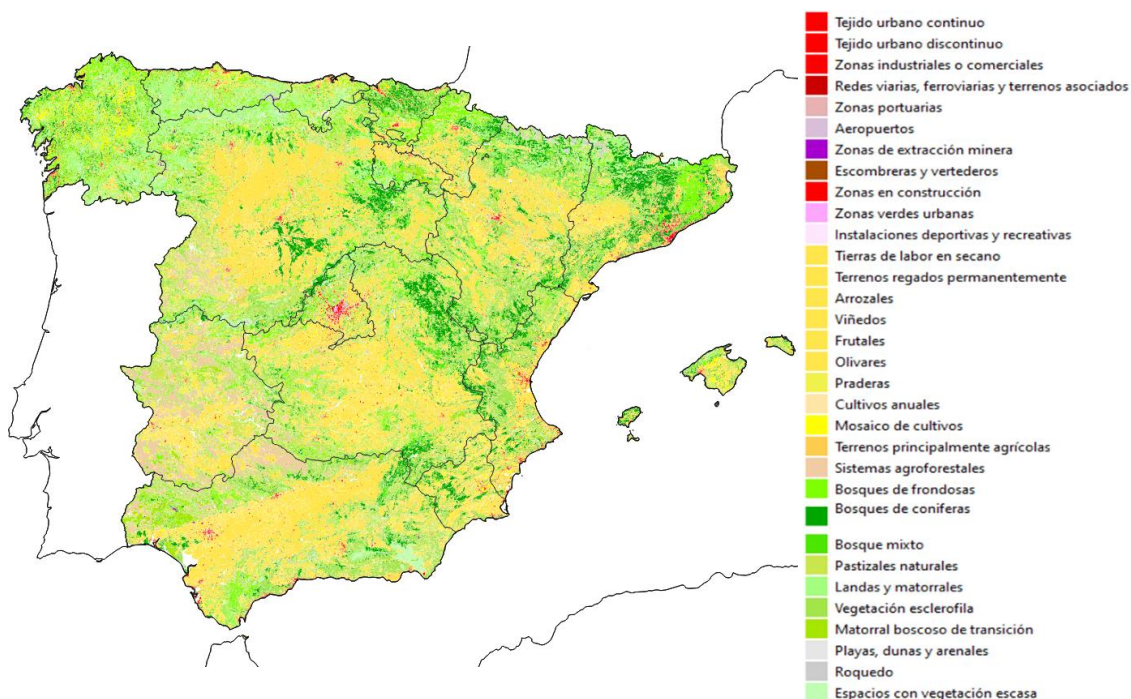


Figura S1.1. Usos y cobertura de suelo (EURSOTAT, 2018)

Tabla S1.1. Principales características de las estaciones con monitor de O_3 cuyos datos se han utilizado. En la columna denominada "regiones", las siguientes siglas indican las comunidades autónomas españolas. AND: Andalucía, ARAG: Aragón, AST: Asturias, BAL: Islas Baleares, C.VAL: Comunidad Valenciana, CANT: Cantabria. CAT: Cataluña, CLM: Castilla-La Mancha, CyL: Castilla y León, EXT: Extremadura, GAL: Galicia, MAD: Madrid, MUR: Murcia, NAV: Navarra, P.VAS: País Vasco, RIO: La Rioja. Las últimas cuatro columnas muestran el número de años válidos (disponibilidad $\geq 75\%$) para O_3 , NO , NO_2 . Cuando el número de años es ≥ 10 , se han utilizado los datos de esa estación y contaminante en particular para evaluar las tendencias (2008–2019) y los valores promedio (2015–2019). Cuando el número de años es < 10 , los datos de esa estación y contaminante en particular se han utilizado sólo para evaluar los promedios en 2015–2019. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM.

Nombre de estación	Código EUR	Comunidad	Provincia	Tipo	Longitud (grad.)	Latitud (grad.)	Altitud (m s.n.m.)	# años. O_3
BÉDAR	ES1996	AND	ALMERÍA	SB	-1.9854	37.19342	380	9
EL BOTICARIO	ES1786	AND	ALMERÍA	SB	-2.3905	36.86495	55	12
EL EJIDO	ES1549	AND	ALMERÍA	UB	-2.81097	36.76972	97	12
FERNÁN PÉREZ	ES2026	AND	ALMERÍA	RI	-2.04672	36.8951	239	7
MEDITERRÁNEO	ES1393	AND	ALMERÍA	UT	-2.44672	36.84133	51	12
MOJÁCAR	ES2040	AND	ALMERÍA	RB	-1.8422	37.1388	76	6
RODALQUILAR	ES0624	AND	ALMERÍA	SI	-2.03819	36.84745	50	10
ALGECIRAS EPS	ES1664	AND	CÁDIZ	UI	-5.45343	36.13623	24	9
ARCOS	ES1821	AND	CÁDIZ	SI	-5.74372	36.73975	216	10
AVDA. MARCONI	ES1479	AND	CÁDIZ	UT	-6.26857	36.50602	4	12
CAMPAMENTO	ES0556	AND	CÁDIZ	SI	-5.37697	36.17943	9	11
CARTEYA (S9)	ES1169	AND	CÁDIZ	SI	-5.39138	36.20879	51	11
CARTUJA	ES1620	AND	CÁDIZ	SI	-6.11449	36.66086	49	12

CORTIJILLOS	ES1076	AND	CÁDIZ	SI	-5.43576	36.19048	26	12
E2: ALCORNOCALES	ES1648	AND	CÁDIZ	RBREM	-5.6635	36.23386	189	12
GUADARRANQUE	ES0893	AND	CÁDIZ	UI	-5.41141	36.1821	2	12
JEREZ-CHAPÍN	ES1781	AND	CÁDIZ	UB	-6.11724	36.68855	62	12
LA LÍNEA	ES1072	AND	CÁDIZ	UI	-5.34836	36.15937	1	12
LOS BARRIOS	ES0712	AND	CÁDIZ	SI	-5.48083	36.17538	45	5
PRADO REY	ES1822	AND	CÁDIZ	RI	-5.53162	36.79449	390	11
RIO SAN PEDRO	ES1516	AND	CÁDIZ	UB	-6.22517	36.52283	1	12
SAN FERNANDO	ES1593	AND	CÁDIZ	SB	-6.20307	36.46059	35	12
ASOMADILLA	ES1800	AND	CÓRDOBA	SB	-4.77958	37.90274	152	12
LEPANTO	ES1799	AND	CÓRDOBA	UB	-4.76234	37.89261	119	11
VILLAHARTA	ES1971	AND	CÓRDOBA	SI	-4.90397	38.13793	571	9
CIUDAD DEPORTIVA	ES1973	AND	GRANADA	SB	-3.61925	37.13556	684	8
MOTRIL	ES1370	AND	GRANADA	UB	-3.5173	36.74312	50	11
PALACIO CONGRESOS	ES1924	AND	GRANADA	UB	-3.6001	37.16568	666	10
VÍZNAR	ES0007	AND	GRANADA	RBREM	-3.53417	37.23722	1230	12
CAMPUS DEL CARMEN	ES1658	AND	HUELVA	UI	-6.92462	37.27148	48	12
DOÑANA	ES0017	AND	HUELVA	RBREM	-6.55528	37.05194	35	12
EL ARENOSILLO	ES1793	AND	HUELVA	RB	-6.73408	37.10409	31	12
LA ORDEN	ES0822	AND	HUELVA	UI	-6.93807	37.27964	66	12
LA RÁBIDA	ES0892	AND	HUELVA	SI	-6.92027	37.19977	8	11
MAZAGON	ES1792	AND	HUELVA	SI	-6.80745	37.13379	31	12
MOGUER	ES1258	AND	HUELVA	SI	-6.83384	37.28156	52	9
PUNTA UMBRÍA	ES0823	AND	HUELVA	UI	-6.96414	37.18568	1	9
BAILÉN	ES1253	AND	JAÉN	UI	-3.78392	38.09293	368	9
LAS FUENTEZUELAS	ES1824	AND	JAÉN	SB	-3.81032	37.78444	376	12
RONDA DEL VALLE	ES1656	AND	JAÉN	UB	-3.78157	37.78255	480	12
VILLANUEVA DEL ARZOBISPO	ES1718	AND	JAÉN	UI	-3.01022	38.1744	691	9
CAMPANILLAS CIFA	ES1897	AND	MÁLAGA	SI	-4.56095	36.72785	55	10
CAMPILLOS	ES1898	AND	MÁLAGA	RB	-4.84483	36.9623	359	11
CARRANQUE	ES1750	AND	MÁLAGA	UB	-4.4475	36.71964	36	12
EL ATABAL	ES1751	AND	MÁLAGA	SB	-4.46553	36.72956	86	12
MARBELLA ARCO	ES2030	AND	MÁLAGA	UT	-4.863	36.511	39	7
ALCALÁ DE GUADAIRA	ES1640	AND	SEVILLA	UB	-5.83372	37.34246	68	12
ALJARAFE	ES1630	AND	SEVILLA	SB	-6.04246	37.34075	50	12
BERMEJALES	ES1638	AND	SEVILLA	UB	-5.97963	37.34719	26	12
CENTRO	ES1644	AND	SEVILLA	UB	-5.99149	37.38808	19	11
COBRE LAS CRUCES	ES1860	AND	SEVILLA	RI	-6.03616	37.55502	1	11
DOS HERMANAS	ES1653	AND	SEVILLA	UB	-5.91384	37.28449	49	12
SAN JERÓNIMO	ES1519	AND	SEVILLA	SI	-5.98039	37.42986	21	11
SANTA CLARA	ES1450	AND	SEVILLA	SB	-5.95165	37.39831	29	12
SIERRA NORTE	ES1654	AND	SEVILLA	RBREM	-5.66687	37.99435	573	12
TORNEO	ES0890	AND	SEVILLA	UT	-6.0031	37.39452	17	12
HUESCA	ES1417	ARAG	HUESCA	UT	-0.40389	42.13611	488	12
MONZÓN CENTRO	ES2041	ARAG	HUESCA	UB	0.1911	41.91614	308	6
TORRELISA	ES1883	ARAG	HUESCA	RBREM	0.18194	42.45778	1005	12
CASTELNOU	ES1879	ARAG	TERUEL	RI	-0.36472	41.22528	201	11
LA CEROLLERA	ES0813	ARAG	TERUEL	RI	-0.0575	40.84194	830	12
MONAGREGA	ES0316	ARAG	TERUEL	RBREM	-0.29083	40.94667	570	12
TERUEL	ES1421	ARAG	TERUEL	UB	-1.10667	40.33639	915	12
ALAGÓN	ES1418	ARAG	ZARAGOZA	ST	-1.14333	41.76278	235	12
BUJARALOEZ	ES1400	ARAG	ZARAGOZA	RB	-0.15194	41.50556	327	12
CENTRO	ES1837	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.88389	41.64833	210	9
EL PICARRAL	ES1044	ARAG	ZARAGOZA	ST	-0.87111	41.67028	195	12
ESCATRÓN	ES1130	ARAG	ZARAGOZA	UI	-0.32667	41.28833	175	11
JAIME FERRÁN	ES1090	ARAG	ZARAGOZA	SI	-0.86417	41.67417	196	8
LAS FUENTES	ES1836	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.86194	41.64222	198	9
RENOVALES	ES1641	ARAG	ZARAGOZA	UB	-0.89361	41.63528	220	12
ROGER DE FLOR	ES1047	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.91611	41.65139	212	11
ARGENTINA	ES1271	AST	ASTURIAS	UT	-5.6989	43.5388	19	12

