

EPISODIOS DE OZONO EN ANDALUCÍA ORIENTAL

INFORME PLAN DE OZONO

Realizado por:



Para:

**Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático,
Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo
Sostenible, Junta de Andalucía**



**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 2023

CONTENIDO

OBJETO DEL INFORME.....	3
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	4
2. METODOLOGÍA.....	6
2.1 Área de estudio	6
2.2 Bases de datos utilizadas	7
2.3. Métricas de O ₃ y algunos precursores: niveles actuales y estimación de tendencias	8
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
3.1 Vientos dominantes en superficie	10
3.2 Precursores de O ₃	11
3.2.1 Datos de inventarios de emisiones de precursores.....	11
3.2.2 Patrones espacio-temporales de NO y NO ₂	12
3.3 Dinámica del O ₃ : patrones espacio-temporales generales	15
3.3.1 Variación espacial de las métricas de O ₃	15
3.3.2 Tendencias de las métricas de O ₃	17
3.3.3 Patrones temporales de O ₃ (MDA8)	19
3.4 Episodios: superaciones del Valor Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (VOLP)	22
3.4.1 Zona de Granada.....	22
3.4.2 Zona de Málaga.....	25
3.4.3 Zona de Almería.....	29
3.4.4 Zona del Este	30
3.5 Niveles de O ₃ en 2020–2022	33
4. CONCLUSIONES	41
5. BIBLIOGRAFÍA	44
6. MATERIAL SUPLEMENTARIO	49

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 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). A continuación, se resumen las actuaciones, previstas para el programa de 4 años.

Por parte del CSIC

- Estudio de tendencias de concentraciones de O₃ y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2023.
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O₃ durante el período de confinamiento por la COVID-19 y años posteriores.
- **Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O₃ en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León, Comunidad Valenciana, País Vasco y Puertollano.**
- 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 diversas y medidas en continuo de COVs en Barcelona.

Por parte del BSC

- Modelización de episodios de O₃. Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León).
- 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.

El presente informe fue originalmente elaborado para la Junta de Andalucía y se ha actualizado para 2022 y completado en algunas secciones. El sector oriental andaluz presenta niveles elevados de O₃ y esta zona no se había incluido en estudios anteriores para el Plan de Ozono. El informe se centra en las actuaciones resaltadas en negrita más arriba, y resume la fenomenología de episodios de O₃ en este sector.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La directiva Europea de Calidad del Aire (2008/50/CE) establece para el ozono (O_3), umbrales de concentración para la protección de la salud humana. Por un lado, el Valor Objetivo a Largo Plazo (VOLP), todavía no en vigor, está establecido en una concentración de O_3 máxima diaria de $120 \mu g \cdot m^{-3}$, calculada a partir de las medias móviles octohorarias (MDA8). La superación de dicho VOLP durante más de 25 días por año civil de promedio durante 3 años, implica el incumplimiento del Valor Objetivo (VO), umbral sí en vigor en la actualidad (EC, 2008). Por otro lado, la directiva establece también límites horarios de concentración de O_3 , el umbral de información (UI, $180 \mu g \cdot m^{-3}$) y el umbral de alerta (UA, $240 \mu g \cdot m^{-3}$).

Los valores de O_3 que se registran en Andalucía son entre los más altos del país, siendo el Valle del Guadalquivir, uno de los *hotspots* de O_3 a nivel nacional (Querol et al., 2016; Massagué et al., 2023). En múltiples estaciones de calidad del aire de esta comunidad se supera habitualmente el VO de la directiva, y el VOLP se supera sistemáticamente en todas las estaciones andaluzas que tienen monitor de O_3 excepto en unas pocas bajo la influencia de las emisiones de tráfico u otras fuentes, debido al consumo de O_3 por las mismas, situadas en el área Algeciras-Gibraltar y en menor medida y en función del año, en Sevilla o Almería. Estos niveles de O_3 , implican una lógica superación de los valores guía de la OMS, significativamente más estrictos (MDA8= $100 \mu g \cdot m^{-3}$; OMS, 2021) que los umbrales de la directiva, como sucede también con el 99% de la población urbana a nivel europeo, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2020). Desde finales de 2021, la OMS estableció otro valor guía, que recomienda un máximo de $60 \mu g \cdot m^{-3}$ como promedio de las MDA8 en los 6 meses con mayores concentraciones de O_3 (OMS, 2021). En cuanto a los umbrales horarios de la directiva, éstos se superan poco frecuentemente en la comunidad, excepto en la ciudad de Sevilla, donde el UI se supera más de 2 veces al año de promedio. Sin embargo, este es un valor muy por debajo de otros *hotspots* de O_3 españoles como Puertollano, área de Madrid o la Plana de Vic (en el norte de Barcelona), con entre 9 y 18 superaciones anuales (Massagué et al., 2023).

La fenomenología del O_3 en el Valle del Guadalquivir se ha estudiado previamente a nivel regional (Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2016; Massagué et al., 2021; in 't Veld et al., 2021), o a escala local, en poblaciones o localizaciones específicas del Valle (Adame et al., 2008, 2009, 2010; Domínguez-López et al., 2014; Hernández-Ceballos et al., 2022; entre otros).

Según nuestro conocimiento existen algunos estudios respecto a la fenomenología del O_3 en otras zonas de Andalucía diferentes del Valle del Guadalquivir (e.g. Dueñas et al., 2002; 2004, Adame et al., 2014; López-Muñoz et al., 2018). Sin embargo, dichos estudios no están actualizados y/o no utilizan información de algunas estaciones de calidad del aire que consideramos de interés, por registrar altos niveles de O_3 . Algunas de estas estaciones han sido instaladas posteriormente a la realización de dichos estudios y tienen interés por hallarse bajo la influencia de focos de emisión como por ejemplo Málaga o centrales térmicas.

El objetivo de este informe es el de actualizar y profundizar en el estudio de la fenomenología de la contaminación por O_3 en Andalucía Oriental mediante el análisis de (i) series históricas de datos de concentración de O_3 y precursores medidos en todas las estaciones de vigilancia de la calidad del aire disponibles, (ii) observaciones de NO_2 troposférico realizadas por satélite, (iii) datos de emisión de precursores de los inventarios nacionales de emisión y (iv) parámetros

meteorológicos medidos en estaciones de la AEMET, para aportar información sobre el origen y causas de los episodios de contaminación por O₃, en esta área de interés.

Para este informe, se ha seleccionado un periodo de estudio (2008-2019), enmarcado entre dos eventos que tuvieron una gran influencia en los niveles de emisión de precursores a nivel global, por un lado, la Crisis Financiera de 2007-2008 y por el otro, el brote de la pandemia de COVID-19 en 2020 (Querol et al., 2014; Sokhi et al., 2021). Consideramos que dicho periodo de análisis es relevante para el estudio de medidas políticas de reducción de emisión de precursores de O₃ en la actualidad. Por otro lado, también se han estudiado los niveles de O₃ en 2020 y 2021 a modo comparativo.

2. METODOLOGÍA

2.1 Área de estudio

La orografía andaluza juega un papel importante en la dinámica de la contaminación atmosférica en Andalucía (Diéguez et al., 2009) y se caracteriza por la disposición SW-NE del Valle del Guadalquivir entre dos grandes sistemas montañosos, en el norte se enmarca con Sierra Morena, y en el sur, área de interés de este informe (Figura 1), el Sistema Bético. Dicho sistema se caracteriza por un complejo relieve formado por la cordillera Penibética, que discurre de forma paralela muy próxima a la costa, desde Málaga hasta Murcia, el sistema Subbético que, por encima del anterior llega desde Gibraltar hasta Jaén, y la cordillera Prebética que se prolonga hacia el este desde las zonas orientales de Jaén y Granada.

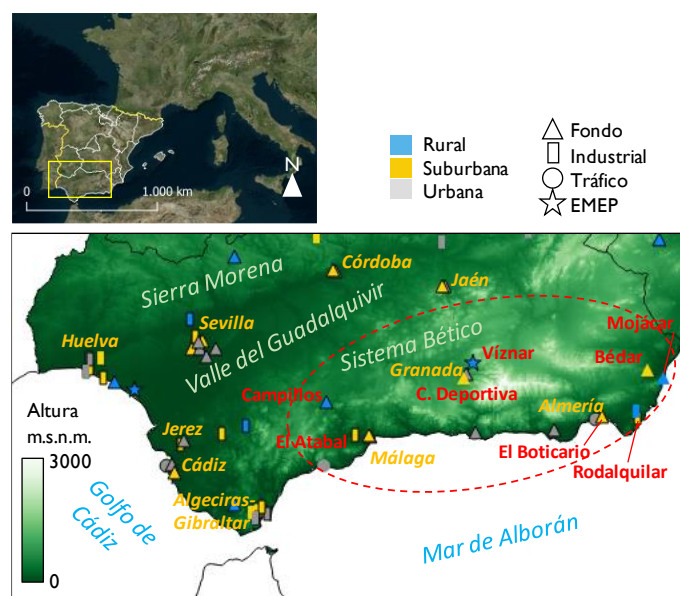


Figura 1. Área de estudio, marcada en línea punteada, con estaciones de calidad del aire que disponen de monitor de O_3 clasificadas por tipología, y principales ciudades (en amarillo). En rojo, los nombres de algunas de las estaciones de calidad del aire relevantes para este estudio.

Es importante tener en cuenta la variación espacial de las emisiones de precursores de O_3 , entre las que destacan las de tráfico rodado de Sevilla, Málaga, Cádiz, las emisiones industriales de grandes complejos químicos y refinerías de Huelva y Algeciras (Figura 2), centrales térmicas de Algeciras, Córdoba, Cádiz, Huelva y Almería, el intenso tráfico marítimo a través del estrecho de Gibraltar y/o de las ciudades portuarias, así como las emisiones de los aeropuertos de Málaga y Sevilla.



Figura 2. Fuentes de emisiones puntuales Andalucía y zonas limítrofes. Información proveniente del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes del 2022 (PRTR, 2023).

2.2 Bases de datos utilizadas

Para la realización de este estudio, se han utilizado los datos de estaciones de vigilancia de la calidad del aire disponibles en España de la base de datos del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD, 2021), que (i) están dotadas de monitor de O_3 , (ii) son estaciones que están en activo (disponen de datos válidos al menos uno de los últimos dos años del periodo de estudio, 2018 o 2019) y (iii) cumplen los criterios de disponibilidad descritos a continuación.

Para el análisis de la variación espacial actual, se han utilizado los datos de los últimos 5 años antes del 2020 (2015-2019), año donde hubo un descenso sin precedentes en las emisiones de contaminantes a la atmosfera debido a las restricciones impuestas por la COVID-19 (Sokhi et al., 2021; Querol et al., 2021; Gangoiti et al., 2021). Se han utilizado datos de estaciones que al menos tienen datos válidos durante 3 de los 5 años (Schultz et al., 2017).

Para la estimación de tendencias, durante 2008-2019, se han utilizado los datos de estaciones con al menos 10 años de disponibilidad de datos válidos, periodo suficiente para estimar tendencias de O_3 (Monks et al., 2015).

Consideramos que son años con datos válidos, aquellos con un mínimo del 75% de las mediciones horarias disponibles, como se recomienda en Fleming et al. (2018) o Lefohn et al. (2018). Se ha aplicado este porcentaje mínimo de disponibilidad en todos los periodos promediados. Por ejemplo, para calcular la cuarta mayor MDA8 en un año (4MDA8, ver más abajo la definición de esta métrica), es necesario un 75% de los valores horarios dentro de cada periodo octohorario, un 75% de las medias diarias octohorarias para calcular la MDA8 y finalmente un 75% de las MDA8 al año. A modo comparativo se han considerado también los niveles de O_3 observados en 2020 y 2021 utilizando los mismos criterios de disponibilidad de datos.

También se han utilizado los datos de velocidad y dirección de viento en superficie, temperatura, humedad relativa y radiación solar medidos en algunas estaciones meteorológicas gestionadas por la AEMET seleccionadas en base a la proximidad de las mismas con estaciones de calidad del aire y la disponibilidad de datos (en figuras posteriores se muestran en detalle). Con los datos

conjuntos, se han calculado gráficos polares de contaminación (*polar plots*), para estudiar las condiciones de viento predominantes en días con episodios de O₃ en el área de interés.

Para caracterizar los niveles de NO y NO₂ en superficie, se han utilizado todas las estaciones disponibles que miden estos compuestos con los mismos criterios de disponibilidad que para el O₃, considerando la temporada de O₃ (abril-septiembre), por lo que las estaciones utilizadas son en algunos casos distintas que las utilizadas para el estudio de las métricas de O₃. Para evaluar la variabilidad espacial de los niveles de NO₂ troposférico, y complementar la información de las medidas a nivel superficial, se han utilizado medidas diarias de la columna troposférica de NO₂ proporcionadas por (i) *Ozone Monitoring Instrument spectrometer* (OMI-NASA, OMI Team, 2012; Krotkov and Veefkind, 2016), instalado en el satélite AURA del *Earth Observing System* (EOS) de la NASA, con una resolución de píxel de unos 13×24 km y cobertura temporal desde 2005. Los datos están corregidos por la iniciativa Quality Assurance for Essential Climate Variables (QA4ECV) y son descargables desde <http://www.temis.nl/qa4ecv/no2.html> (Boersma et al., 2017; De Smedt et al., 2018); y (ii) *Tropospheric Monitoring Instrument* (TROPOMI-ESA, <http://www.tropomi.eu>; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA). Desde finales de 2017 TROPOMI provee mediciones con una resolución significativamente mayor que OMI-NASA (3,5×7 km inicialmente y 3,5×5,5 km desde verano de 2019). Aunque sólo se utilizan aquí los datos de 2019, su mayor resolución permite estudiar con mayor detalle los patrones espaciales. Las observaciones por satélite tienen frecuencia diaria y se realizan aproximadamente a las 13:45h hora solar local.

Para tener una idea de la variación espacial y cantidades de emisión de los principales precursores de O₃ disponibles en las bases de datos (NO_x, VOCs y CO), se han utilizado datos de emisión de inventarios de EMEP del *Center on Emission Inventories and Projections* (CEIP). Los datos se pueden descargar en cuadrículas con formato NetCDF. (<https://www.ceip.at/the-emep-grid/gridded-emissions/>).

Se han utilizado también datos de concentración de SO₂, que en la zona de estudio provienen en parte de las centrales térmicas próximas (Valverde et al., 2016) y de tráfico marítimo (Adame et al., 2020). Con una vida en la atmosfera de aproximadamente 1 semana, basada en su reacción con el radical OH (Seinfeld y Pandis, 2012), se han utilizado las concentraciones de este contaminante como indicador de cuan contaminadas están las masas de aire y ayudar en la interpretación de las dinámicas de O₃.

Las abreviaciones usadas para indicar el tipo de estación de calidad del aire son: urbana (de tráfico: UT, industrial: UIN, de fondo: UF), suburbana (de tráfico: ST, industrial: SI, de fondo: SF) y rural (industrial: RI, de fondo: RF y de fondo regional: RFREM). Las horas están siempre expresadas en convenio UTC (el horario local es +2h en horario de verano y +1h en invierno).

2.3. Métricas de O₃ y algunos precursores: niveles actuales y estimación de tendencias

Al evaluar las estrategias de control de las emisiones se pueden extraer diferentes conclusiones en función de las métricas de O₃ específicas utilizadas. Por lo tanto, es necesario considerar métricas de O₃ que cubran parte o la totalidad de la distribución de O₃ en lugar de centrarse únicamente en los niveles de rango medio, como las concentraciones promedio (Lefohn et al., 2017). En este informe, se utilizan algunas métricas relevantes para el estudio del O₃ que

consideran distintas partes de la distribución de O_3 (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018; entre otros). Están aproximadamente ordenadas desde la parte moderada-media de la distribución de concentraciones a la parte más alta:

(i) Concentraciones promedio de O_3 en temporada de O_3 (abril-septiembre), denominadas O3AS, utilizadas para estudiar los niveles de O_3 situados en la franja media de la distribución de concentraciones.

(ii) SOMO35, o suma anual de las MDA8 por encima de las 35 ppb ($70 \mu g \cdot m^{-3}$), indicador en línea con los valores guía de la OMS (OMS, 2021) y utilizado por la Agencia europea del Medio Ambiente (EEA) para evaluar la exposición de la población a niveles de O_3 en la franja media-alta de la distribución de concentraciones (Fleming et al., 2018; EEA, 2020).

(iii) AOT40, o suma anual de concentraciones horarias por encima de 40 ppb ($80 \mu g \cdot m^{-3}$), durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), utilizado en la Directiva para la evaluación de la protección de cultivos y vegetación en general (Mills et al., 2018).

(iii) EU60, o número de días con $MDA8 > 120 \mu g \cdot m^{-3}$ (equivalente al número de superaciones del VOLP), que dan una indicación de la magnitud de la contaminación crónica por O_3 (Colette et al. 2016).

(iv) 4MDA8, o cuarta mayor MDA8h del año que indica la magnitud de los episodios de O_3 (exposición a concentraciones pico de corta duración, equivalente al percentil 98-99 de las MDA8 en un año) (Fleming et al., 2018).

(v) número de superaciones horarias del UI ($180 \mu g \cdot m^{-3}$), usado por ejemplo en Querol et al. (2016), para tener una indicación del número y magnitud de episodios extremos de contaminación por O_3 .

Además, se analizan los promedios entre abril y septiembre (estación de O_3) de las concentraciones de NO y NO_2 medidas en las estaciones y los niveles de NO_2 troposférico observados con OMI-NASA (abril-septiembre) y, sólo para la variación espacial, observados con TROPOMI-ESA (verano 2019).

Con los datos de cada estación de calidad del aire, se calculan, a partir de los promedios anuales de las métricas definidas, (i) los niveles actuales, calculados como promedio en el periodo 2015-2019, (ii) los niveles en 2020 y 2021, y (iii) las tendencias temporales para el periodo de 12 años establecido más arriba (2008-2019). Las tendencias se estiman mediante el método Mann Kendall y el estimador Theil Sen, utilizando el paquete Openair implementado en lenguaje R (R Core Team, 2021; Carlslaw and Ropkins, 2012) y se consideran estadísticamente significativas si el p -valor $< 0,05$. Se consideran niveles actuales los de 2015 a 2019 ya que los observados en 2020 y 2021, fueron, como se mostrará más adelante, significativamente más bajos de lo habitual debido a la variación en las emisiones de precursores asociada a la pandemia de COVID-19.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Vientos dominantes en superficie

Las circulaciones dominantes de viento en superficie en las tres grandes áreas determinadas por la orografía andaluza, pueden consultarse en Diéguez et al. (2009). En cuanto al área de interés de este informe, se han calculado rosas de viento para los periodos abril-setiembre utilizando datos de estaciones de AEMET (Figura 3). La disponibilidad de datos para las rosas de viento varía en función de la estación, pero en todos los casos están calculadas a partir de promedios de un mínimo de 7 años de datos válidos entre el periodo 2008-2021. La compleja orografía de la parte sur del Valle, genera situaciones diversas en las circulaciones, por un lado, (i) la franja costera, muy estrecha desde Gibraltar y hasta casi Almería, y más amplia en el E, donde dominan las brisas (ver rosas tipo 'A' en la Figura 3), aunque con interferencia por las circulaciones potentes E-W producidas por el estrecho (ver rosas tipo 'B' en la Figura 3); y por el otro, (ii) la franja interior formada por las áreas de Antequera, Granada y Guadix, (ver rosas tipo 'C' en la Figura 3), donde compiten vientos locales de origen orográfico con las circulaciones del Guadalquivir (Diéguez et al., 2009) y con las circulaciones de brisa, estas dos últimas penetrando por zonas que abren esta franja al norte y al sur respectivamente.

Como las condiciones de estabilidad atmosférica son frecuentes a lo largo del año, y especialmente en la estación cálida, las circulaciones de viento dominantes en estas zonas costeras son las brisas, que se dan aproximadamente un 40% de los días en un año, concentradas especialmente entre mayo y septiembre, (Bedoya-Valestt et al., 2022). Las brisas pueden penetrar hasta 150 km hacia el interior desde la línea de costa, y la orientación de ésta tiene una fuerte influencia en sus direcciones dominantes (Bedoya-Valestt et al., 2022 y referencias), (ver rosas de viento 'A' en Figura 3).

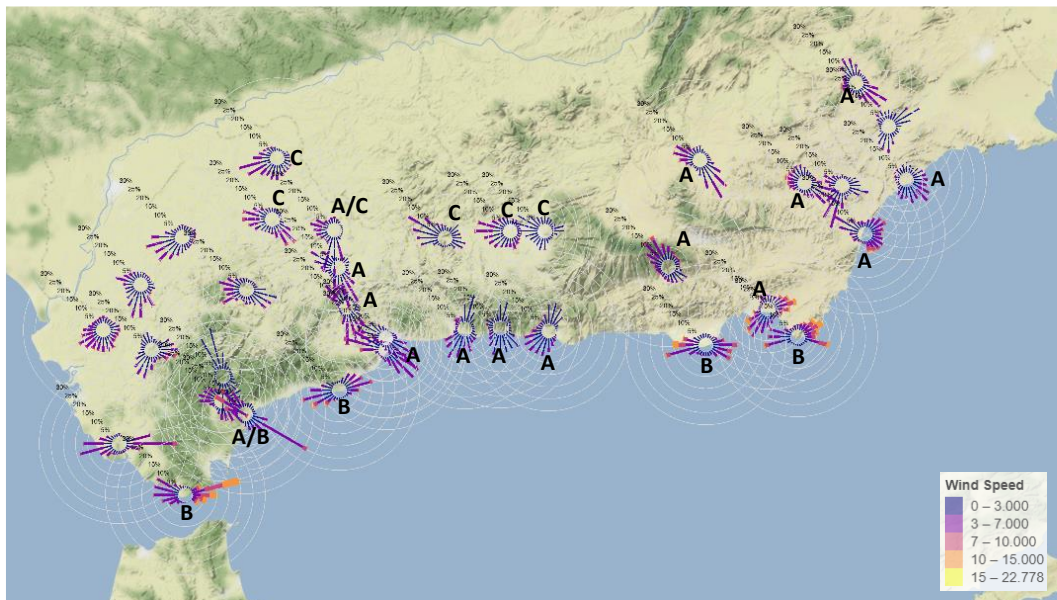


Figura 3. Rosas de viento calculadas a partir de datos de las estaciones de AEMET para el periodo abril-setiembre entre 2008-2021. La disponibilidad de datos varía en función de la estación, pero todas disponen de al menos 7 años de datos válidos (75% de disponibilidad abril-setiembre para cada uno de los años). La leyenda indica velocidad del viento ($m \cdot s^{-1}$), los círculos concéntricos indican porcentaje de tiempo (desde el 5% al 30%) en el que el viento sopla de cada dirección a cada una de las velocidades que indican los colores especificados en la leyenda.

3.2 Precursores de O₃

3.2.1 Datos de inventarios de emisiones de precursores

La Figura 4 muestra estimaciones de las emisiones anuales de algunos de los precursores más relevantes para el O₃ provenientes de los inventarios EMEP. El objetivo es el de mostrar la distribución en el espacio de las fuentes de dichos compuestos y evaluar cualitativamente la intensidad de dichas emisiones según los inventarios. Las imágenes muestran los promedios anuales de emisión de los distintos compuestos durante 2019 sumando todos los sectores de emisión.

Es importante destacar que estos datos son estimaciones de emisiones antropogénicas, ya que las emisiones biogénicas, de las cuales no se disponen datos, pueden ser muy relevantes para el O₃ (Monks et al., 2015). Por ejemplo, entre los precursores más importantes de O₃, y a escala global, el 90% de los COVs atmosféricos son biogénicos, siendo el isopreno y los monoterpenos los mayores contribuyentes (Guenther et al., 1995), o el 15% de las emisiones globales de NOx son de emisiones del suelo, que pueden ser una fuente significativa de NOx fuera de las ciudades (Weng et al., 2020). Sin embargo, hay que tener en cuenta que a escala local/regional estas contribuciones pueden cambiar drásticamente (Sartelet et al., 2012), especialmente para episodios de contaminación por O₃ que ocurren en España principalmente en y alrededor de conurbaciones altamente pobladas y/o industrializadas (Querol et al., 2016).