AVENIDA DE CASTILLA	ES1358	AST	ASTURIAS	UT	-5.6461	43.5378	19	10
BLIMEA	ES1433	AST	ASTURIAS	SB	-5.596	43.2757	262	12
CANGAS DEL NARCEA	ES1432	AST	ASTURIAS	SB	-6.5527	43.1788	363	12
CONSTITUCIÓN	ES1272	AST	ASTURIAS	UT	-5.6735	43.5299	29	12
HERMANOS FELGUEROSO	ES1270	AST	ASTURIAS	UT	-5.6583	43.5352	18	12
JARDINES DE JUAN XXIII	ES1651	AST	ASTURIAS	UT	-5.7759	43.2561	205	12
LA FELGUERA	ES0825	AST	ASTURIAS	UI	-5.6897	43.3067	206	12
LLARANES	ES0879	AST	ASTURIAS	SI	-5.8989	43.5503	8	12
LUGONES INSTITUTO	ES2051	AST	ASTURIAS	SI	-5.8028	43.4015	170	6
MERIÑÁN	ES0824	AST	ASTURIAS	SI	-5.7057	43.3069	218	12
MONTEVIL	ES1974	AST	ASTURIAS	UB	-5.6707	43.5166	51	9
NIEMBRO	ES0008	AST	ASTURIAS	RBREM	-4.85	43.43917	134	11
PALACIO DE DEPORTES	ES1269	AST	ASTURIAS	UT	-5.833	43.3665	180	12
PLAZA DE LA GUITARRA	ES1424	AST	ASTURIAS	UT	-5.9275	43.5589	12	12
PLAZA DE TOROS	ES1268	AST	ASTURIAS	UT	-5.8664	43.3583	267	12
PURIFICACIÓN TOMÁS	ES1572	AST	ASTURIAS	UB	-5.8728	43.3727	276	12
SALINAS	ES2054	AST	ASTURIAS	SB	-5.9583	43.5705	8	5
ALCUDIA I	ES1517	BAL	I.BALEARES	RB	3.1455	39.8348	15	10
CAN LLOMPART	ES1518	BAL	I.BALEARES	RBREM	3.02705	39.83962	25	11
CAN MISSES	ES1246	BAL	I.BALEARES	UI	1.4143	38.9138	25	9
CIUTADELLA DE MENORCA	ES1828	BAL	I.BALEARES	SB	3.85648	40.00944	30	10
DALT VILA	ES1247	BAL	I.BALEARES	UI	1.43537	38.90648	44	10
FONERS	ES1610	BAL	I.BALEARES	UT	2.65583	39.57008	23	9
HOSPITAL JOAN MARCH	ES1827	BAL	I.BALEARES	RB	2.68665	39.67766	172	11
MAHÓN	ES0006	BAL	I.BALEARES	RBREM	4.31639	39.87528	78	12
POUS	ES1095	BAL	I.BALEARES	UI	4.253	39.8909	55	12
SA POBLA	ES0296	BAL	I.BALEARES	RB	3.01488	39.74731	7	12
SANT ANTONI DE PORTMANY	ES1825	BAL	I.BALEARES	SB	1.30894	38.99323	65	6
SANT JOAN DE DÉU	ES1995	BAL	I.BALEARES	UI	2.6997	39.5459	2	8
SANT LLUIS	ES1094	BAL	I.BALEARES	UI	4.2586	39.8749	65	11
TORRENT-SANTA EULALIA	ES1831	BAL	I.BALEARES	RB	1.43181	38.93492	12	7
UIB-PARC BIT	ES1829	BAL	I.BALEARES	RB	2.63044	39.6331	109	11
ALACANT-EL PLÁ	ES1635	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.47194	38.35944	45	12
ALACANT-FLORIDA-BABEL	ES1915	C.VAL	ALICANTE	UB	-0.50667	38.34028	55	11
ALACANT - RABASSA	ES1968	C.VAL	ALICANTE	SI	-0.51389	38.35111	20	10
ALCOI - VERGE DELS LLIRIS	ES1623	C.VAL	ALICANTE	UB	-0.46694	38.70639	534	12
BENIDORM	ES1675	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.14667	38.57139	44	12
EL PINÓS	ES1913	C.VAL	ALICANTE	RB	-1.06472	38.45167	642	11
ELDA-LACY	ES1914	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.80333	38.45472	355	11
ELX-AGROALIMENTARI	ES1624	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.68278	38.24222	44	12
ELX-PARC DE BOMBERS	ES1849	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.7175	38.25917	99	12
ORIHUELA	ES1677	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.85278	38.08472	32	11
TORREVIEJA	ES2008	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.69	37.99111	10	5
ALCORA	ES1685	C.VAL	CASTELLÓN	UI	-0.18972	40.05194	160	12
BURRIANA	ES1688	C.VAL	CASTELLÓN	RI	-0.065	39.89222	37	12
CASTELLÓ-ERMITA	ES1428	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.03611	39.95917	44	12
CASTELLÓ-GRAU	ES1445	C.VAL	CASTELLÓN	SI	0.01056	39.98194	10	11
CASTELLÓ-PATRONAT D'ESPORTS	ES1834	C.VAL	CASTELLÓN	UT	-0.02611	39.98889	18	11
CASTELLÓ-PENYETA	ES1386	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.05722	40.01278	106	11
CIRAT	ES1689	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.46833	40.05417	466	12
CORATXAR	ES1437	C.VAL	CASTELLÓN	RI	0.08472	40.69167	1200	11
LA VALL D'UIXÓ	ES1969	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.24444	39.82361	250	9
MORELLA	ES1441	C.VAL	CASTELLÓN	RI	-0.09111	40.63722	1150	12
ONDA	ES1387	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.23333	39.96278	163	12
SANT JORDI	ES1542	C.VAL	CASTELLÓN	RB	0.37278	40.55472	181	12
TORRE ENDOMENECH	ES1690	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.07889	40.26944	259	12
VILAFRANCA	ES1435	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.24917	40.41667	1125	12
VIVER	ES1691	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.60333	39.93056	616	12
ZORITA	ES1543	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.16944	40.735	619	12
ALBALAT DELS TARONGERS	ES1911	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.33667	39.70528	320	11