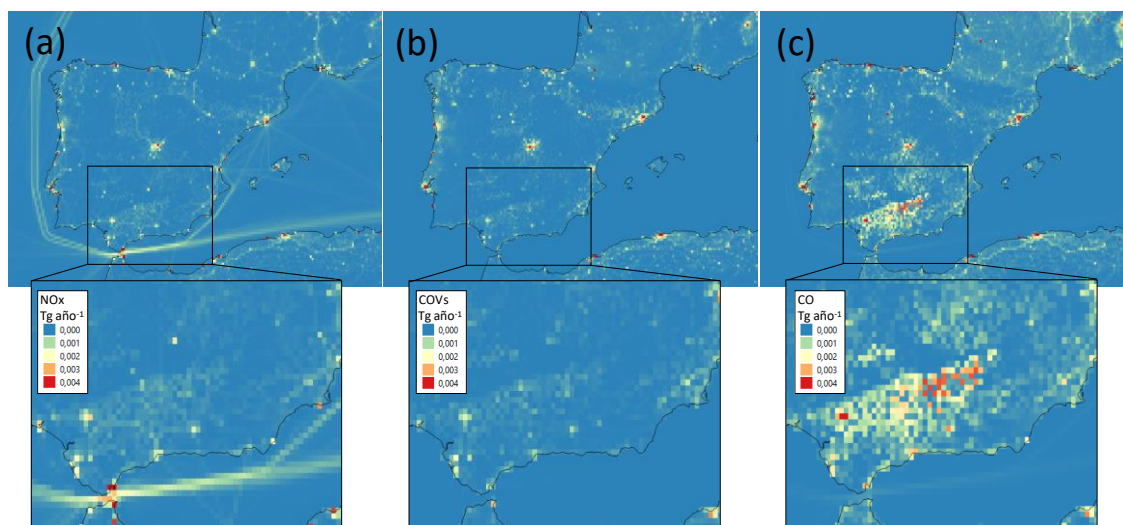


Figura 4. Datos de emisión de algunos precursores de O₃ relevantes en 2019. (modificado de EMEP, 2023). (a) NOx, (b) COVs y (c) CO.

A nivel nacional, a primera vista destaca Andalucía para los tres compuestos considerados y especialmente para el CO (Figura 4c), donde aparte de los focos puntuales (descritos unas líneas más abajo), existen múltiples fuentes difusas repartidas a lo largo de la geografía andaluza, especialmente en el Valle del Guadalquivir.

En el área de interés, considerando todos los compuestos (Figura 4a, b, c) se observan las fuentes puntuales de ciudades y complejos industriales y/o petroquímicos, entre las que destacan por magnitud, las que se encuentran alrededor del Estrecho (Algeciras-Gibraltar y Ceuta), así como Sevilla, Cádiz-Jerez, Huelva, Málaga, Granada. Se observan también otras fuentes puntuales como las centrales térmicas de Carboneras al este de Almería y Escombreras (Murcia).

Es interesante observar también las intensas emisiones de NO_x provenientes del tráfico marítimo a lo largo del Mar de Alborán, que como se indica más adelante, pueden tener un efecto relevante en la dinámica del O₃ en la zona de interés.

3.2.2 Patrones espacio-temporales de NO y NO₂

La Figura 5 muestra las concentraciones promedio de abril a septiembre de NO y NO₂ medidas en las estaciones de calidad del aire (Figura 5a, b) y de columna troposférica de NO₂ medida por OMI-NASA (Figura 5c) y TROPOMI-ESA (Figura 5d). En el área de interés y zonas cercanas, las mayores concentraciones en superficie de NO y NO₂ (>10 µg NO m⁻³; >23 µg NO₂ m⁻³) se registran en estaciones de tráfico o industriales de Granada, Algeciras-Gibraltar, Marbella, Málaga y Almería.

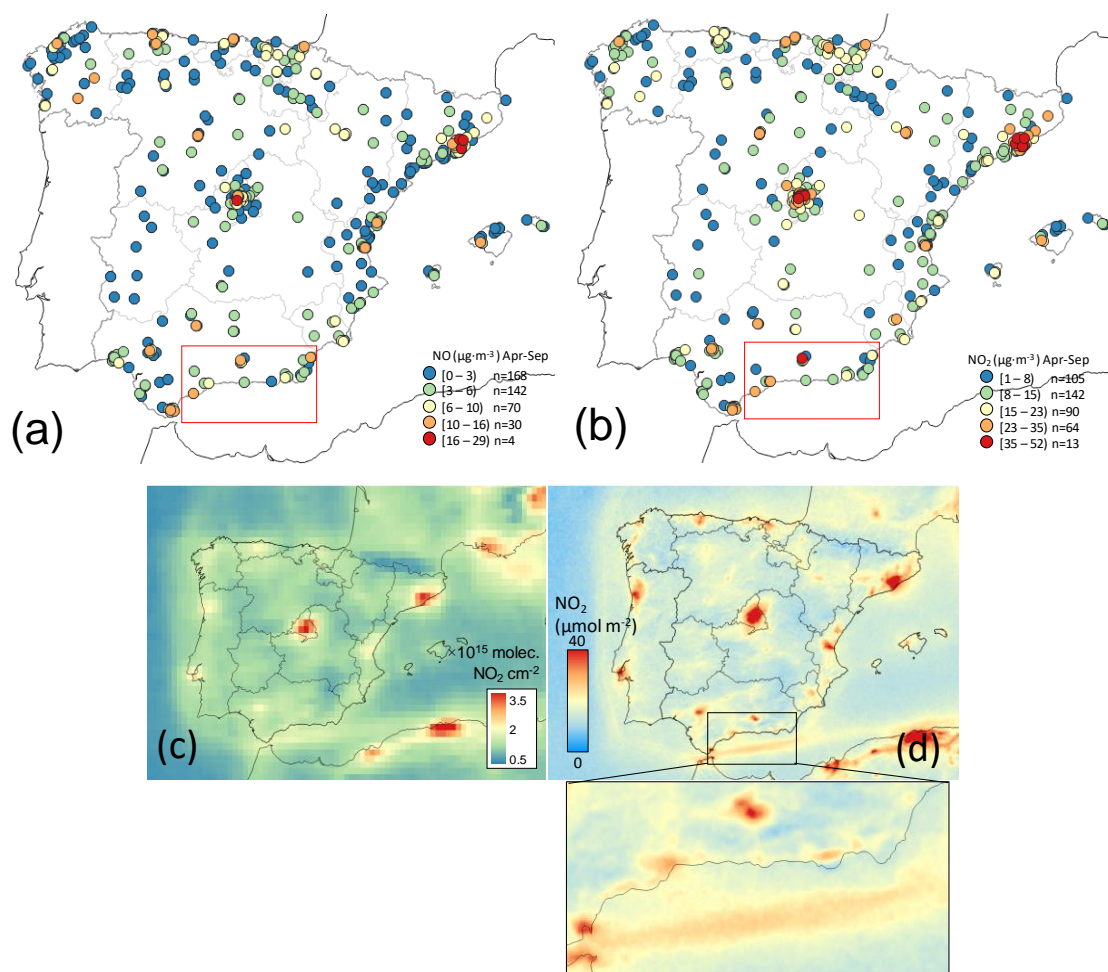


Figura 5. Variación espacial actual (2015-2019) del promedio de abril a septiembre de concentraciones de: (a) NO y (b) NO₂ medidas en todas las estaciones de calidad del aire disponibles que cumplen los criterios de disponibilidad. Variación espacial de niveles promedio de NO₂ troposférico observados (c) en abril-septiembre con OMI-NASA en 2015-2019 con resolución media (13×24 km) y (d) en los meses de verano (junio-agosto) con TROPOMI-ESA en 2019 con alta resolución (3,5×5,5 km). En ambos casos, las imágenes observadas por satélite se muestran con escalas cuyos valores máximos se han establecido relativamente bajos para dar énfasis a fuentes que de otra manera se observarían con mayor dificultad.

La Figura 5c muestra las mediciones de NO₂ en primavera-verano (2015-2019) en columna troposférica de OMI-NASA. En la zona de interés y áreas cercanas, los mayores niveles de NO₂

se hallan en Sevilla, y en menor medida Málaga y el área del Estrecho y Mar de Alborán debido al intenso tráfico marítimo (como también muestran los inventarios). Por otro lado, las mediciones de NO₂ realizadas por TROPOMI-ESA en verano de 2019 (Figura 5d y ampliación inferior), de mayor resolución que OMI-NASA, permite identificar otras fuentes, como vías de comunicación terrestre, otros núcleos de población que no se observan con OMI, así como trayectorias de vías marítimas. Los mayores focos de NO₂ son Granada, las ciudades situadas en los extremos del estrecho (Algeciras-Gibraltar y Ceuta), poblaciones costeras como Málaga, Marbella, zona de El Ejido y Almería y el tráfico marítimo del Mar de Alborán.

Resulta interesante realizar una comparación cualitativa de las estimaciones de los inventarios de NO_x (Figura 4a) y las observaciones de NO₂ de TROPOMI-ESA (Figura 5d), aunque se trate de dos conceptos diferentes y no directamente comparables (emisión vs. inmisión). Por ejemplo, las fuentes de emisión que se hallan en el estrecho son intensas en inventarios y también en observaciones TROPOMI-ESA, pero en cambio, otras fuentes como la ciudad de Granada, con emisiones a priori poco significativas según los inventarios, muestran valores muy relevantes (del orden de los hallados en el Estrecho) en las observaciones de NO₂ de TROPOMI-ESA. Algo similar ocurre con Málaga o El Ejido.

Las emisiones de precursores provenientes del tráfico marítimo son relevantes en el área de estudio, ya que causan aumento en los niveles de O₃ en las áreas costeras españolas y también en el interior (Pay et al., 2019; Jonson et al, 2020; Nunes et al., 2020). En efecto, de acuerdo con la investigación realizada por Petetin et al. (2023), el sector del transporte marítimo se erige como un sector de clave en la emisión de precursores de O₃, lo cual tiene un impacto significativo en la contaminación por O₃, sobre todo en las regiones costeras mediterráneas, incluyendo áreas ubicadas hasta unos pocos cientos de kilómetros tierra adentro, donde reside una parte sustancial de la población española. En este contexto, el marcado descenso de las emisiones marítimas (y de tráfico aéreo) debidas a la reducción de movilidad asociadas a la COVID-19 (Guevara et al., 2022), (ver estadísticas de tráfico marítimo en la Figura S1) podrían haber contribuido a que, por primera vez desde que se mide O₃, no se hayan superado los umbrales para la protección a la salud de la Directiva europea en 2020 y 2021 en el litoral mediterráneo español (Querol et al., 2021; Targa et al., 2022). Esto se debe a que las reducciones relativamente bajas de las emisiones del transporte por carretera en verano (cuando los niveles de O₃ son mayores), parecen no justificar la gran mejoría de los niveles de O₃ observadas en ambos años (Oliveira et al., 2022).

La Figura 6 muestra la estimación de tendencias con significancia estadística (s.e; p-valor<0,05) durante el periodo 2008-2019 de los niveles de NO (Figura 6a) y NO₂ (Figura 6b) medidos en las estaciones de calidad del aire y de los niveles de NO₂ troposférico (Figura 6c) observados con OMI-NASA.

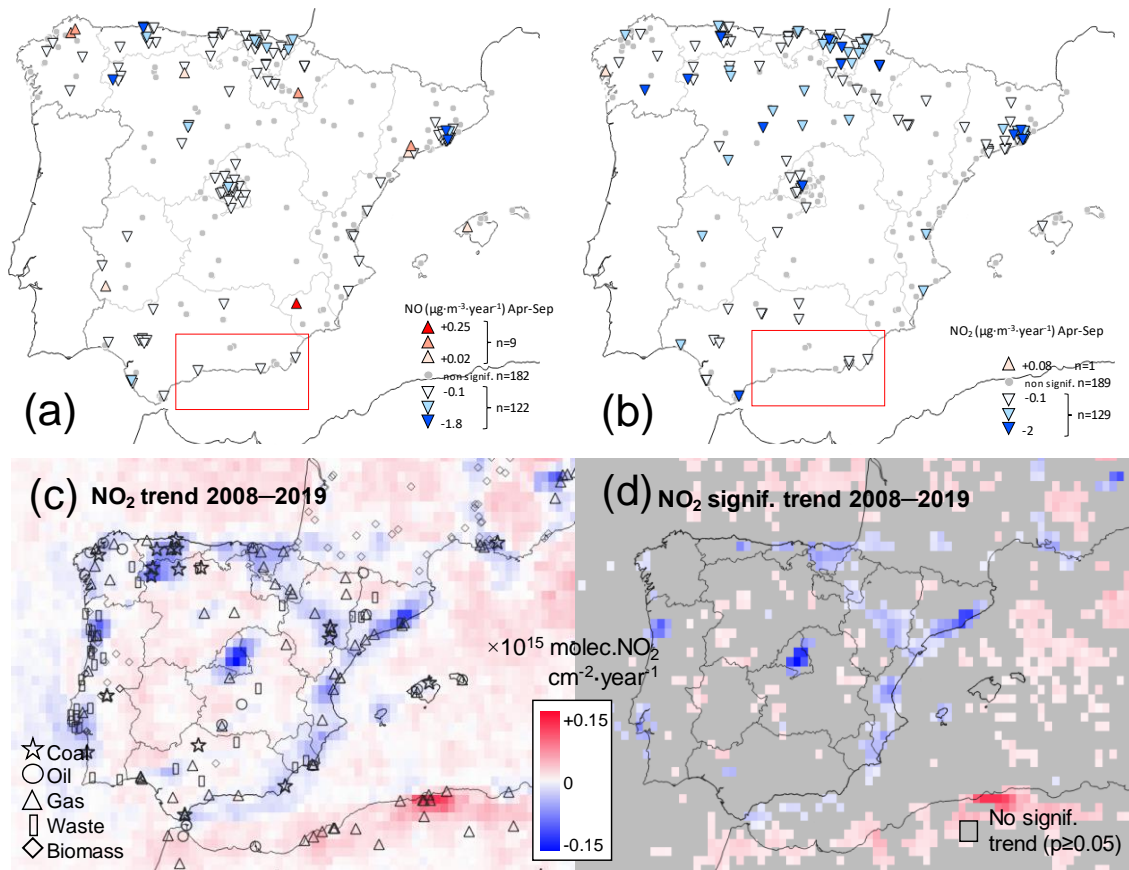


Figura 6. Variación espacial de las tendencias con significancia estadística ($p < 0,05$) detectadas en las estaciones de calidad del aire 2008-2019 en abril-septiembre de (a) NO y (b) NO₂. Variación anual de los niveles de NO₂ troposférico del satélite OMI-NASA, (c), todos los píxeles, (d), sólo aquellos píxeles con significancia estadística ($p < 0,05$). Los círculos grises en (a) y (b) indican estaciones con ausencia de tendencia con significancia estadística ($p \geq 0,05$), igual que en las áreas que engloban los píxeles grises en (d). En (c) se muestran los principales focos emisores de generación de energía en activo en 2018, de Byers et al. (2021).