ALGAR DE PALÀNCIA	ES2018	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.35917	39.78222	200	8
ALZIRA	ES1617	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.45778	39.15	60	12
BENIGANIM	ES1709	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.44139	38.93472	195	11
BUÑOL CEMEX	ES1886	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.78389	39.42722	400	12
BURIASSOT - FACULTATS	ES1625	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.41778	39.50944	25	12
CAUDETE DE LAS FUENTES	ES1670	C.VAL	VALENCIA	RB	-1.28139	39.55861	804	12
CORTES DE PALLÀS	ES2001	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.93444	39.26083	493	8
GANDÍA	ES1182	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.19	38.96667	22	11
ONTINYENT	ES1711	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.69722	38.78806	510	11
PATERNA-CEAM	ES1826	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.46083	39.55139	122	11
QUART DE POBLET	ES1181	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.44722	39.48111	41	11
SAGUNT-NORD	ES1765	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.27889	39.68472	54	12
SAGUNT CEA	ES1884	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.26583	39.63417	3	12
SAGUNT PORT	ES1185	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.23472	39.66722	10	11
TORREBAJA	ES1917	C.VAL	VALENCIA	RB	-1.25389	40.09944	728	10
VALÈNCIA-PISTA DE SILLA	ES1239	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.37583	39.45611	11	10
VALÈNCIA-POLITÀCNIC	ES1885	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.3364	39.4803	7	11
VALÈNCIA-VIVERS	ES1619	C.VAL	VALENCIA	UB	-0.36833	39.47806	11	11
VALÈNCIA - AVD. FRANCIA	ES1912	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.34278	39.4575	7	11
VALÈNCIA - BULEVARD SUD	ES1970	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.39639	39.45028	15	9
VALÈNCIA - MOLÍ DEL SOL	ES1926	C.VAL	VALENCIA	ST	-0.4083	39.4811	11	10
VILAMARXANT	ES2019	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.62556	39.56472	510	7
VILLAR DEL ARZOBISPO	ES1671	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.83194	39.70806	430	12
ZARRA	ES0012	C.VAL	VALENCIA	RBREM	-1.10111	39.08278	885	12
CASTRO URDIALES	ES1578	CANT	CANTABRIA	UB	-3.22056	43.3825	20	12
ESTACIÓN DEL MEDITERRANEO	ES1576	CANT	CANTABRIA	SI	-3.84194	43.40444	16	12
LOS CORRALES DE BUELNA	ES1579	CANT	CANTABRIA	UB	-4.06278	43.26444	88	12
LOS TOJOS	ES1531	CANT	CANTABRIA	RB	-4.25306	43.15333	650	12
PARQUE DE CROSS	ES1577	CANT	CANTABRIA	UI	-3.84111	43.42083	10	12
REINOSA	ES1530	CANT	CANTABRIA	UB	-4.13556	43.01194	850	12
TETUÁN	ES1529	CANT	CANTABRIA	UB	-3.79028	43.46778	30	12
ZAPATÓN	ES1038	CANT	CANTABRIA	UB	-4.06417	43.34639	20	12
BADALONA (MONT-ROIG - AUSIÀS)	ES1892	CAT	BARCELON	UB	2.23788	41.44398	7	11
BARCELONA (CIUTADELLA)	ES1679	CAT	BARCELON	UB	2.18742	41.38641	7	12
BARCELONA (GRÀCIA - SANT	ES1480	CAT	BARCELON	UT	2.15339	41.39874	57	12
BARCELONA (L'EIXAMPLE)	ES1438	CAT	BARCELON	UT	2.15382	41.38534	26	10
BARCELONA (PALAU REIAL)	ES1992	CAT	BARCELON	UB	2.11515	41.38748	81	9
BARCELONA (PARC DE LA VALL	ES1856	CAT	BARCELON	UB	2.14799	41.42608	136	12
BERGA (POLIESPORTIU)	ES1851	CAT	BARCELON	SB	1.84824	42.09791	661	12
EL PRAT DE LLOBREGAT (CEM	ES1983	CAT	BARCELON	SB	2.08214	41.32177	7	8
GAVÀ (PARC DEL MIL-LENI)	ES1910	CAT	BARCELON	SB	1.99152	41.30311	25	10
GRANOLLERS (FRANCESC MAC)	ES1891	CAT	BARCELON	UT	2.28712	41.59867	133	11
IGUALADA (LA MASUCA)	ES1135	CAT	BARCELON	SI	1.6259	41.5776	284	11
MANLLEU (HOSPITAL COMARCAL)	ES1397	CAT	BARCELON	SB	2.28727	42.00328	460	12
MANRESA (PL. D'ESPANYA)	ES1125	CAT	BARCELON	UT	1.82531	41.73028	238	12
MATARÓ (PASSEIG DELS MOLINS)	ES1816	CAT	BARCELON	UB	2.44325	41.54716	40	12
MONTCADA I REIXAC (LLUÍS	ES0584	CAT	BARCELON	ST	2.1883	41.48202	34	12
MONTSENY (LA CASTANYA)	ES1778	CAT	BARCELON	RBREM	2.35802	41.77934	693	11
RUBÍ (CA N'ORIOL)	ES1684	CAT	BARCELON	UB	2.0425	41.49208	171	12
SABADELL (GRAN VIA)	ES1262	CAT	BARCELON	UT	2.10141	41.56118	210	12
SANT ADRIA DE BESOS (OLIMPIC)	ES1148	CAT	BARCELON	UT	2.2222	41.4256	7	12
SANT CELONI (CARLES DAMM)	ES1275	CAT	BARCELON	SB	2.49575	41.68905	145	12
S. CUGAT DEL VALLÈS (P. DE	ES1231	CAT	BARCELON	UB	2.08898	41.47677	113	12
S. VICENÇ DELS HORTS (RIBOT-	ES0694	CAT	BARCELON	SB	2.0098	41.39216	38	12
S. MARIA .PALAUTORDERA (MARTÍ	ES1222	CAT	BARCELON	RB	2.44094	41.69127	210	12
TERRASSA (PARE ALEGRE)	ES1018	CAT	BARCELON	UT	2.0074	41.55612	261	12
TONA (ZONA ESPORTIVA)	ES1923	CAT	BARCELON	RB	2.21758	41.84603	620	10
VIC (ESTADI)	ES1642	CAT	BARCELON	SB	2.23857	41.93567	498	12
VILADECANS (ATRIUM)	ES1903	CAT	BARCELON	SB	2.01382	41.31348	14	10
VILAFRANCA DEL PENEDÈS	ES1815	CAT	BARCELON	SB	1.68658	41.34682	192	12

V. I LA GELTRU (PL. DE LES DANSES)	ES1339	CAT	BARCELON	ST	1.72125	41.21904	12	12
AGULLANA (DIPÒSITS D'AIGUA)	ES1201	CAT	GIRONA	RB	2.84214	42.39198	214	12
BEGUR (CENTRE D'ESTUDIS DEL	ES1311	CAT	GIRONA	RB	3.21285	41.95868	200	12
CABO DE CREUS	ES0010	CAT	GIRONA	RBREM	3.31583	42.31917	76	12
PARDINES (AJUNTAMENT)	ES1310	CAT	GIRONA	RB	2.21427	42.31208	1226	12
SANTA PAU (CAN JORDÀ)	ES1347	CAT	GIRONA	RB	2.51021	42.14326	496	12
BELLVER DE Cerdanya	ES1348	CAT	LLEIDA	RB	1.77678	42.36832	1060	12
ELS TORMS	ES0014	CAT	LLEIDA	RBREM	0.73472	41.39389	470	12
JUNEDA (PLA DEL MOLÍ)	ES2034	CAT	LLEIDA	RB	0.82993	41.5441	255	6
LLEIDA (IRURITA - PIUS XII)	ES1225	CAT	LLEIDA	UT	0.61573	41.61579	220	12
MONTSEC (OAM)	ES1982	CAT	LLEIDA	RBREM	0.72956	42.05134	1570	9
PONTS (PONENT)	ES1588	CAT	LLEIDA	RB	1.19297	41.90665	370	12
SORT (ESCOLA DE CAIAC)	ES1248	CAT	LLEIDA	RB	1.13	42.40538	692	8
ALCOVER (MESTRAL)	ES1812	CAT	TARRAGON	RI	1.17992	41.27838	238	12
AMPOSTA (SANT DOMÈNEC -	ES1215	CAT	TARRAGON	SB	0.58165	40.70671	8	12
CONSTANTÍ (GAUDÍ)	ES1123	CAT	TARRAGON	SI	1.21772	41.15492	56	11
ELS GUIAMETS (CAMP DE FUTBOL)	ES1813	CAT	TARRAGON	RB	0.7551	41.10069	220	12
GANDESA (CREU ROJA)	ES1379	CAT	TARRAGON	RB	0.43971	41.0582	368	12
LA SÈNIA (REPETIDOR)	ES1754	CAT	TARRAGON	RB	0.28845	40.643	428	12
REUS (EL TALLAPEDRA)	ES1208	CAT	TARRAGON	ST	1.12017	41.15078	102	12
TARRAGONA (PARC DE LA CIUTAT)	ES1666	CAT	TARRAGON	UB	1.24165	41.11739	13	12
VILA-SECA (RENFE)	ES1117	CAT	TARRAGON	SB	1.15182	41.11209	41	12
ALBACETE	ES1535	CLM	ALBACETE	SB	-1.8521	38.9793	686	10
BARRIO 630	ES1365	CLM	CIUDAD	SI	-4.112	38.7027	685	9
CALLE ANCHA	ES1278	CLM	CIUDAD	UI	-4.11151	38.68925	705	10
CAMPO DE FÚTBOL	ES1279	CLM	CIUDAD	SI	-4.08858	38.68198	685	12
CIUDAD REAL	ES1857	CLM	CIUDAD	SB	-3.9378	38.9939	635	12
INSTITUTO Nº 3	ES1277	CLM	CIUDAD	SI	-4.1083	38.6807	675	11
CUENCA	ES1858	CLM	CUENCA	SB	-2.1297	40.0619	948	11
AZUQUECA DE HENARES	ES1536	CLM	GUADALAJ	SB	-3.2646	40.571	630	12
CAMPISÁBALOS	ES0009	CLM	GUADALAJ	RBREM	-3.1425	41.27417	1360	12
GUADALAJARA	ES1537	CLM	GUADALAJ	UB	-3.17159	40.62984	700	12
ESTACIÓN DE LA SAGRA (ILLESCAS)	ES1963	CLM	TOLEDO	SB	-3.83279	40.11922	548	9
SAN PABLO DE LOS MONTES	ES0001	CLM	TOLEDO	RBREM	-4.35056	39.54694	917	12
TALAVERA DE LA REINA	ES1859	CLM	TOLEDO	SB	-4.8457	39.9586	369	12
TOLEDO2	ES1818	CLM	TOLEDO	SB	-4.0208	39.8681	500	12
ÁVILA 2	ES2029	CyL	ÁVILA	SB	-4.70083	40.66472	1150	7
ARANDA DE DUERO 2	ES1986	CyL	BURGOS	UT	-3.68889	41.66556	801	10
BURGOS 4	ES1443	CyL	BURGOS	UB	-3.63611	42.33611	929	12
MEDINA DE POMAR	ES1987	CyL	BURGOS	RB	-3.47528	42.95194	613	9
MIRANDA DE EBRO 2	ES1346	CyL	BURGOS	UI	-2.94056	42.68806	471	12
CARRACEDELO	ES1591	CyL	LEÓN	RI	-6.72556	42.55861	450	11
CONGOSTO	ES0373	CyL	LEÓN	SI	-6.5208	42.6256	720	12
CORTIGUERA	ES0377	CyL	LEÓN	SI	-6.6433	42.6117	560	12
CUADROS	ES0761	CyL	LEÓN	RI	-5.6389	42.7156	900	10
LA ROBLA	ES1297	CyL	LEÓN	SI	-5.62361	42.80278	945	12
LARIO	ES1989	CyL	LEÓN	RB	-5.08972	43.04139	1140	9
LEÓN 4	ES1988	CyL	LEÓN	SB	-5.56639	42.57528	814	10
LILLO	ES0360	CyL	LEÓN	RI	-6.6039	42.7814	700	9
PALACIOS DEL SIL	ES0354	CyL	LEÓN	RI	-6.44	42.8778	750	9
PONFERRADA 4	ES1790	CyL	LEÓN	SI	-6.58472	42.54278	541	12
VENTOSILLA	ES0196	CyL	LEÓN	RI	-5.66194	42.94417	1130	10
CEMENTOS PORTLAND 1	ES1832	CyL	PALENCIA	RI	-4.47	41.93278	721	11
CEMENTOS PORTLAND 2	ES1833	CyL	PALENCIA	RI	-4.46583	41.94806	732	12
COMPUERTO	ES0362	CyL	PALENCIA	RI	-4.83583	42.84917	1160	10
GUARDO	ES1287	CyL	PALENCIA	UI	-4.84083	42.79528	1120	11
PALENCIA 3	ES1922	CyL	PALENCIA	UT	-4.53833	42.01944	953	11
RENAULT 4	ES1298	CyL	PALENCIA	SI	-4.4944	41.9614	734	11
VILLALBA DE GUARDO	ES0365	CyL	PALENCIA	RI	-4.82722	42.70361	1050	12
EL MAILLO	ES1990	CyL	SALAMANC	RB	-6.22389	40.56972	985	9

SALAMANCA 6	ES1889	CyL	SALAMANC	SB	-5.63972	40.96083	743	12
SEGOVIA 2	ES1967	CyL	SEGOVIA	UT	-4.11056	40.95556	952	10
MURIEL DE LA FUENTE	ES1991	CyL	SORIA	RB	-2.85694	41.72361	1017	10
SORIA	ES1643	CyL	SORIA	UT	-2.46667	41.76667	1090	12
ENERGYWORKS-VA 1	ES1596	CyL	VALLADOLI	UI	-4.715	41.66639	694	12
ENERGYWORKS-VA 2	ES1597	CyL	VALLADOLI	SI	-4.74111	41.68333	753	12
MEDINA DEL CAMPO	ES1162	CyL	VALLADOLI	SI	-4.90917	41.31639	721	11
PUENTE REGUERAR	ES1636	CyL	VALLADOLI	UI	-4.73389	41.65611	691	12
RENAULT 1	ES1354	CyL	VALLADOLI	SI	-4.7325	41.6	706	11
VALLADOLID SUR	ES2042	CyL	VALLADOLI	UT	-4.77222	41.61417	690	6
VEGA SICILIA	ES1632	CyL	VALLADOLI	UT	-4.74667	41.62056	690	12
PEÑAUSENDE	ES0013	CyL	ZAMORA	RBREM	-5.8975	41.23889	985	12
ZAMORA 2	ES1927	CyL	ZAMORA	UT	-5.74639	41.50972	720	10
BADAJOS	ES1601	EXT	BADAJOS	UB	-7.01145	38.88763	390	12
BARCARROTA	ES0011	EXT	BADAJOS	RBREM	-6.92361	38.47278	393	12
MERIDA	ES1819	EXT	BADAJOS	UB	-6.33806	38.9075	214	11
ZAFRA	ES1820	EXT	BADAJOS	SB	-6.395	38.42917	551	11
CÁCERES	ES1615	EXT	CÁCERES	UB	-6.36028	39.47278	389	12
MONFRAGÜE	ES1616	EXT	CÁCERES	RB	-5.93972	39.84917	376	10
PLASENCIA	ES1997	EXT	CÁCERES	SB	-6.14722	40.07778	181	9
A CABANA	ES1960	GAL	CORUÑA	SI	-8.2522	43.4916	33	8
BUSCÁS	ES2049	GAL	CORUÑA	RI	-8.3513	43.116	408	5
CENTRO CIVICO	ES1907	GAL	CORUÑA	SI	-8.506	43.3023	100	10
COMPOSTELA	ES1868	GAL	CORUÑA	SB	-8.5591	42.876	220	12
CORLAB 1	ES1138	GAL	CORUÑA	UT	-8.4206	43.3671	35	12
FERROL	ES1867	GAL	CORUÑA	UT	-8.24312	43.4815	5	12
FRAGA REDONDA (F-2)	ES0094	GAL	CORUÑA	RI	-7.9886	43.4054	478	12
MAGDALENA (B-1)	ES0201	GAL	CORUÑA	SI	-7.8478	43.4539	362	12
NOIA	ES0005	GAL	CORUÑA	RBREM	-8.92361	42.72056	685	12
PAIOSACO	ES1557	GAL	CORUÑA	RI	-8.555	43.2597	210	5
S. VICENTE DE VIGO	ES0901	GAL	CORUÑA	RI	-8.3187	43.2446	160	12
SAN CAETANO	ES1901	GAL	CORUÑA	UT	-8.5311	42.8878	260	11
TORRE DE HÉRCULES	ES1957	GAL	CORUÑA	SB	-8.4092	43.3828	25	11
LOUSEIRAS (B-2)	ES1285	GAL	LUGO	RI	-7.7377	43.5329	590	12
LUGO-FINGOY	ES1905	GAL	LUGO	UT	-7.5509	42.9979	450	11
MOURENCE (C-9)	ES1359	GAL	LUGO	RI	-7.6937	43.313	469	12
O SAVIÑO	ES0016	GAL	LUGO	RBREM	-7.70472	42.63472	506	12
SUR	ES1175	GAL	LUGO	RI	-7.44944	42.71528	600	5
XOVE	ES0339	GAL	LUGO	SI	-7.50778	43.68627	60	6
GOMEZ FRANQUEIRA	ES1096	GAL	OURENSE	UT	-7.8779	42.353	132	12
LAZA	ES2014	GAL	OURENSE	RB	-7.4089	42.0616	760	6
ARENAL	ES1137	GAL	PONTEVED	UT	-8.7421	42.219	53	12
CAMPELO	ES0961	GAL	PONTEVED	RI	-8.6769	42.4275	20	7
ESTACION 2 (OESTE)	ES1439	GAL	PONTEVED	UI	-8.747	42.2029	26	9
ALCALÁ DE HENARES	ES1563	MAD	MADRID	UT	-3.37795	40.47933	589	12
ALCOBENDAS	ES1564	MAD	MADRID	UT	-3.64525	40.54035	671	12
ALCORCÓN	ES1890	MAD	MADRID	UB	-3.8337	40.3419	693	11
ALGETE	ES1838	MAD	MADRID	SB	-3.5033	40.5997	721	12
ARANJUEZ	ES1611	MAD	MADRID	SB	-3.5914	40.03327	512	12
ARGANDA DEL REY	ES1801	MAD	MADRID	UI	-3.45883	40.30069	584	12
ARTURO SORIA	ES0124	MAD	MADRID	UB	-3.63917	40.44	698	12
BARAJAS - PUEBLO	ES1645	MAD	MADRID	UB	-3.575	40.47472	631	10
BARRIO DEL PILAR	ES1521	MAD	MADRID	UT	-3.71139	40.47833	673	12
CASA DE CAMPO	ES1193	MAD	MADRID	SB	-3.74917	40.42	645	12
COLLADO VILLALBA	ES1803	MAD	MADRID	UT	-4.01425	40.6339	873	12
COLMENAR VIEJO	ES1613	MAD	MADRID	UT	-3.7739	40.6646	905	12
COSLADA	ES1869	MAD	MADRID	UT	-3.5424	40.4306	594	12
EL ATAZAR	ES1802	MAD	MADRID	RBREM	-3.4679	40.909	995	12
EL PARDO	ES1945	MAD	MADRID	SB	-3.77444	40.51806	700	10
ENSANCHE DE VALLECAS	ES1941	MAD	MADRID	UB	-3.61194	40.37278	630	10