A nivel nacional, las concentraciones de NO y NO₂ medidas en las estaciones de calidad del aire decrecieron con s.e. en todo el país durante la estación de O₃ en el periodo 2008-2019. Dichos descensos se registraron mayormente en la franja norte española, así como en Madrid, Barcelona, y en menor medida, Sevilla y estaciones dispersas del litoral mediterráneo y Castilla y León, entre otros. En la zona de interés pocas estaciones registraron tendencias de NO y NO₂, y las que se registraron fueron de descensos leves.

La Figura 6c muestra la variación anual de los niveles de NO₂ de fondo observados por OMI-NASA en estación de O₃ en 2008-2019. Madrid, Barcelona-Tarragona, el Valle del Ebro, Castellón-Valencia y especialmente la Cornisa Cantábrica, muestran descensos claros de NO₂-OMI. Destacan los descensos de la zona de León y Oviedo-Gijón, con gran densidad de centrales de carbón en el periodo 2008-2019 y otros focos de emisión (Figura 6c). La mayor magnitud de dichos descensos se observa en Madrid y Barcelona, León y Asturias. La Figura 6d permite distinguir cuales de las variaciones de NO₂ tienen tendencia con s.e., que son, básicamente descensos en las áreas de Madrid y Barcelona, y con menor intensidad, Oviedo-Gijón, Santander, País Vasco parte del Valle del Ebro, litoral Mediterráneo, Sevilla. En la mayor parte de Andalucía no se aprecian variaciones de NO₂ troposférico, pero en el área de interés, parte del mar de Alborán registra muy ligeros descensos de NO₂ a lo largo de las vías marítimas habituales. El

tráfico marítimo parece haber aumentado en el periodo (Figura S1), por lo que los descensos leves de NO_2 observados, podrían deberse a la continua implementación de mejoras tecnológicas en los buques para la reducción de emisiones NO_x .

Durante la última década, varias centrales térmicas de carbón (y de otros tipos) han venido aplicando medidas para reducir sus emisiones a la atmósfera (por ejemplo, debido a la directiva 2010/75/EU) o reducido o detenido su actividad (REE, 2021), lo cual podría explicar la razón por la cual (i) aparece un claro descenso pero sin s.e., de los niveles de NO_2 -OMI en el NW en la Figura 6c probablemente por cambios relativamente bruscos de emisiones de NO_x (por ejemplo, el cierre de una central de carbón) que en función de sus características podrían enmascarar la significancia estadística de dichas variaciones.

3.3 Dinámica del O_3 : patrones espacio-temporales generales

3.3.1 Variación espacial de las métricas de O_3

Las métricas que reflejan la parte media de la distribución de concentraciones de O_3 (Figura 7a, b), muestran un claro gradiente climático Cantábrico-Mediterráneo, donde la parte norte y especialmente NW registran las menores concentraciones de O_3 del país, debido en gran medida a las condiciones meteorológicas predominantes que son desfavorables para la producción de O_3 (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012). En cambio, en la parte central del país, zonas mediterráneas y el sur, incluyendo el área de interés de este estudio, las concentraciones son las mayores ya que las condiciones meteorológicas durante la época cálida (intensa insolación, altas temperaturas, ausencia de precipitación, etc.), y la orografía característica favorecen la producción y acumulación de O_3 (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti, 2001).

Como es esperable, los niveles de O_3 registrados en estaciones rurales tienden a ser mayores que en estaciones urbanas y suburbanas (Wilson et al., 2012), debido a la lejanía de las primeras de posibles fuentes de emisión cercanas que podrían consumir el O_3 presente (Solberg et al., 2005). Sin embargo, y casi exclusivamente en Andalucía, los niveles de O_3 en algunas estaciones no rurales (símbolos rombos en la Figura 7a y b) son máximos y del orden de los registrados en estaciones rurales (símbolos cuadrados), de otras zonas de España que registran valores altos de O_3 .

En el caso de SOMO_{35} (Figura 7b), métrica utilizada para cuantificar la exposición de la población a concentraciones medias-altas de O_3 , un gran porcentaje de las estaciones de Andalucía, y también de la zona de interés, superan el umbral crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ propuesto por Ellingsen et al. (2008), lo que indica que el grueso de la población andaluza, está expuesta a niveles de SOMO_{35} perjudiciales. A medida que las métricas de O_3 consideradas reflejan partes más altas de la distribución de concentraciones (Figuras 7c, d) el gradiente de O_3 Cantábrico-Mediterráneo tiende a atenuarse en favor de los *hotspots* de O_3 nacionales (Massagué et al., 2023).

La Figura 7c muestra la variación espacial de AOT_{40} , métrica utilizada en la Directiva para evaluar la exposición de la vegetación a los niveles de O_3 . Para esta métrica, sólo se utilizan estaciones suburbanas o rurales como recomienda la directiva. Es interesante observar que, para esta métrica, los valores más altos del país ($>30000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se registran precisamente en el área de

interés, aparte una estación EMEP Valenciana, lo que indica alta exposición a concentraciones perjudiciales para la vegetación en época de crecimiento.

La métrica EU60 (Figura 7c) se utiliza para cuantificar el número de superaciones de los umbrales de la directiva para la protección de la salud (número de días con $MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Gran parte de las estaciones en Andalucía superan el VOLP (>1 día), excepto una estación de tráfico urbano en Sevilla y Almería y varias estaciones industriales de Algeciras, debido probablemente a las emisiones de compuestos consumidores de O_3 (Solberg et al., 2005). Los valores más altos de EU60 del país (junto con otros *hotspots* de O_3 nacionales) se registran en el Guadalquivir (hasta 58 días) y estaciones de la zona de interés como Campillos, a sotavento de Málaga (hasta 60 días), Víznar (estación EMEP en Granada) y en menor medida, Bédar (46), Rodalquilar (35) y Ciudad Deportiva (en Granada) (26). Estos números de superaciones del VOLP indican lógicas superaciones del VO (>25 días, 3 años de promedio).

El patrón espacial de la métrica 4MDA8, equivalente al percentil 98-99 de las MDA8 en un año (Figura 7d) muestra los valores más altos en zonas a sotavento de los mayores focos de emisión de precursores (Madrid y norte de Barcelona), y en menor medida, destacan el Valle del Guadalquivir y algunas de las estaciones de la zona de interés, con Campillos y Víznar registrando los valores más altos en el sur (hasta $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

En cuanto a las superaciones del umbral horario de información (Figura 7f), en la zona de interés no se observan superaciones habituales, contrariamente a lo que sucede a algunos *hotspots* de O_3 como son Puertollano, norte de Barcelona o sotavento de Madrid. En mucha menor medida, Sevilla registra entre 1 y 2 superaciones al año.

Los patrones espaciales mostrados indican que algunas de las estaciones del área de interés registran valores altos a nivel nacional de métricas centradas en niveles moderados, medios y altos de O_3 (ver sección 2.3 para una descripción detallada de las métricas). La exposición al O_3 en esta área tiene un carácter crónico, puesto que las métricas en las que los niveles de este compuesto destacan, son métricas de larga duración (O_3 promedio de abril a septiembre), acumulativas (SOMO35, AOT40) o calculadas con promedios octohorarios (no horarios) que además se registran altas durante semanas (EU60). En contraposición, en cuanto a métricas que indican episodios agudos (básicamente, 4MDA8 y superaciones del umbral horario de información) los niveles registrados en el área de interés son bajos en comparación con los grandes *hotspots* españoles. Un caso contrario sería Puertollano, donde en las métricas SOMO35, AOT40, EU60 no registra niveles particularmente altos, incluso más bajos que estaciones cercanas, pero en cambio se registran superaciones del UI de la directiva de los más altas a nivel español.

Este carácter crónico de la exposición al O_3 puede deberse a múltiples factores como (i) las condiciones meteorológicas de la zona en verano son de las más favorables para la producción de O_3 del país, con intensa radiación solar, ausencia de precipitación y muy altas temperaturas (ii) las altas emisiones de NO_2 marítimas y de tráfico y del intenso turismo costero en la zona, así como la orografía, que propicia la presencia de ciclos de brisa y acumulación de contaminantes, etc.

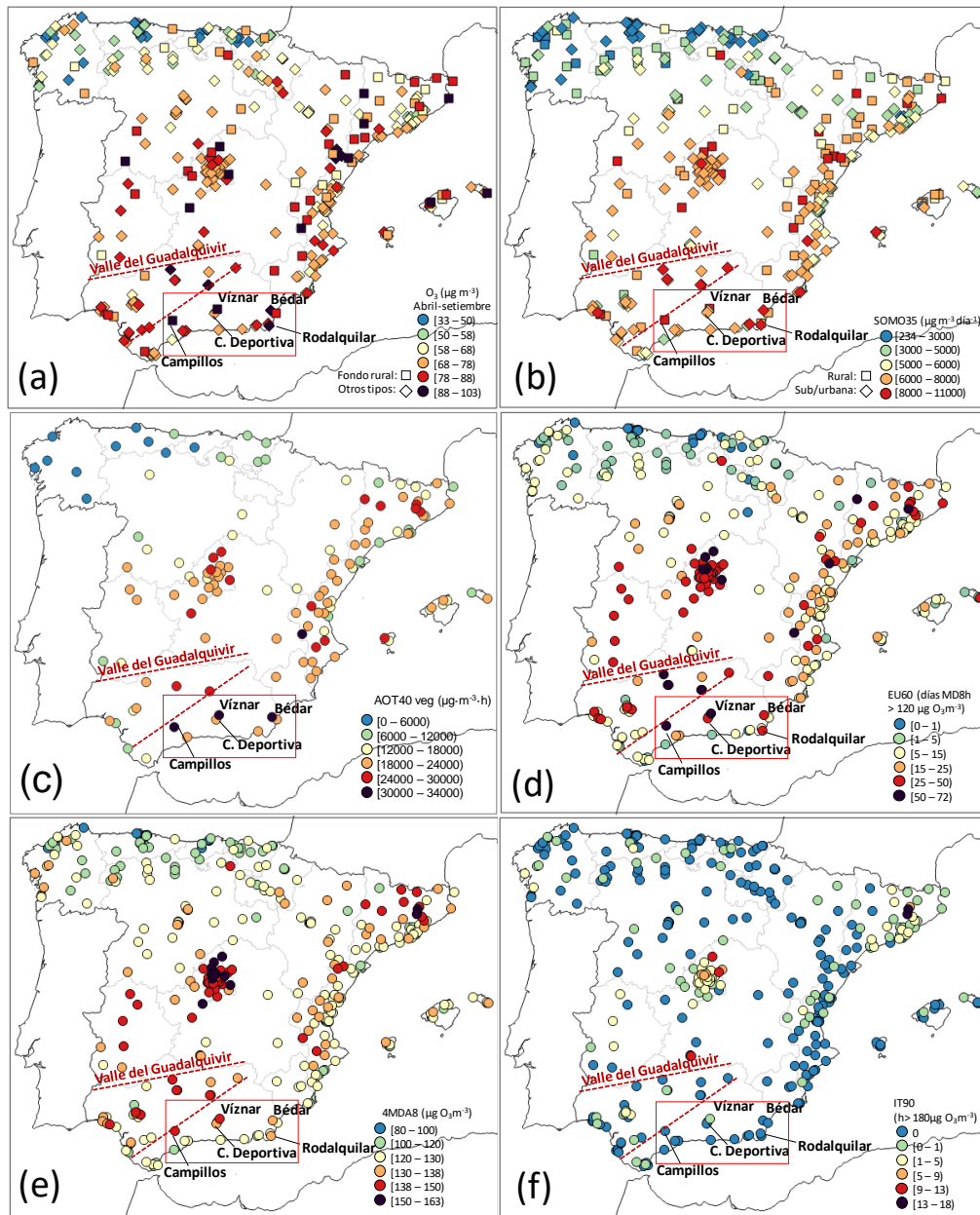


Figura 7. Variación espacial (2015–2019) de (a) concentración de O_3 , promedio abril-setiembre (O_3AS), (b) $SOMO35$, (c) $AOT40$ vegetación, suma anual de concentraciones horarias $> 80 \mu g \cdot m^{-3}$, durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), (d) número de días con $MDA8 > 120 \mu g \cdot m^{-3}$ (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (e) cuarta mayor $MDA8$ del año, equivalente al percentil 98-99 de las $MDA8$ y (f) número anual de superaciones del umbral horario de Información UI ($180 \mu g \cdot m^{-3}$). El recuadro marcado en rojo marca la zona de interés para este estudio, así como las estaciones de calidad del aire más relevantes. En el caso de (c) sólo se muestran estaciones suburbanas o rurales que son las utilizadas en la Directiva para la evaluación de $AOT40$.