ESCUELAS AGUIRRE	ES0118	MAD	MADRID	UT	-3.68222	40.42167	672	12
FAROLILLO	ES0126	MAD	MADRID	UB	-3.73194	40.39472	625	12
FUENLABRADA	ES1565	MAD	MADRID	UI	-3.80095	40.28151	674	12
GETAFE	ES2028	MAD	MADRID	UT	-3.71687	40.31452	622	7
GUADALIX DE LA SIERRA	ES1805	MAD	MADRID	RB	-3.70215	40.78063	852	12
JUAN CARLOS I	ES1946	MAD	MADRID	SB	-3.60889	40.465	669	10
LEGANÉS	ES1567	MAD	MADRID	UT	-3.7545	40.3397	640	12
MAJADAHONDA	ES1612	MAD	MADRID	SB	-3.8689	40.4461	722	12
MÓSTOLES	ES1568	MAD	MADRID	SB	-3.87677	40.3242	650	12
ORUSCO DE TAJUÑA	ES1806	MAD	MADRID	RBREM	-3.2211	40.2876	795	12
PLAZA DEL CARMEN	ES1422	MAD	MADRID	UB	-3.70333	40.41917	657	12
RETIRO	ES1939	MAD	MADRID	UB	-3.68556	40.40972	672	10
RIVAS-VACIAMADRID	ES1807	MAD	MADRID	SB	-3.5429	40.3597	610	12
SAN MARTIN DE VALDEIGLESIAS	ES1808	MAD	MADRID	RB	-4.3981	40.3677	707	12
TORREJON DE ARDOZ	ES1752	MAD	MADRID	SB	-3.4776	40.4495	581	12
TRES OLIVOS	ES1947	MAD	MADRID	UB	-3.68972	40.50056	715	10
VALDEMORO	ES1809	MAD	MADRID	SB	-3.68027	40.18524	610	12
VILLA DEL PRADO	ES1810	MAD	MADRID	RBREM	-4.2752	40.2479	469	12
VILLAREJO DE SALVANES	ES1811	MAD	MADRID	ST	-3.2766	40.1672	761	12
VILLAVERDE	ES0125	MAD	MADRID	UB	-3.705	40.34694	593	9
ALCANTARILLA	ES1627	MUR	MURCIA	SI	-1.23083	37.97556	80	12
ALUMBRES	ES0651	MUR	MURCIA	SI	-0.9133	37.6033	60	12
CARAVACA	ES1882	MUR	MURCIA	RB	-1.86861	38.11472	1	12
MOMPEAN	ES1921	MUR	MURCIA	UB	-0.97528	37.60306	10	9
SAN BASILIO	ES1633	MUR	MURCIA	ST	-1.14472	37.99361	40	12
ALSASUA	ES1749	NAV	NAVARRA	SB	-2.1731	42.8981	530	8
FUNES	ES1662	NAV	NAVARRA	RI	-1.8083	42.3083	460	12
ITURRAMA	ES1472	NAV	NAVARRA	UB	-1.65139	42.80722	449	12
PLAZA DE LA CRUZ	ES1740	NAV	NAVARRA	UT	-1.64	42.81222	455	12
ROTXAPEA	ES1747	NAV	NAVARRA	UB	-1.64944	42.82694	418	11
SANGUESA	ES1755	NAV	NAVARRA	SI	-1.2825	42.58056	397	9
TUDELA	ES1661	NAV	NAVARRA	RI	-1.6269	42.0747	383	12
AGURAIN	ES1544	P.VAS	ÁLAVA	SB	-2.3937	42.849	594	12
EL CIEGO	ES1672	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.61944	42.51833	480	12
LLODIO	ES1349	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.96337	43.14407	122	12
VALDEREJO	ES1489	P.VAS	ÁLAVA	RBREM	-3.2317	42.8752	911	12
AVENIDA TOLOSA	ES1697	P.VAS	GUIPÚZCO	UT	-2.0109	43.3094	3	11
AZPEITIA	ES1501	P.VAS	GUIPÚZCO	UT	-2.2682	43.1804	110	12
PAGOETA	ES1599	P.VAS	GUIPÚZCO	RB	-2.155	43.25056	225	10
PUYO	ES1696	P.VAS	GUIPÚZCO	UB	-1.98444	43.30278	88	9
CASTREJANA	ES2058	P.VAS	VIZCAYA	SI	-2.97344	43.25811	175	5
DURANGO	ES1490	P.VAS	VIZCAYA	UI	-2.63794	43.16832	113	11
MUNDAKA	ES1491	P.VAS	VIZCAYA	RB	-2.70318	43.40592	116	10
MUSKIZ	ES0587	P.VAS	VIZCAYA	SI	-3.11272	43.32074	30	12
PARQUE EUROPA	ES1713	P.VAS	VIZCAYA	UB	-2.9023	43.2549	76	12
ZALLA	ES1598	P.VAS	VIZCAYA	UB	-3.1344	43.21291	62	12
ALFARO	ES1649	RIO	RIOJA (LA)	RI	-1.744	42.176	350	12
ARRÚBAL	ES1779	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.239	42.44	336	12
GALILEA	ES1746	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.232	42.341	570	12
LA CIGÜEÑA	ES1602	RIO	RIOJA (LA)	UB	-2.428	42.464	385	12
PRADEJÓN	ES1753	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.059	42.34	380	12

Tabla S1.2. De izquierda a derecha: Métrica, número de estaciones con datos válidos utilizados para las evaluaciones de la niveles en 2015–2019 y de tendencias (estas cantidades son variables y dependen de las limitaciones de la calidad de los datos descritas en la sección de metodología), porcentaje de estaciones con tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) con respecto al número total de estaciones, número absoluto de estaciones con tendencias, porcentaje de estaciones con tendencias, y porcentaje de estaciones con tendencias con respecto a las estaciones que tienen tendencias con significancia estadística. Las tendencias crecientes y decrecientes se simbolizan mediante flechas.

Métrica	Niveles en 2015–2019 (número de estaciones)	Tendencias (2008–2019) (número de estaciones)	% estaciones con tendencia	número estaciones con tendencia		% estaciones con tendencia		% de tipo de tendencia (en las estaciones que registran tendencias)	
				↑	↓	↑	↓	↑	↓
O3YR	364	304	18%	47	9	15%	3%	84%	16%
O3AS	364	311	16%	36	14	12%	5%	72%	28%
SOMO35	364	303	17%	31	20	10%	7%	61%	39%
EU60	364	303	13%	17	23	6%	8%	43%	58%
4MDA8	363	300	11%	12	22	4%	7%	35%	65%
IT90	364	304	0.33%	1	0	0%	0%	100%	0%
AOT40 veg.	133	112	12%	8	5	7%	4%	62%	38%
AOT40 for.	133	113	14%	8	8	7%	7%	50%	50%
NOAS	414	313	39%	9	122	3%	39%	7%	93%
NO2AS	414	319	40%	1	129	~0%	40%	1%	99%

Tabla S1.3. Número de estaciones por tipo. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM. Para los datos de NO y NO₂, se utiliza un mayor número de estaciones.

Tendencias (2008–2019)

Métrica	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	34	23	25	54	38	10	48	19	53
O3AS	35	23	24	55	40	10	48	22	54
SOMO35	34	23	25	54	37	10	48	19	53
EU60	34	23	25	54	37	10	48	19	53
4MDA8	33	23	24	53	37	10	46	21	53
IT90	34	23	25	54	38	10	48	19	53
AOT40 veg.	34	23	-	55	-	-	-	-	-
AOT40 for.	35	23	-	55	-	-	-	-	-
NOAS	20	20	27	44	35	16	54	25	72
NO2AS	20	20	27	45	36	16	55	27	73

Niveles en 2015–2019

Métrica	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	44	24	32	65	48	10	54	26	61
O3AS	44	24	32	65	48	10	54	26	61
SOMO35	44	24	32	65	48	10	54	26	61
EU60	44	24	32	65	48	10	54	26	61
4MDA8	44	24	32	65	48	10	54	26	61
IT90	44	24	32	65	48	10	54	26	61
AOT40veg	44	24	-	65	-	-	-	-	-
AOT40for	44	24	-	65	-	-	-	-	-
NOAS	32	24	42	61	51	17	65	36	86
NO2AS	32	24	42	61	51	17	65	36	86

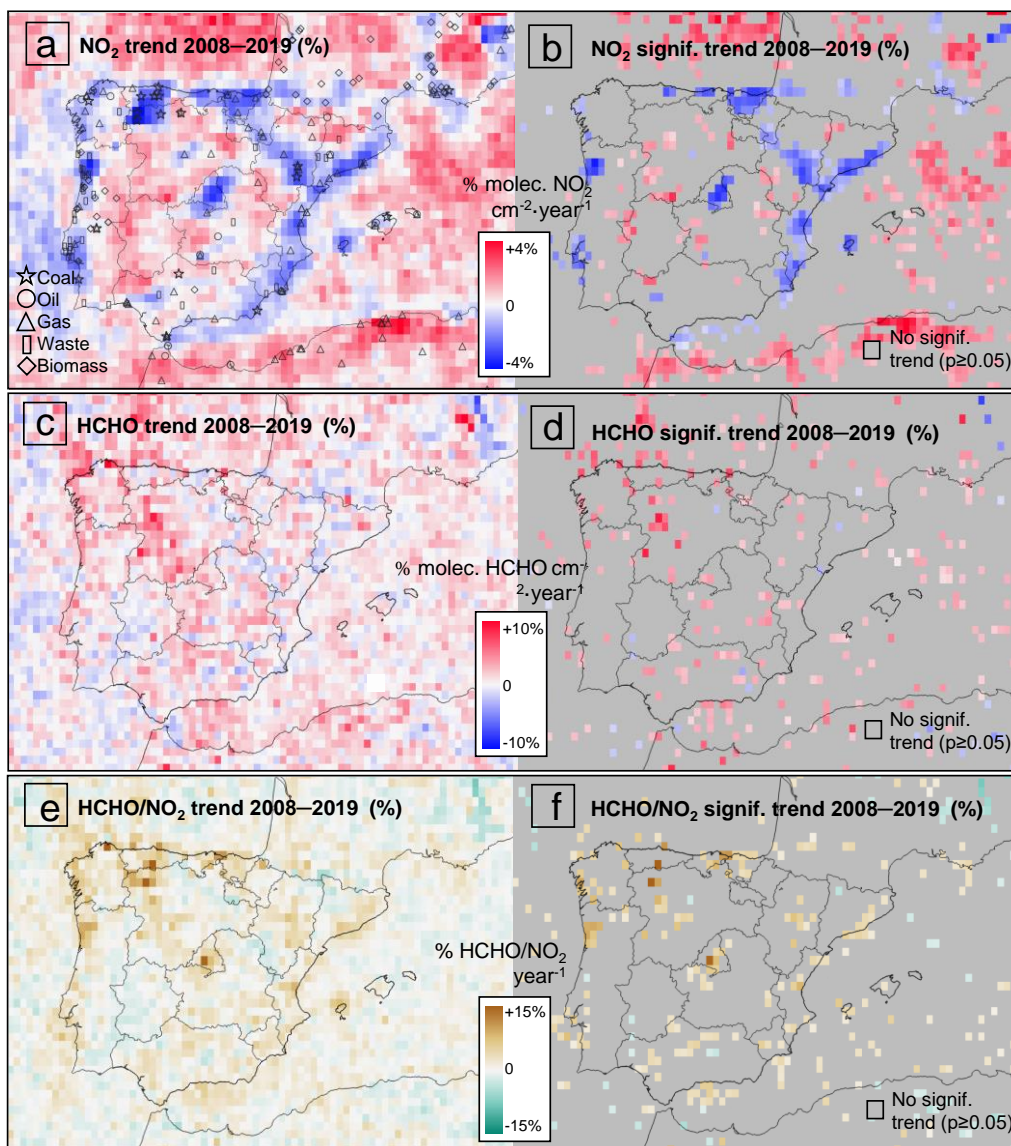


Figura S1.2. Distribución espacial de la columna troposférica de NO_2 y HCHO para abril-septiembre, medidas por OMI-NASA, y relación HCHO/NO_2 . Cada píxel cubre un área de $13 \times 24 \text{ km}^2$. (a, c, e) tendencias relativas (%) para 2008–2019; and (b, d, f) tendencias relativas trends (%) para 2008–2019 mostrando solo píxeles con tendencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$). Los píxeles grises tienen $p \geq 0.05$. Las variaciones absolutas se encuentran en la Figura 13 del texto principal. (Massagué et al., 2024)