3.3.2 Tendencias de las métricas de O_3

La Figura 8 muestra la estimación de tendencias con s.e. ($p < 0,05$) a nivel nacional para las métricas de O_3 estudiadas durante 2008-2019.

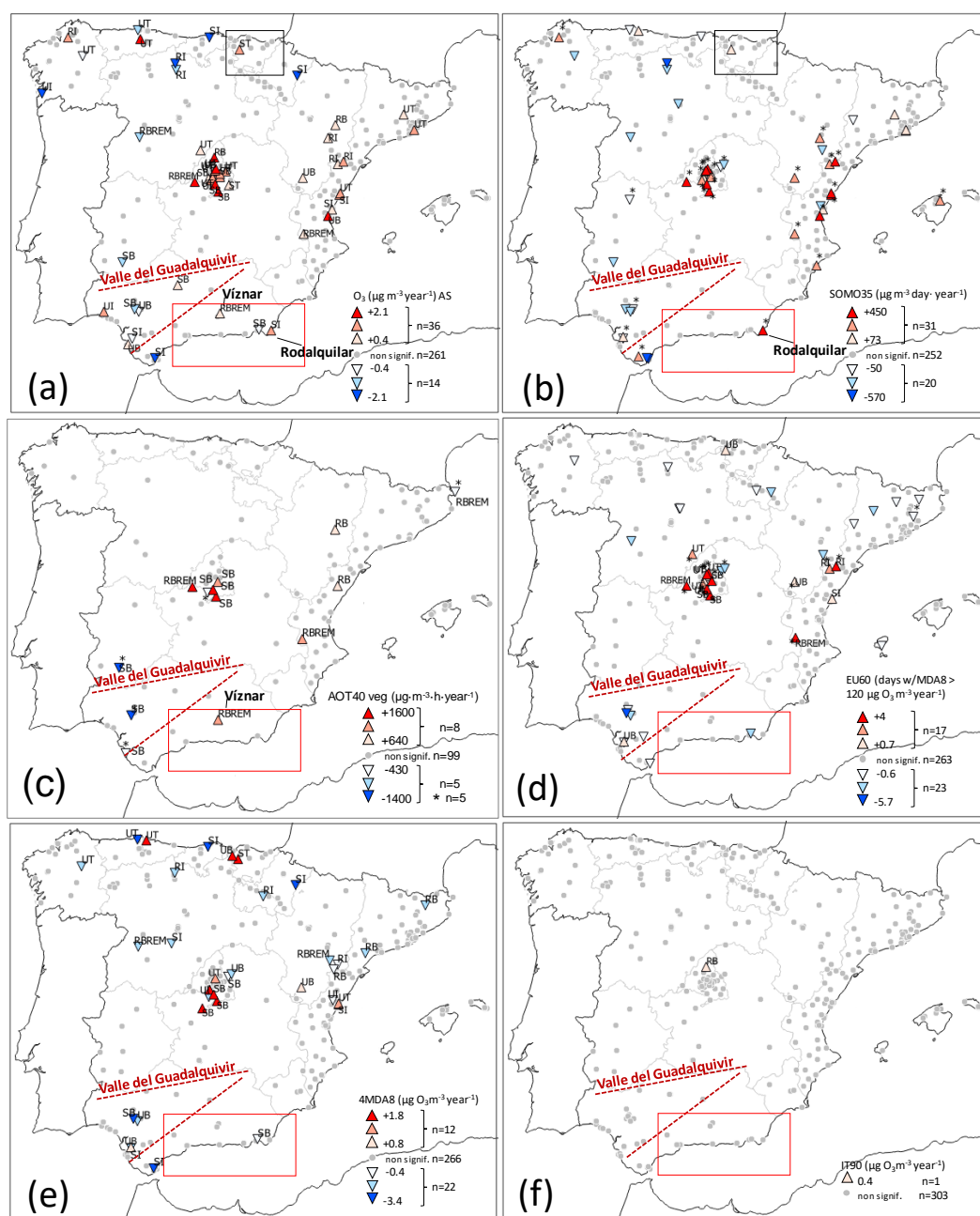


Figura 8. Estimación de tendencias en el periodo 2008-2019 de (a) concentración de O_3 , promedio abril-setiembre (O3AS), (b) SOMO35, (c) AOT40 vegetación, suma anual de concentraciones horarias $>80\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$, durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), (d) número de días con $\text{MDA8}>120\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ (equivalente al número de superaciones del VOLP de la Directiva), (e) cuarta mayor MDA8 del año, equivalente al percentil 9899 de las MDA8 y (f) número anual de superaciones del UI (promedio horario $180\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística ($p<0,05$), los círculos grises muestran la localización de estaciones con tendencias sin significancia estadística ($p\geq 0,05$). En cada una de las sub-figuras se muestra una leyenda con la magnitud de la variación anual en las unidades de cada métrica. En algunas sub-figuras se utiliza la misma clasificación de estaciones que la detallada más arriba, pero en inglés, donde 'B' implica "background" y podría sustituirse por 'F' de fondo.

La gran mayoría de estaciones no muestran tendencia para la mayoría de las métricas, como se ha observado también en otros estudios a nivel europeo, en parte debido a la variabilidad meteorológica interanual que tiene gran influencia en los niveles de O_3 , lo que dificulta la

estimación de tendencias en un periodo relativamente corto (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018). Sin embargo, el porcentaje de estaciones con s.e. es similar a otros estudios que utilizan periodos de tiempo parecidos (como, por ejemplo, Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018; EEA, 2020).

En líneas muy generales, se observa que, para las métricas estudiadas, que cubren gran parte de la distribución de concentraciones de O_3 , los niveles de O_3 registrados en las estaciones de calidad del aire (i) tienden a aumentar de forma generalizada en Madrid y su área de influencia, independientemente del tipo de estación que se considere y (ii) la magnitud de los aumentos registrados en esta área es, en la mayoría de los casos, la mayor a nivel nacional. Resulta interesante el caso de Sevilla, que es la única gran ciudad española que registra descensos de O_3 en varias métricas. Ello se debe probablemente a que tiene una tendencia a ser más NO_x-limitada (Diéguez et al., 2009), en comparación con las otras grandes urbes (normalmente COV-limitadas) debido a la constante aportación de COVs del área petroquímica de Huelva, situada a barlovento. Por ello, en regímenes que tienden a ser NO_x-limitados, un descenso de NO_x (observado con s.e. en Sevilla mediante OMI-NASA, Figura 6) puede conllevar un descenso de los niveles de O_3 .

En el área de interés, son muy pocas las estaciones que registran tendencias con s.e. y parece que los descensos (muy moderados, Figura 6) de los niveles de NO₂ troposférico (no hayan tenido efecto claro en el O_3). Sin embargo, algunas de las estaciones más relevantes muestran variaciones. Por un lado, la estación EMEP de Víznar registra aumentos en el O_3 estacional (abril-setiembre, Figura 8a) y el AOT40 (Figura 8c), como alguna otra estación de fondo regional del país. Aunque Víznar es una estación de fondo regional y además pertenece a la red EMEP, tiene influencia de las emisiones de precursores de Granada, por lo que no es realmente representativa de un fondo regional (Diéguez et al., 2009; Massagué et al., 2021). Sería necesario estudiar en detalle las causas de estos aumentos en estaciones de fondo regionales y desvincular estas tendencias de las del fondo real si hay otros factores que las gobiernan.

La estación de Rodalquilar (SI), también registra aumentos en algunas métricas, siendo el de SOMO35 intenso (Figura 8b). Campillos y Ciudad Deportiva no registran tendencia. Por otro lado, no se han estimado las tendencias de O_3 en la estación de Bédar debido a que no cumple con los criterios de disponibilidad mínima de datos para los cálculos, ya que fue instalada en 2011.

En otras zonas de España se registran en proporción más aumentos con s.e. de algunas métricas de O_3 , especialmente en grandes urbes (Figura 8). Dichos aumentos, especialmente los de métricas de O_3 centradas en niveles moderados de O_3 , son atribuidos en parte a una reducción del efecto de titración ($NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$) debido a los claros descensos de emisión de NO_x asociadas al tráfico rodado (Simon et al., 2015; Sicard et al., 2013, 2016), donde llegan a ser muy intensos en algunas estaciones españolas (Figura 6). En concordancia, en el área de interés se registran pocos descensos de NO y NO₂ con s.e. y/o de muy baja intensidad, así como de NO₂ de columna troposférica (Figura 6), lo que no parece haber tenido un efecto directo en los niveles de O_3 .

3.3.3 Patrones temporales de O_3 (MDA8)

El carácter crónico de la contaminación por O_3 en el área de estudio (ver sección 3.3.1), hace adecuado estudiar el comportamiento de los valores máximos diarios de las concentraciones

promedio 8h. La Figura 9, muestra los ciclos mensuales de las concentraciones MDA8 registradas en las estaciones de interés. Las series temporales muestran una estacionalidad muy marcada, con las mayores concentraciones en los meses cálidos del año, donde, en esta zona del país, las emisiones de precursores (tanto biogénicas como antropogénicas), las condiciones meteorológicas y otros factores como la orografía, favorecen la producción y acumulación de O_3 (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti, 2001).

Se puede observar como durante los 6 meses de duración de la estación de O_3 , prácticamente todas las estaciones registran niveles superiores a los valores guía de la OMS. Este es un problema a nivel europeo, donde el 99% de la población urbana está expuesta a valores por encima de dicho umbral (EEA, 2020), pero en España estas superaciones son sistemáticas a lo largo de gran parte del año. En cuanto al VOLP, varias estaciones muestran promedios mensuales cercanos al umbral, lo que indica superaciones sistemáticas (dada la dispersión de valores), como ya se ha comentado antes mediante la evaluación de la métrica EU60 (Figura 7d).