S2. Relaciones entre parámetros meteorológicos y niveles de ozono

La columna izquierda de la Figura S2.1 (subfiguras a, d, g, j, m, p, s y v) y también en el texto principal Figura 15a) muestra la variación espacial en 2015–2019 de parámetros meteorológicos que pueden influir en los niveles de O_3 (Jacob and Winner, 2009; von Schneidemesser et al., 2015; Otero et al., 2016; Coates et al., 2016; Lefohn et al., 2018; Wei et al., 2022). Los datos representan promedios de abril a setiembre y son obtenidos de reanálisis de ERA5 (Hersbach et al., 2019). Estos incluyen: la temperatura (Figura 15 en el texto principal), la radiación solar descendente (o *downward* en inglés) en superficie, la radiación UV descendente en superficie, la nubosidad, la altura de la capa límite, la velocidad del viento en superficie, la evaporación, la presión en superficie y la precipitación total.

Las condiciones meteorológicas predominantes exhiben una marcada variabilidad a lo largo de su geografía, como se aprecia en las Figuras 15 y S2.1. Esta variabilidad, junto con otros factores, contribuye a la creación de condiciones propicias para la producción y acumulación de O_3 en las zonas costeras del Mediterráneo y en las regiones del sur del país (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti, 2001). Como resultado, las concentraciones de O_3 muestran una variabilidad significativa en todo el territorio, como se observa en las evaluaciones presentadas en las Figuras 2 a 5 de este informe.

Los resultados indican que la variación espacial de O_3 está relacionada con la parte específica de la distribución de O_3 que se esté considerando (consulte la Sección 3.1 del texto principal). En el caso de métricas de O_3 que se centran en niveles moderados, se observa un gradiente Cantábrico-Mediterráneo de O_3 debido a factores climáticos. Sin embargo, para métricas que se centran en porciones más elevadas de la distribución de O_3 , este gradiente climático tiende a atenuarse en favor de regiones con concentraciones elevadas de O_3 en las proximidades de aglomeraciones urbanas con una formación local/regional de O_3 relevante.

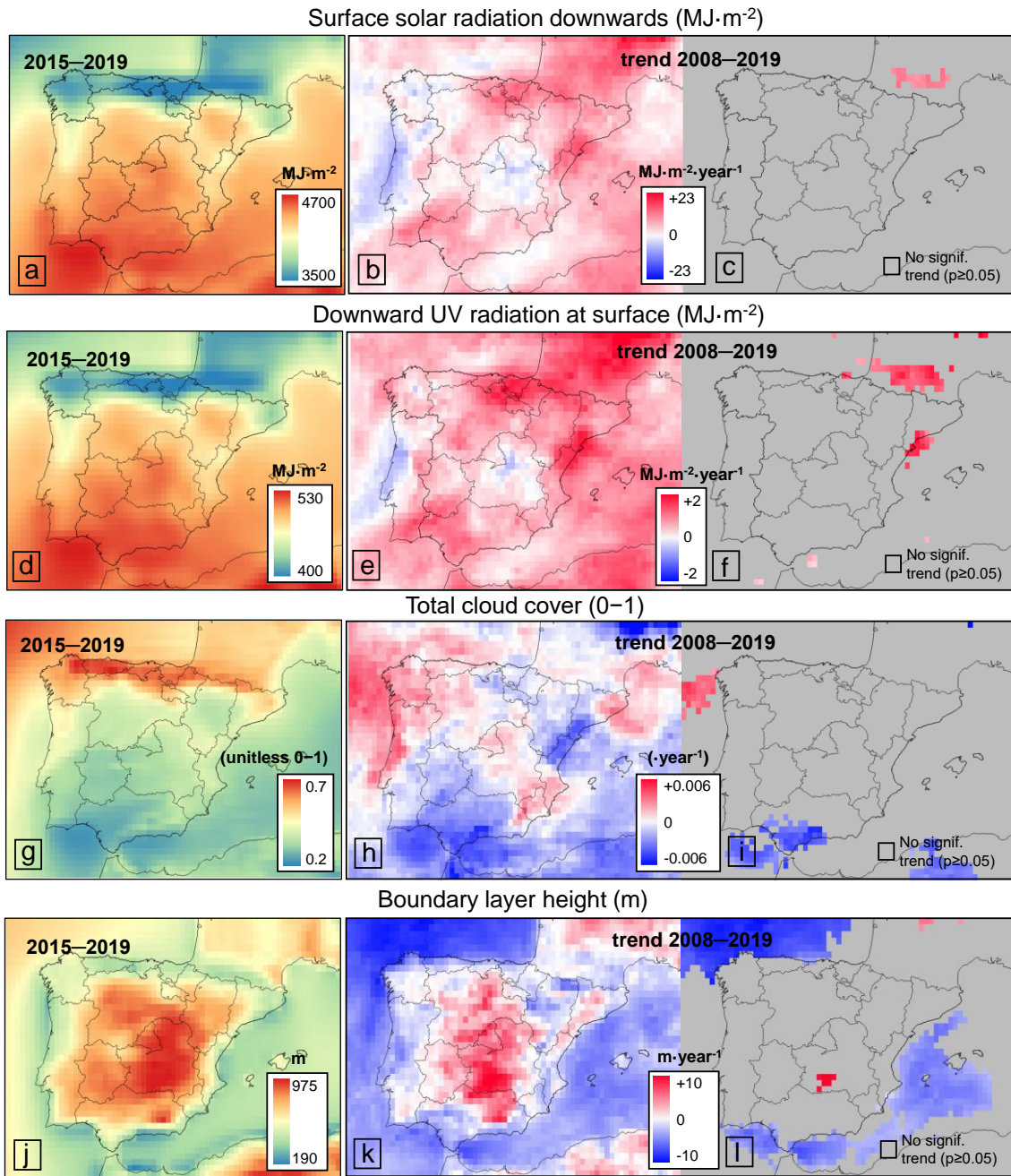


Figura S2.1. Parámetros meteorológicos relevantes para el O_3 (agregaciones para abril-septiembre). La columna más a la izquierda muestra las distribuciones espaciales en 2015–2019, la columna del medio ilustra los cambios que ocurrieron durante 2008–2019 y la columna más a la derecha indica cuáles de estos cambios fueron estadísticamente significativos ($p < 0.05$). (Calculado a partir de datos promediados mensualmente de ERA5). Los parámetros mostrados son, por orden, radiación solar descendente en superficie, radiación UV descendente en superficie, nubosidad ('0' es cielo despejado y '1' cielo cubierto), y altura de la capa límite. (Massagué et al., 2024)