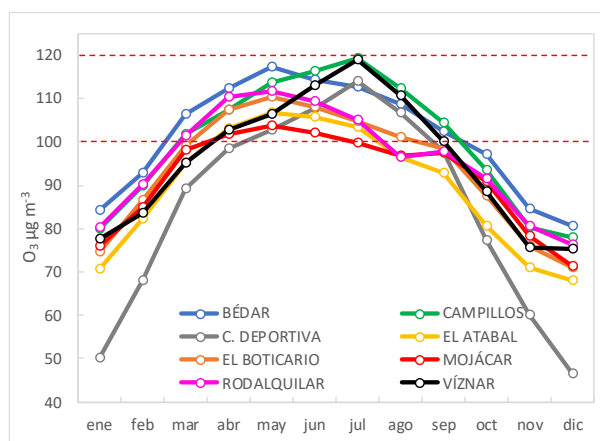


Figura 9. Ciclos mensuales de las máximas diarias de las medias móviles 8h de O_3 medidas en las estaciones de interés, calculadas para el periodo 2015–2019. Las líneas punteadas marcan el VOLP de la directiva ($120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y el valor guía de la OMS ($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Se observa como las estaciones con influencia marítima (Mojácar, Bédar y Rodalquilar situadas en la costa este; El Boticario, situada en Almería ciudad y El Atabal, situada en Málaga ciudad), muestran un aumento acusado de los niveles de O_3 los primeros meses del año hasta mayo, cuando se registran los máximos anuales, y descienden de forma moderada en los meses posteriores. En cambio, las estaciones situadas en el interior (Campillos, situada casi 45km al NW de Málaga, Ciudad Deportiva situada en Granada ciudad, y Víznar, situada en altura a unos 10 km al NE, a sotavento de la ciudad), muestran perfiles en forma de 'V' invertida, con marcados máximos en julio. Ello se debe al hecho de que estas zonas están más afectadas por O_3 cuando las brisas se desarrollan con mayor intensidad (aportando O_3 y precursores de la costa), y ello ocurre en julio. Además de las brisas, los diferentes patrones mensuales entre estaciones costeras y estaciones de interior, se pueden también ver afectadas por el mayor desarrollo estival de la capa de mezcla (especialmente en julio) en zonas interiores que favorece una mayor fumigación de capas altas con altos niveles de O_3 . En cambio, en la costa, la influencia marítima causa que la propia brisa favorezca el adelgazamiento de la capa de mezcla y disminuya a su vez la fumigación. Destacan también las concentraciones durante los meses fríos de Ciudad Deportiva (Granada), con concentraciones de O_3 significativamente más bajas que el resto de

estaciones, probablemente debido a la potente titración causada por los altos niveles de NO (Figura 5a) en esta estación influenciada por el tráfico rodado.

Resulta interesante observar las concentraciones MDA8 en función del mes del año y día de la semana (Figura 10). Este gráfico pone de manifiesto dos de los factores clave para la dinámica del O₃: condiciones meteorológicas predominantes según la época del año, e influencia de las emisiones. Durante los meses fríos, se observan ciclos promedio que muestran la presencia del llamado “efecto fin de semana” (Cleveland et al., 1974), donde las concentraciones de O₃ son más altas los días de fin de semana (ver especialmente Ciudad Deportiva), que, durante la semana laboral, debido principalmente a la menor presencia de NO proveniente de tráfico, lo que causa una menor titración de O₃.

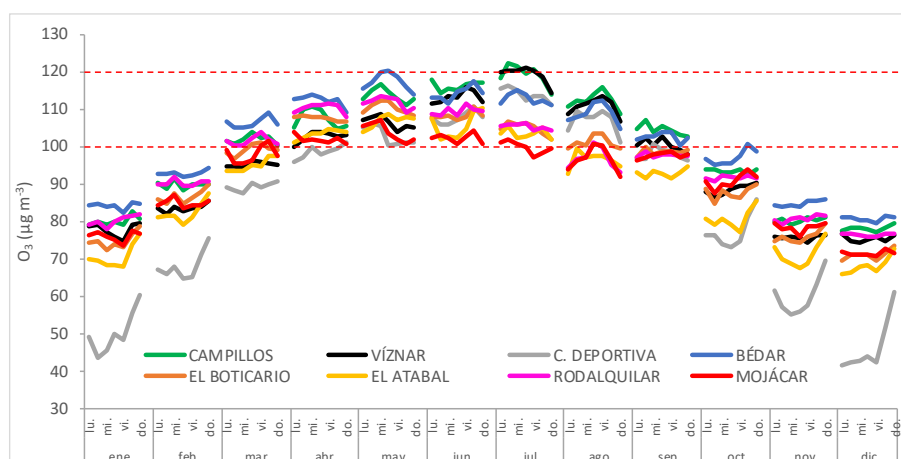


Figura 10. Ciclos semanales promedio de concentración de O₃ por mes de las estaciones seleccionadas calculados en base a las concentraciones máximas diarias de las medias móviles 8h de los datos horarios para el periodo 2015–2019. Las líneas punteadas marcan el VOLP de la directiva (120 µg·m⁻³) y el valor guía de la OMS (100 µg·m⁻³).

En meses cálidos, especialmente julio y agosto, se observa un efecto inverso al “efecto fin de semana” en algunas estaciones, donde las concentraciones de O₃ son menores el fin de semana que durante la semana laboral. Ello indica la importancia de la formación y transporte a nivel local/regional, ya que una menor emisión de precursores durante de fin de semana, puede implicar menores niveles de O₃ en zonas receptoras (ver por ejemplo Campillos y Víznar). En el caso de Víznar, este efecto corrobora la posible influencia que esta estación puede tener de las emisiones de Granada o carreteras cercanas indicadas por Diéguez et al. (2014), aun siendo una estación EMEP de fondo regional. En algunos casos, los lunes también se registran concentraciones mínimas debido al aporte de O₃ generado a nivel regional, donde el descenso de O₃ producido debido a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase respecto al domingo.

También se pueden observar en algunos casos, un aumento gradual de las concentraciones de O₃ a lo largo de la semana laboral. Bajo condiciones anticiclónicas de primavera y verano, se producen condiciones favorables a la producción de O₃ y con frecuencia a la presencia de ciclos de recirculación asociados a las brisas y consiguiente acumulación de O₃ (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). Dichas condiciones pueden producir un aumento progresivo de los niveles de O₃ mientras se mantengan estables las emisiones, es decir, durante la semana laboral.

3.4 Episodios: superaciones del Valor Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (VOLP)

Para estudiar las condiciones de viento superficial dominante cuando se registran los máximos niveles de O_3 en distintas localizaciones clave, se han calculado *polar plots* de O_3 , o gráficos polares “bivariantes”, realizados mediante el paquete Openair de R (Carslaw and Ropkins, 2012). Dichos gráficos, que han demostrado su utilidad para caracterizar o discriminar fuentes de emisión o estudiar características de dispersión (Carslaw et al., 2006), muestran cómo la concentración de un compuesto varía en función de la velocidad y dirección del viento en coordenadas polares en una determinada localización donde se disponga de datos de viento e inmisión. Mediante el uso de coordenadas polares, los diagramas ofrecen una técnica gráfica útil que puede proporcionar información direccional sobre las fuentes.

En el caso del O_3 , estos diagramas pueden indicar fuentes remotas de precursores o de masas de aire ricas en O_3 de hasta pocos centenares de kilómetros o más próximas (30–100 km), distancia suficiente para formar O_3 a partir de precursores frescos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el transporte horizontal de O_3 se realiza a diferentes alturas y se transfiere verticalmente por convección (venteo superficial y fumigación, fundamentalmente). Por tanto, el impacto del O_3 en superficie puede estar relacionado con el transporte en altura y fumigación posterior, sin tener por qué guardar relación con el transporte del viento en superficie, por estar desacoplados, lo cual es habitual en periodos de gran estabilidad atmosférica, característicos de situaciones episódicas, por lo que estos gráficos dan solo una vista parcial del aporte de O_3 .

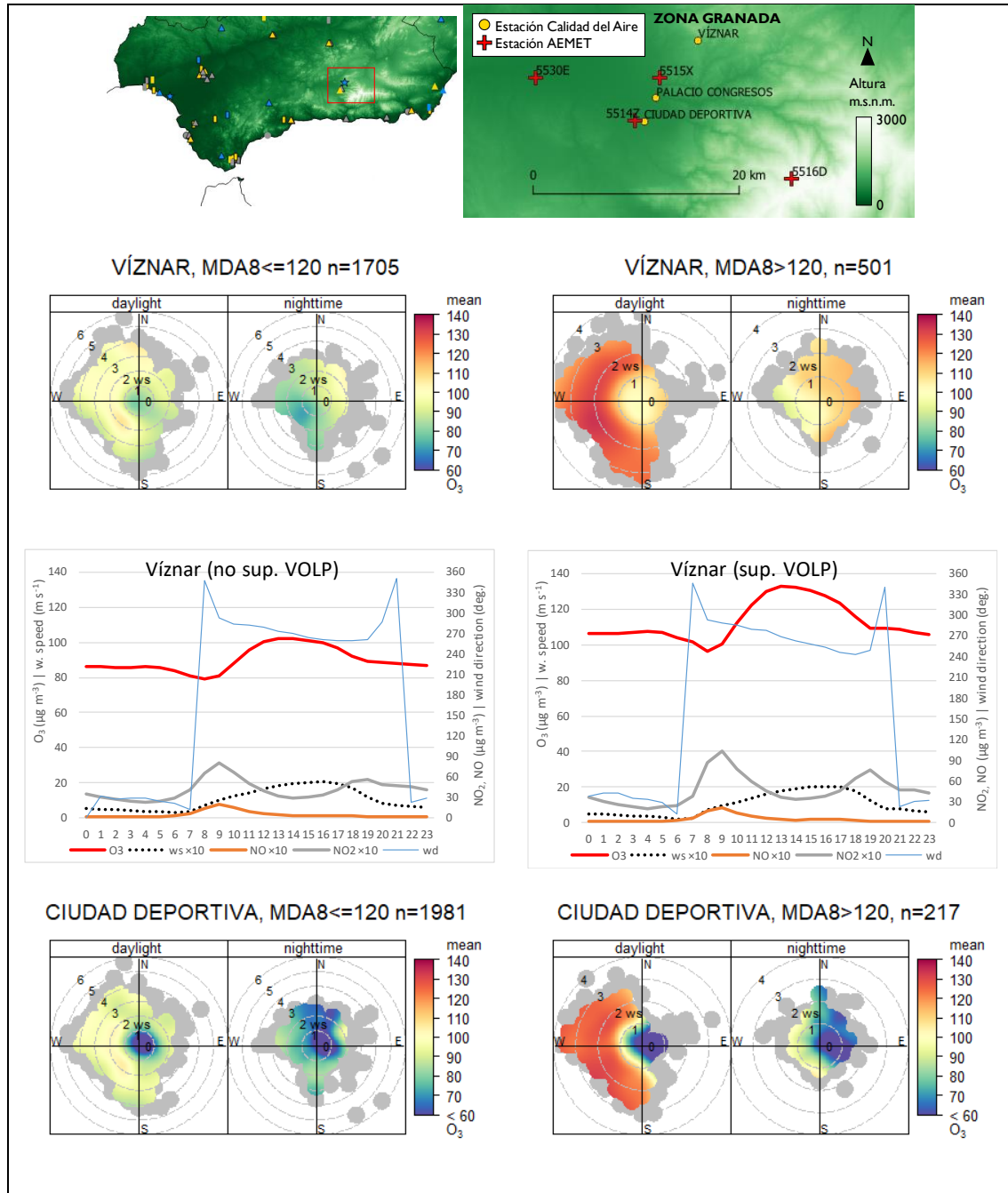
Las Figuras 11, 12, 14 y 15 a continuación muestran dichos diagramas tanto para días donde no se supera el VOLP de la directiva ($MDA8 \leq 120 \mu g \cdot m^{-3}$) entre abril y septiembre (sub-figuras de la izquierda), como en días donde sí se supera (sub-figuras a la derecha, $MDA8 > 120 \mu g \cdot m^{-3}$). Además, debido a la gran variabilidad de los niveles de O_3 a lo largo del día, se muestran los diagramas tanto en horas diurnas como en horas nocturnas (periodos calculados a partir de la longitud y latitud de cada estación de calidad del aire). Los datos de concentración son los obtenidos directamente de las mediciones horarias de las estaciones de calidad del aire, y los datos meteorológicos, de estaciones AEMET cercanas. En cada estación de interés (debajo de cada *polar plot*), se han añadido los ciclos diarios promedio de O_3 , NO y NO_2 , y dirección y velocidad del viento para días con y sin superación del VOLP. Además, para las mismas estaciones de calidad del aire y meteorológicas, la Figura S2 muestra otros datos como temperatura, radiación solar, humedad relativa y SO_2 . Para una mayor claridad, se ha dividido el área de interés en cuatro zonas. Zona de Granada (Figura 11), zona de Málaga (Figura 12), zona de Almería (Figura 14) y zona Este (Figura 15).

3.4.1 Zona de Granada

Para estudiar la dinámica de O_3 en la zona de Granada, se utilizan los registros de dos estaciones de interés seleccionadas por registrar niveles altos de O_3 (Figura 7). Por un lado, Ciudad Deportiva, estación de fondo suburbana situada en las afueras de la ciudad, (684 m s.n.m.) y por otro Vízcar, estación EMEP de fondo regional (1230 m s.n.m.). En esta área, es necesario tener en cuenta que se han utilizado los registros meteorológicos de la misma estación AEMET (5515X) para ambas estaciones debido a la falta de disponibilidad de datos o excesiva lejanía de otras estaciones de la zona (ver mapa y descripción en el pie de Figura 11), por lo que la interpretación

de la dinámica de O_3 en relación a las variables meteorológicas en Víznar tiene esta importante limitación.

En Granada, los parámetros de viento muestran velocidades mínimas y componentes N-NE por la noche, velocidad casi nula en el cambio de dirección por la mañana aproximadamente a las 6-7h, aumento de velocidad progresivo hasta media tarde con componente SW-WNW durante el día, y un nuevo cambio de dirección a primeras horas de la noche (Figura 11).



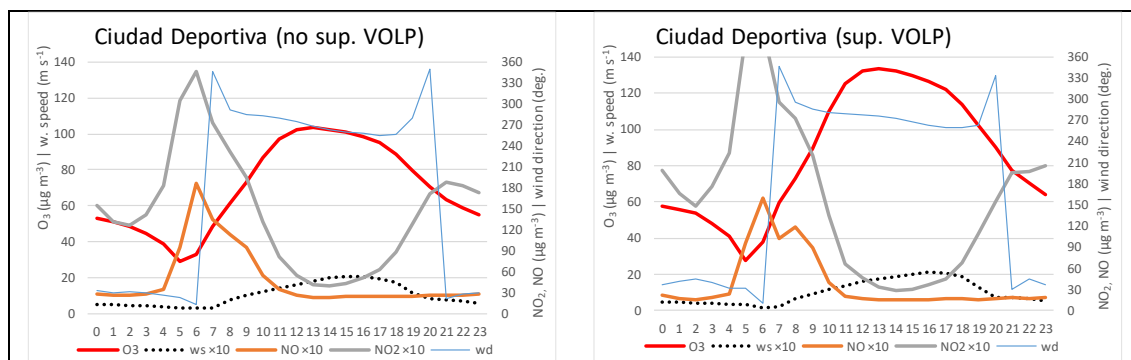


Figura 11. Zona Granada. Nota: Para las estaciones de calidad del aire de interés 'Víznar' y 'Ciudad Deportiva', sólo se han utilizado los datos de la estación AEMET 5515X, ya que la 5514Z dispone de pocos datos en el periodo y los dos restantes, se han considerado demasiado alejados de las estaciones de calidad del aire. Gráficos polares (polar plots) de O_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) con respecto a condiciones de dirección y velocidad de viento. En cada caso se muestra el periodo diurno y nocturno de acuerdo a las coordenadas geográficas de las estaciones y también se detalla el número de días (n) con los cuales se ha calculado cada diagrama, lo que da una idea de la frecuencia de ocurrencia de episodios en cada localización. Se muestran las direcciones de viento predominante y el eje radial muestra la velocidad del viento (ws) en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ medidas en las torres AEMET y la escala de colores la concentración de O_3 por tramos. Debajo de los polar plots, se muestran los ciclos diarios de O_3 , NO, NO_2 , velocidad y dirección de viento. Las concentraciones de NO y NO_2 se han multiplicado por 10 para dar énfasis a los perfiles. Columna izquierda: promedios de abril-septiembre durante los años con datos válidos en días sin superación del VOLP de la Directiva ($MDA8 \leq 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Columna derecha: días con superación del VOLP ($MDA8 > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Los ciclos diarios de O_3 registrados en Víznar, muestran poca amplitud en las concentraciones diarias (Figura 11), ya que los niveles nocturnos son altos debido a la localización en cota elevada, situada probablemente por encima de la capa límite, bajo la influencia de capas residuales-de reserva, ricas en O_3 (e.g. Millán et al., 2000; 2002) y alejada de fuentes de emisiones frescas de NO (compuesto consumidor de O_3). Sin embargo, esta estación puede tener cierta influencia de las emisiones de Granada ciudad o de la A-92 situada en el sur (Diéguez et al., 2014), aun a pesar de estar clasificada como de fondo regional.

Las concentraciones nocturnas de O_3 los días con superación del VOLP son sensiblemente mayores ($97\text{--}107 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) que los días sin superación ($85\text{--}95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), lo que apunta a que las capas residuales-de reserva presentes (en altura) tienen niveles más altos de O_3 los días de episodio, probablemente bajo algún tipo de recirculación/acumulación previa, o bien por elevados de fondo regional por transporte desde otras cuencas, como el Mediterráneo (ver ejemplo en in 't Veld et al., 2021, para aportes en altura del Mediterráneo al Guadalquivir). El calentamiento solar de la mañana produce una intensa actividad convectiva que causa el arranque de vientos de ladera (y/o brisas) y elevación de masas de aire enriquecidas en NO (Millán et al., 2000; 2002) y otros contaminantes, lo que se puede observar sobre las 9h en los registros de Víznar con los picos de NOx (Figura 11) y también SO_2 , (Figura S2). Esta mezcla de aire enriquecido en NO proveniente de cotas más bajas, consume parte del O_3 presente y produce el mínimo de O_3 a esta hora en Víznar (Figura 11), a la vez que contribuye al pico de NO_2 (secundario) generado en la titración. A partir de este momento, la concentración de O_3 crece rápidamente hasta llegar a su pico alrededor de las 13h ($133 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $102 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, los días con y sin superación del VOLP, respectivamente), con viento de W (ver polar plots y ciclos diarios en la Figura 11), probablemente debido a producción fotoquímica y transporte por vientos de ladera y/o brisas. Más tarde, la concentración de O_3 desciende muy lentamente hasta las 17h y con mayor velocidad hasta las 21h, donde marca un mínimo relativo coincidente con un mínimo relativo de la velocidad y cambio de dirección de viento.

En Ciudad Deportiva, las concentraciones mínimas se dan por la noche y/o con muy bajas velocidades de viento de componente E, (ver *polar plots* y ciclos diarios en la Figura 11), probablemente debido al consumo de O₃ por titración. Al estar situada en la ciudad, esta estación tiene una gran influencia del tráfico, a juzgar por las altas concentraciones de NO_x registradas (ver ciclos diarios en la Figura 11). Dichas concentraciones son máximas a las 5-6h cuando el viento es mínimo y el tráfico rodado es más intenso, lo cual provoca las mínimas concentraciones diarias de O₃. A partir de esta hora, la concentración de O₃ aumenta bruscamente (Figura 11) probablemente debido a la fumigación de O₃ proveniente de las capas residuales-de reserva en altura ricas en O₃, provocada por la intensa actividad convectiva debida al calentamiento solar (Millán et al., 2000; 2002). Este transporte vertical se traduce en un mínimo de O₃ en estaciones en altura (como se ha comentado más arriba para Víznar) ya que eleva masas de aire ricas en compuestos consumidores de O₃.

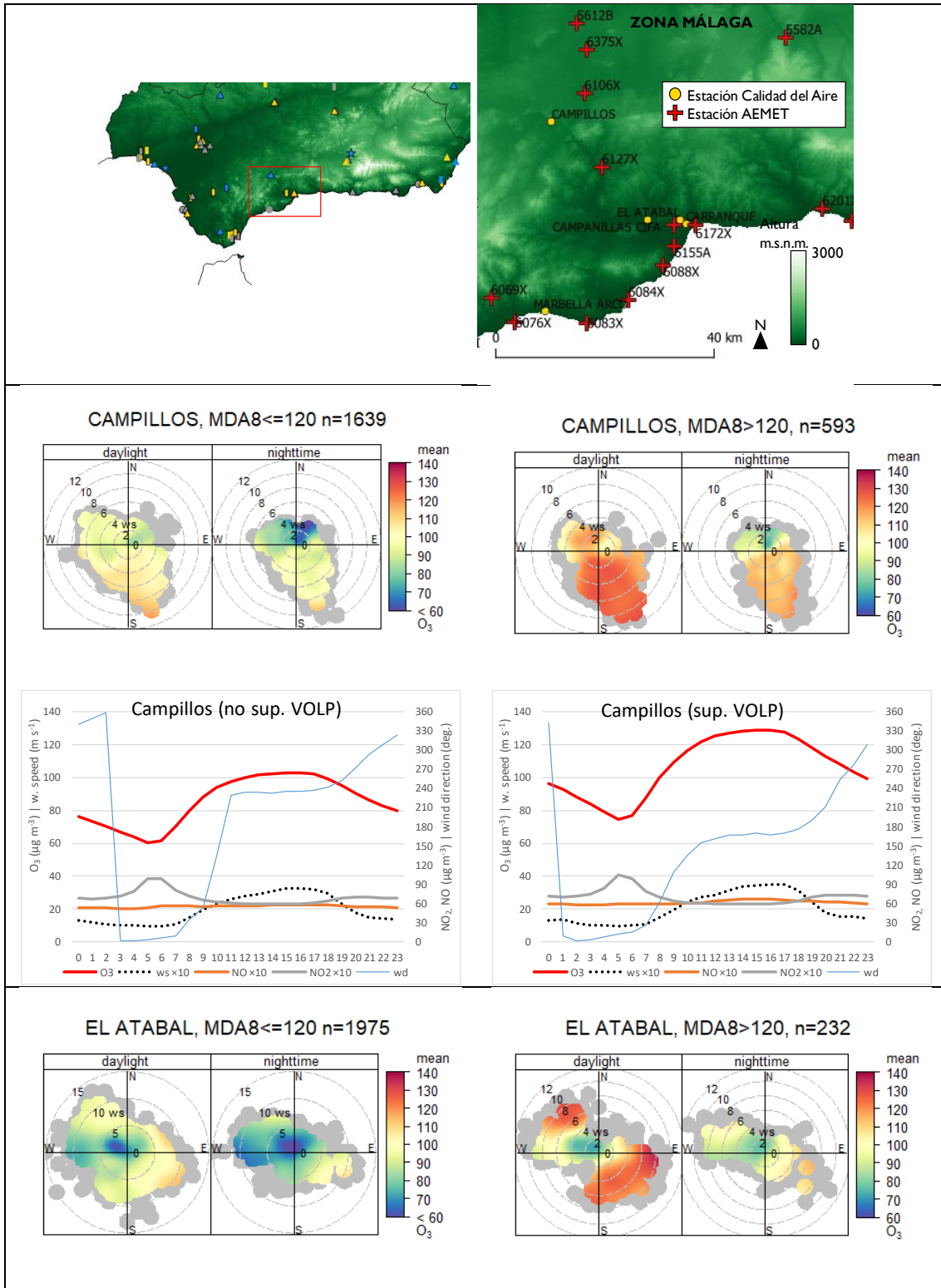
Las concentraciones de O₃ nocturnas los días con y sin superación del VOLP en Ciudad Deportiva son parecidas, puesto que a bajas alturas el O₃ se consume por NO y oxidación de COVs, contrariamente a Víznar que varían significativamente. En cambio, las concentraciones diurnas promedio muestran valores máximos parecidos a los de Víznar (133 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y 104 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), también a las 13h en días con y sin superación, respectivamente. Sin embargo, la superación de dicho umbral en Ciudad Deportiva se da la mitad de veces en un año con respecto a Víznar, probablemente porque los niveles de fondo de consumidores de O₃ hacen que los episodios sean menos agudos a alturas más bajas.

Las condiciones meteorológicas locales, pueden favorecer la producción de O₃ los días de superación del VOLP, ya que las temperaturas en días con superación son sensiblemente más altas (entre +2 y +5°C, Figura S2), así como más baja la humedad (-11%).

3.4.2 Zona de Málaga

Para el estudio de la dinámica del O₃ en la zona de Málaga (Figura 12), se utilizan los registros de las estaciones de calidad del aire de El Atabal (fondo suburbano), situada a las afueras de la ciudad (86 m s.n.m.) junto con datos meteorológicos de una estación AEMET cercana (6155A), y la estación de fondo rural de Campillos (359 m s.n.m.), con altos niveles de O₃ (Figura 7), situada a unos 42km al NW de la ciudad, con datos de la estación AEMET (6106X), relativamente cercana. A medio camino entre ambas estaciones de calidad del aire, se halla la estación AEMET 6127X, cuyos registros de viento junto con los de otras estaciones situadas desde Málaga hacia dirección NW, apunta a la presencia de continuidad de campo de vientos, como sugieren las rosas de viento mostradas en la Figura 3.

En Málaga ciudad, se registra presencia de brisa un gran porcentaje de días durante los meses centrales del año (Bedoya-Valestt et al., 2022), en concordancia con los ciclos diarios de viento en abril-setiembre en la estación AEMET cercana a El Atabal (Figura 12). El viento promedio durante la estación de O₃ es parecido los días con y sin superación del VOLP. Por la noche muestra componente WNW-W y velocidad relativamente baja. En estas condiciones, las concentraciones de O₃ en El Atabal son relativamente altas durante la noche (hasta 70-90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), pero muestran un marcado mínimo aproximadamente a las 6h, momento en el que las concentraciones de NO y NO₂ del tráfico rodado son máximas (Figura 12) y la velocidad de viento mínima, lo que produce consumo por titración de gran parte del O₃ presente.