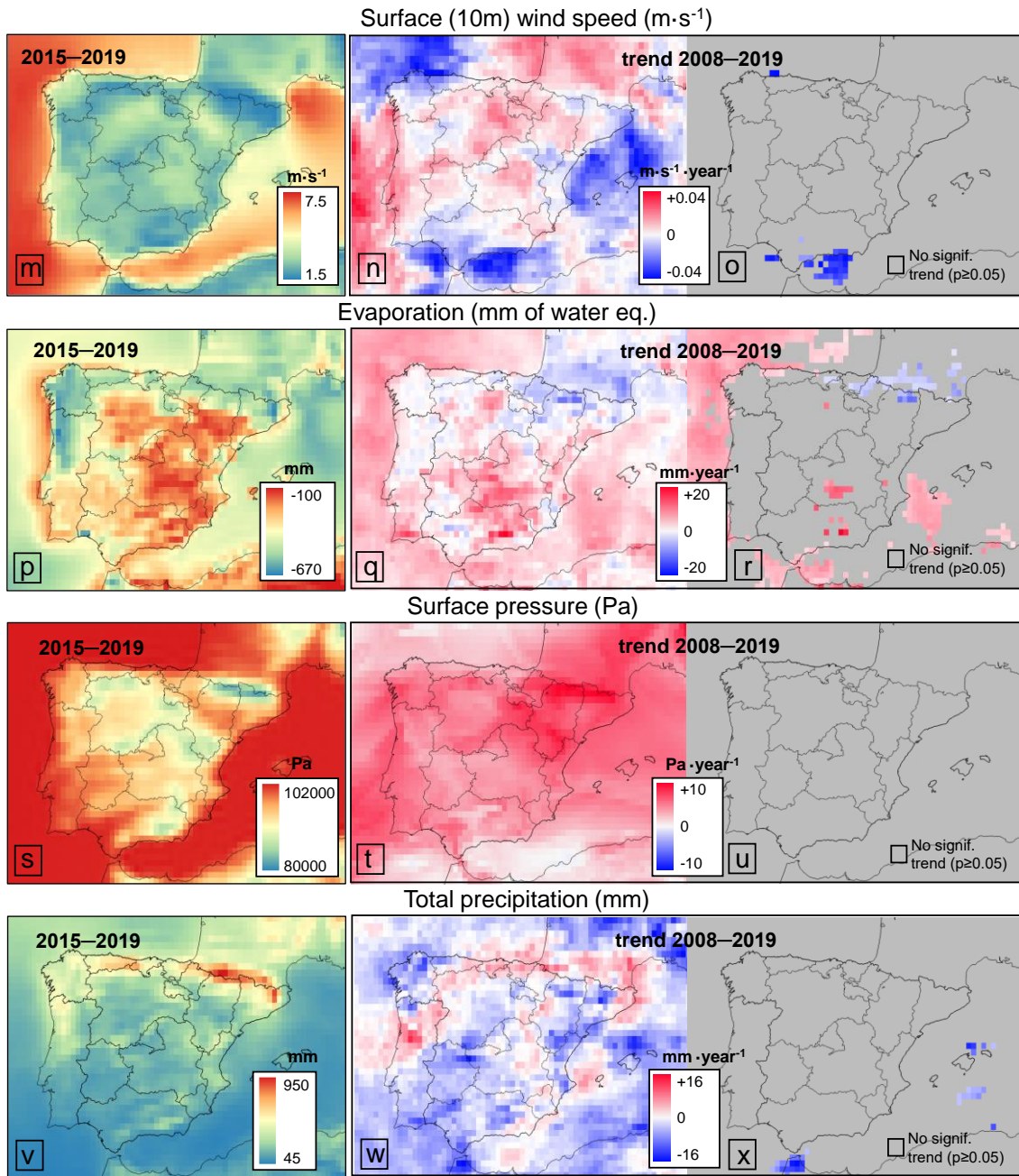


Figura S2.1. Continuación. Mismo pie de figura. En este caso los parámetros mostrados son, por orden, viento en superficie, evaporación, presión en superficie, precipitación total. (Massagué et al., 2024)

En esta sección, se exploran las relaciones entre parámetros meteorológicos clave, la ubicación geográfica y los niveles de O_3 para algunas métricas específicas. Se han calculado los promedios de los parámetros meteorológicos durante la temporada de O_3 y se han relacionado con los datos de O_3 recopilados en más de 360 estaciones de monitoreo de la calidad del aire, utilizando sus coordenadas geográficas. Para facilitar la comprensión, se ha establecido un sistema de coordenadas (x, y) cuyo punto de origen está ubicado en la esquina noroeste del área de estudio, utilizando las coordenadas de latitud 44.5 grados y longitud -10 grados (consulte la Figura S2.2). En este nuevo sistema de coordenadas, el desplazamiento hacia el este se traduce en un

aumento en la coordenada 'x', mientras que el desplazamiento hacia el sur se traduce en un aumento en la coordenada 'y' desde el nuevo origen de coordenadas (Figura S4.2, izquierda).

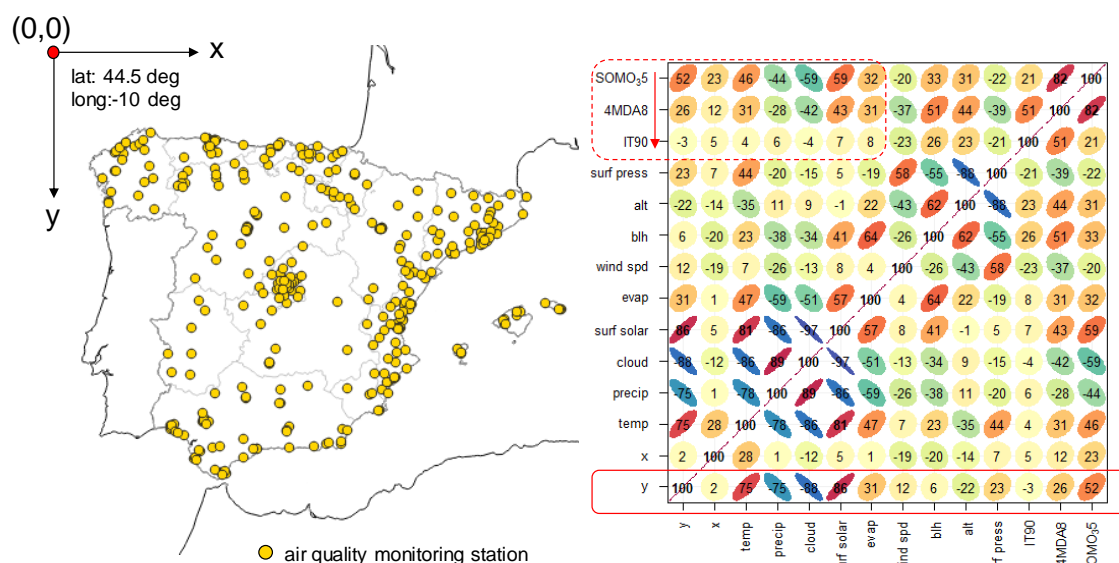


Figura S2.2. (Izquierda) Origen de las coordenadas y ubicación de las estaciones de monitoreo de la calidad del aire utilizadas para generar la matriz de correlación. (Derecha) Matriz de correlación generada mediante Openair (Carslaw y Ropkins, 2012), que calcula las correlaciones de Pearson entre los niveles de O_3 , la posición geográfica expresada en las coordenadas 'x' e 'y', la altitud y los parámetros meteorológicos. Se han empleado tres métricas de O_3 (SOMO35, 4MDA8 e IT90, para obtener más información, consulte la Tabla 1 en el texto principal). Los parámetros meteorológicos utilizados son los mismos que se presentan en la Figura S2.1, con la excepción de la "radiación UV descendente en la superficie". Las abreviaturas empleadas son: presión de superficie, altitud, altura de la capa límite, velocidad del viento, evaporación, radiación solar en la superficie, nubosidad, precipitación y temperatura. (Massagué et al., 2023)

Mediante el uso del script R Openair (Carslaw y Ropkins, 2012), se ha generado una matriz de correlación que facilita la visualización de las relaciones entre las variables (Figura S2.2, derecha). Esta herramienta de visualización representa las correlaciones de tres maneras: mediante formas (utilizando elipses), colores y valores numéricos en una escala de 0-100. Las elipses funcionan como una representación visual de un gráfico de dispersión, mostrando la relación entre dos variables. Cuando existe una correlación positiva perfecta (100) según el coeficiente de Pearson, se traza una línea con una pendiente positiva de 45 grados. En contraste, cuando no hay correlación, la forma se convierte en un círculo, lo que representa un conjunto de puntos que carece de una relación discernible.

La Figura S2.2 ilustra las asociaciones entre las variables. En consonancia con la variabilidad espacial que se observa cualitativamente en la Figura S2.1, la coordenada 'y' muestra asociaciones positivas fuertes (entre 75 y 86) con la temperatura, la radiación solar y, como es de esperar, asociaciones negativas fuertes (entre -75 y -88) con la precipitación y la nubosidad. También se observa una correlación positiva de magnitud débil entre la coordenada 'y' y la evaporación. La coordenada 'x' también muestra cierta correlación con la temperatura (28), lo que indica que las temperaturas tienden a aumentar hacia el este, posiblemente debido a la influencia del Mediterráneo.

Los valores de SOMO35 (una métrica centrada en la parte media de la distribución de O_3) muestran una asociación positiva moderada (52) con la coordenada 'y' (y una asociación positiva débil (23) con la coordenada 'x'), lo que respalda el gradiente Cantábrico-Mediterráneo mencionado previamente en el texto principal. Además, se observan asociaciones positivas de moderadas a moderadamente fuertes con la radiación solar (59) y la temperatura (46), y lógicamente, asociaciones negativas de magnitud similar con la precipitación (-44) y la nubosidad (-59). Estas relaciones entre los parámetros meteorológicos, las coordenadas geográficas y los niveles de O_3 son coherentes con lo mencionado anteriormente, es decir, que las condiciones meteorológicas tienden a ser más favorables para la producción de O_3 en las áreas del sur y el Mediterráneo (en línea con, por ejemplo, Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti, 2001).

Como se señala en el texto principal, los resultados también indican que, a medida que la métrica de O_3 considerada se centra en una parte más alta de la distribución de concentraciones de O_3 , la influencia meteorológica disminuye en favor de otros factores, como la presencia de emisiones a barlovento o situaciones de recirculación y acumulación de contaminantes (consultar Querol et al., 2016 y las referencias pertinentes). Para simplificar, la Figura S2.2 presenta solo tres métricas de O_3 , pero se considera que estas son suficientemente ilustrativas, ya que abarcan la parte media de la distribución de concentraciones de O_3 (SOMO35) y las partes más altas a extremas (4MDA8, IT90; consultar la Tabla 1 en el texto principal para obtener una descripción completa de las métricas). Se observa cómo, factores como la posición (x, y), la temperatura, la precipitación, la nubosidad, la radiación solar y la evaporación presentan una influencia variable, de mayor a menor, medida a través de coeficientes de Pearson más bajos, desde SOMO35 hasta IT90 (área delimitada con líneas punteadas en la Figura S2.2). Esto es coherente con el hecho de que los niveles de O_3 tienen una relación menos marcada con los parámetros meteorológicos contemplados aquí, ya que se ven influenciados por los otros factores mencionados.

Otros parámetros meteorológicos considerados muestran un comportamiento variable que proporciona información adicional; por ejemplo, la velocidad del viento presenta una correlación negativa más marcada con la métrica 4MDA8 (-37) en comparación con SOMO35 (-20), y la altura de la capa límite presenta una correlación positiva más sólida con 4MDA8 (51) en comparación con SOMO35 (33). Esto sugiere que estos dos factores meteorológicos probablemente influyen en mayor medida en episodios severos de O_3 , según lo cuantificado por la métrica 4MDA8, que en niveles intermedios (SOMO35), y que estos episodios tienden a ocurrir en condiciones de estancamiento y con alturas de capa límite más elevadas.

S3. Información relacionada con emisiones de precursores

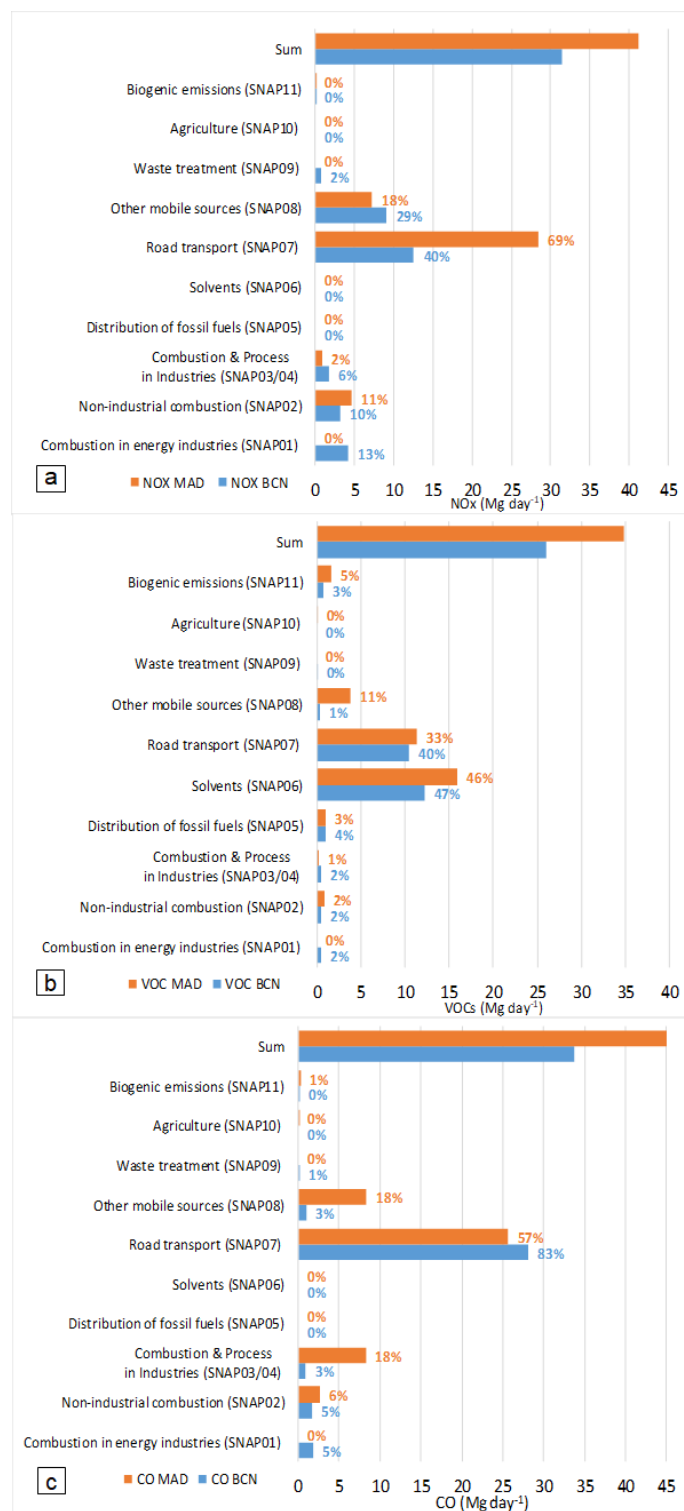


Figura S3.1. Emisiones de (a) NO_x, (b) COVs y (c) CO en Madrid (MAD) y Barcelona (BCN) en 2011. (Massagué et al., 2024). La longitud de las barras muestra el valor absoluto (según el eje de abscisas) y el porcentaje muestra la proporción de cada sector con respecto a las emisiones totales (columna "Suma"). Los sectores tienen una denominación "SNAP" distinta a la utilizada en el texto principal que utiliza la clasificación usada por la EEA. Ver: https://www.ceip.at/fileadmin/inhalte/ceip/00_pdf_other/2019/06122019_conversiontablereportinqcodes.xlsx y

Apéndice 4 en <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-emissions-inventory-report> para tablas de conversión útiles. De acuerdo a éstas, el sector de “Solventes” (SNAP06) está incluido en el sector “industria” que se considera en el texto principal, que utilizaba la clasificación de sectores de la EEA.

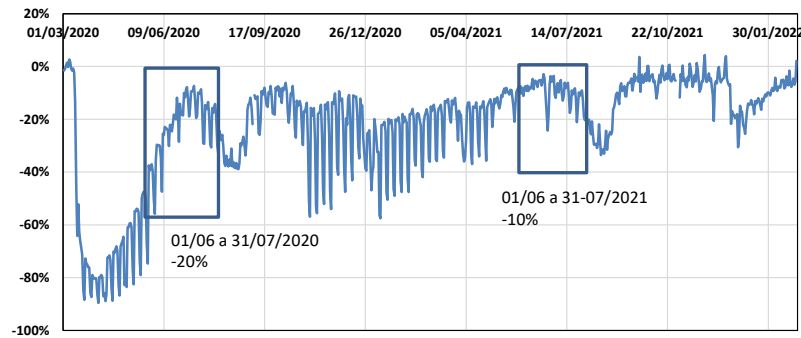


Figura S3.2. Evolución de tráfico rodado. Porcentaje de variación de vehículos circulantes desde marzo de 2020 a diciembre de 2021 en la ciudad de Barcelona respecto a la media 01–13/03/2020.

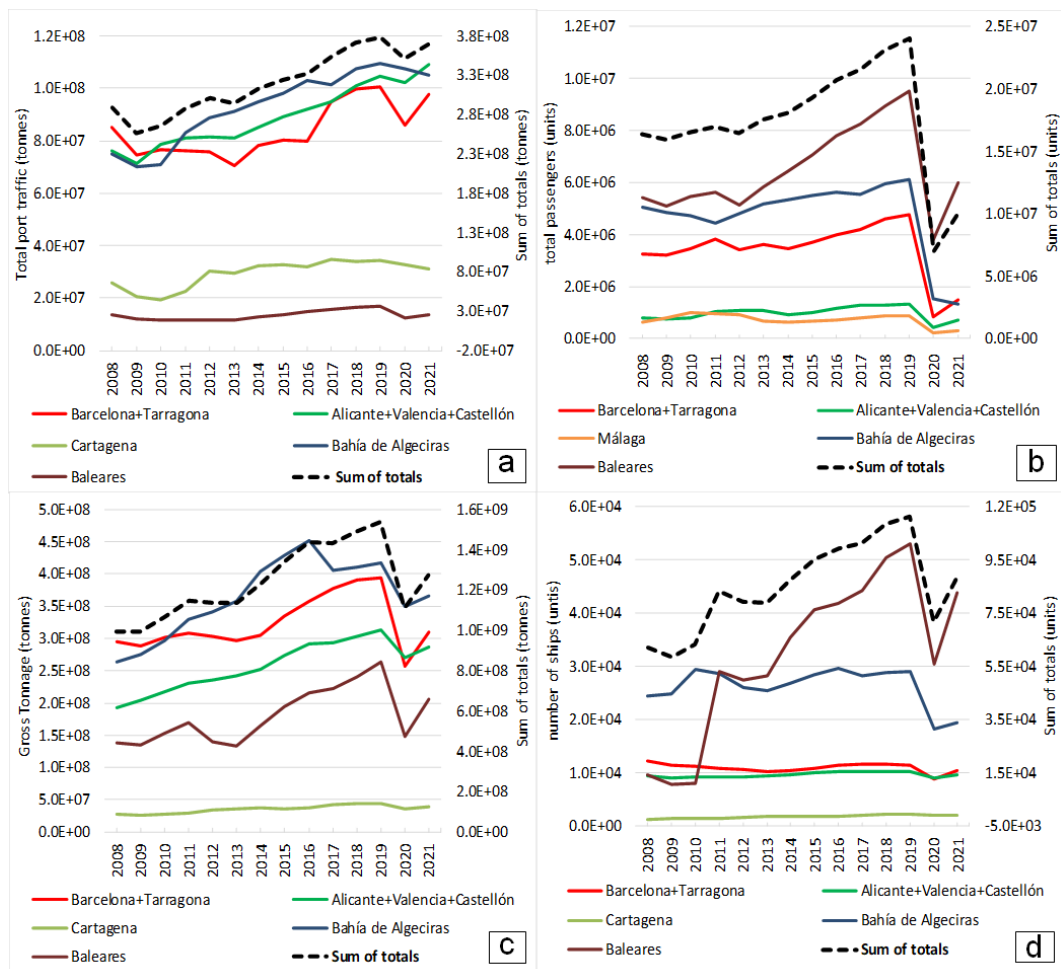


Figura S3.3. Datos del transporte marítimo en los principales puertos del Mediterráneo español y del Mar de Alborán durante 2008–2021 (datos de Puertos del Estado, 2022). Sólo se muestran los 5 principales puertos por métrica. (a) Tráfico portuario total, (b) Total de pasajeros, (c) Tonelaje bruto y (d) Número de buques. Véanse las unidades en los ejes Y. (https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/Paginas/CuadroMando_anual.aspx). (Massagué et al., 2024)

Referencias

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

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

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

Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., García-Pando, C.P., and Querol, X.: Spatiotemporal variations of tropospheric ozone in Spain (2008–2019), *Env. Int.*, 176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107961>, 2023

Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., et al: Drivers of divergent trends in tropospheric ozone hotspots in Spain, 2008–2019, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2024

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

Puertos del Estado: Annual Statistical Report of the state-owned port System. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/Paginas/CuadroMando_anual.aspx Último acceso: 11 mayo 2023, 2022

Solargis. Global Solar Atlas 2.0, a free, web-based application is developed and operated by the company Solargis s.r.o. on behalf of the World Bank Group, utilizing Solargis data, with funding provided by the Energy Sector Management Assistance Program (ESMAP). <https://globalsolaratlas.info> , último acceso: 21 enero 2023., 2019

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

WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, último acceso: 5 Abril 2022., 2021