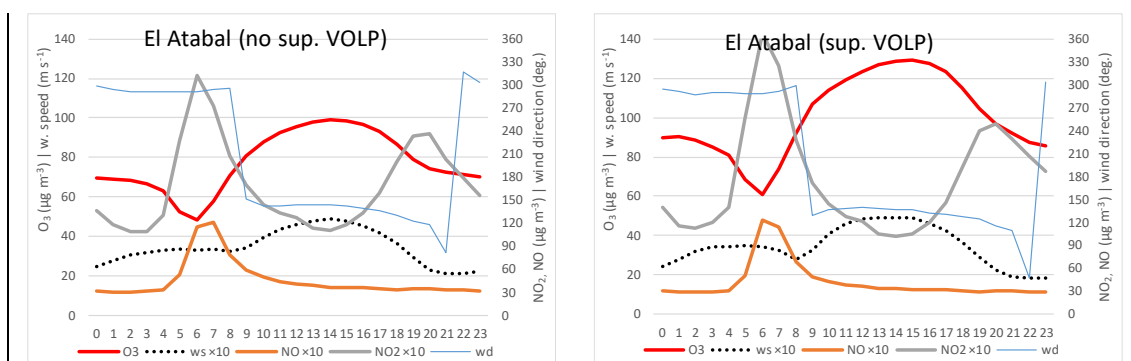


Figura 12. Zona Málaga. Pie de figura igual que figura anterior. Siguiendo el criterio de mejor disponibilidad de datos y proximidad, para las estaciones de calidad del aire de interés 'Campillos' y 'El Atabal' se han usado las estaciones AEMET 6106X y AEMET 6155A respectivamente.

A las 8-9h comienza a desarrollarse la brisa con un cambio rápido de dirección a componente SE, aproximadamente perpendicular a la línea de costa. Como lo observado en Ciudad Deportiva, a partir de esta hora, las concentraciones de O_3 aumentan bruscamente hasta las 11h, debido probablemente a procesos de fumigación desde los estratos de reserva ricos en O_3 situados en altura (e.g., Millán et al., 2000; 2002). Posteriormente, los niveles de O_3 mantienen un aumento lento y gradual, probablemente a causa de O_3 producido fotoquímicamente y/o advechado por la brisa proveniente de capas de reserva situadas sobre el mar (Millán et al., 2000; 2002), hasta las 15h donde marcan el máximo diario ($129 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días con y sin superación del VOLP respectivamente), coincidiendo con la velocidad máxima del viento. A continuación, las concentraciones de O_3 descienden, en paralelo con la velocidad del viento. Durante los días con superación, los *polar plots* muestran las máximas concentraciones de O_3 con vientos del cuadrante SE (Figura 12), pero también valores altos de O_3 con componente NNW, aunque esta componente no se identifica en los ciclos diarios promedio (Figura 12).

Contrariamente a lo que sucede en Málaga ciudad (El Atabal), en Campillos, el ciclo diario promedio de viento los días de superación del VOLP es distinto al de los días sin superación. Durante el día, cuando la velocidad de viento es más alta, la componente dominante es SW-WSW en días sin superación, mientras que tiende a SSE (dirección Málaga), componente aproximadamente perpendicular a la línea de costa, los días con superación del VOLP (Figura 12). En consonancia, los *polar plots* indican los mayores niveles de O_3 con componente SE, aunque muestran también valores relativamente altos de O_3 en componente NW, parecido a El Atabal. Esta componente, podría apuntar a contribución de O_3 desde el área del Guadalquivir, lo que sería interesante estudiar en profundidad.

El perfil diario de concentración de O_3 en Campillos en la parte central del día es parecido al de El Atabal, con un aumento brusco por la mañana y posteriormente una moderación de dicho aumento hasta media tarde cuando marca el máximo a las 15-16h ($129 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $103 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días con y sin superación del VOLP respectivamente), en paralelo a la velocidad del viento.

En la estación meteorológica situada en Málaga, los registros de temperatura no muestran diferencias significativas en los días con y sin superación del VOLP, y la humedad relativa es del orden de un 5% menor los días con superación. Dichas diferencias reducidas son probablemente debido a la influencia marítima, contrariamente a lo observado en la estación meteorológica cercana a Campillos, con temperaturas entre 3 y 4°C más altas y humedad relativa entre un 12

y 7% menor los días con superación del VOLP con respecto a los días sin superación, condiciones favorables para la producción de O_3 .

Eje Málaga-Campillos

En España y en la cuenca Mediterránea occidental, durante la estación de O_3 predominan condiciones anticiclónicas que favorecen las circulaciones mesoescalares debido a un escaso gradiente sinóptico. Bajo estas condiciones, entran en juego circulaciones como vientos orográficos y brisas que frecuentemente se acoplan y refuerzan (Díez et al., 2019 y referencias). El resultado es un conjunto de circulaciones mesoescalares, que se auto-organizan y consolidan cada día, con líneas de convergencia ligadas a la orografía que delimitan cuencas aéreas diferenciadas con rutas de transporte habitual de la masa aérea desde las áreas de emisión (Díez et al., 2019 y referencias). Estas cuencas aéreas corresponden por tanto a áreas geográficas en las cuales los niveles de contaminantes están influidos en buena parte por las mismas circulaciones de viento y las mismas fuentes de emisión. Como consecuencia, existen múltiples vías o rutas de transporte habitual en el litoral mediterráneo español (Díez et al., 2019 y referencias), como por ejemplo el eje Barcelona-Plana de Vic (ej: Querol et al., 2017), o Valencia/Castellón y áreas a sotavento (Millán et al., 2000; 2002).

Como se indica más arriba, las rosas de viento (Figura 3) situadas en la diagonal Málaga dirección NW, muestran componentes predominantes (bipolares) aproximadamente SE-NW, lo que apunta a que la brisa puede penetrar hacia el interior, dirección NW hasta la zona donde se halla la estación de Campillos.

Los gráficos mostrados más arriba (Figura 12), muestran *polar plots* y ciclos diarios promedio de concentraciones en días con y sin superaciones del VOLP en cada una de las estaciones estudiadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, como muestra la Figura 9, dichas superaciones del VOLP se dan mayoritariamente en mayo en zonas costeras (El Atabal) y mayoritariamente en julio en zonas interiores (Campillos), por lo que los ciclos mostrados en la Figura 12, están calculados a partir de promedios de días mayoritariamente de mayo en El Atabal y de julio en Campillos. Para estudiar la posible ruta de transporte habitual en el eje Málaga-Campillos, y comprobar si los frecuentes episodios de O_3 en Campillos siguen una dinámica parecida a la descrita en el inicio de la sección, a continuación, se estudian los ciclos diarios de viento y O_3 en las estaciones sólo los días en los que se supera el VOLP en Campillos. Para ello, la Figura 13 muestra dichos ciclos, añadiendo además los datos de viento de la estación AEMET (6127X, ver Figura 12) situada a media distancia entre Málaga y Campillos.

La Figura 13 muestra que a lo largo del día las concentraciones promedio de O_3 en Campillos son entre 10 y 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ más altas que en El Atabal, donde en las horas centrales se mantienen aproximadamente 16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por encima. En la parte central del día, el viento mantiene componente S-SE en las tres estaciones AEMET situadas en el eje Málaga-Campillos y las concentraciones máximas de O_3 se producen aproximadamente cuando las velocidades del viento son máximas, alrededor de las 14h en El Atabal y alrededor de las 15-16h en Campillos. Estos resultados, parecen indicar la presencia de una ruta de transporte habitual a lo largo del eje Málaga-Campillos, donde el desfase horario de los picos de O_3 registrados en ambas estaciones podrían indicar el tiempo de transporte de la pluma entre Málaga y Campillos. Sin embargo, cabe indicar que los perfiles diarios de O_3 durante los episodios en Campillos no

muestran ciclos con máximos marcados, contrariamente a los registrados en otras zonas donde las rutas de transporte habitual están bien establecidas (ver más arriba), por lo que sería interesante estudiar más en profundidad esta área.

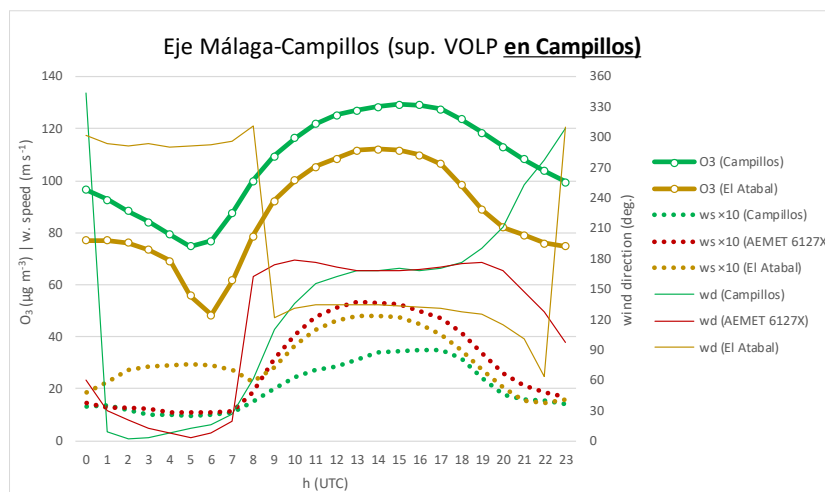
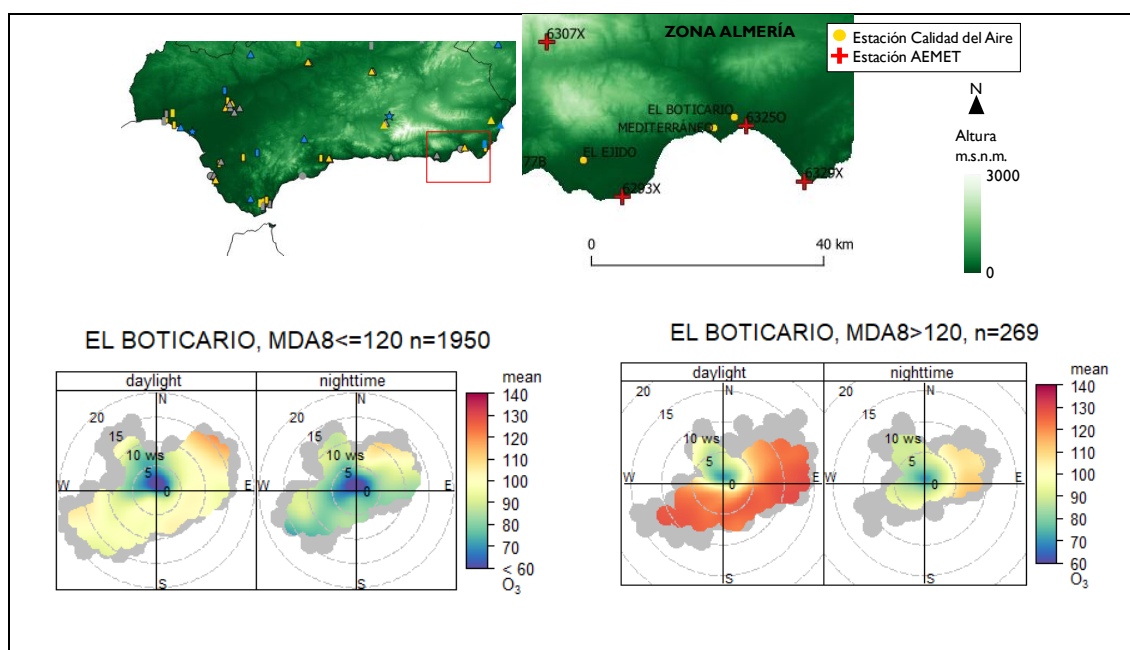


Figura 13. Ciclos diarios promedio de O_3 registrados en El Atabal y Campillos (45km a sotavento NW de Málaga) aquellos días en los que se supera el VOLP en Campillos. También se muestran los ciclos promedio de viento en las estaciones AEMET definidas además de la estación AEMET 6127X, situada a media distancia entre Málaga y Campillos, aplicando el mismo filtro de días de superación del VOLP en Campillos.

3.4.3 Zona de Almería

En la zona de Almería, se estudia la dinámica de O_3 mediante los registros en la estación costera de fondo suburbano El Boticario, que registra habitualmente valores altos en todas las métricas de O_3 (Figura 7), y se utilizan los datos meteorológicos de la estación AEMET (63250), situada en las proximidades. En la actualidad no existen estaciones de calidad del aire que cumplan los criterios de disponibilidad de datos definidos más arriba durante el periodo de interés y que estén situadas en el norte o interior, por lo que el estudio de la dinámica del O_3 en esta zona se limitará a los registros de O_3 a nivel de costa.



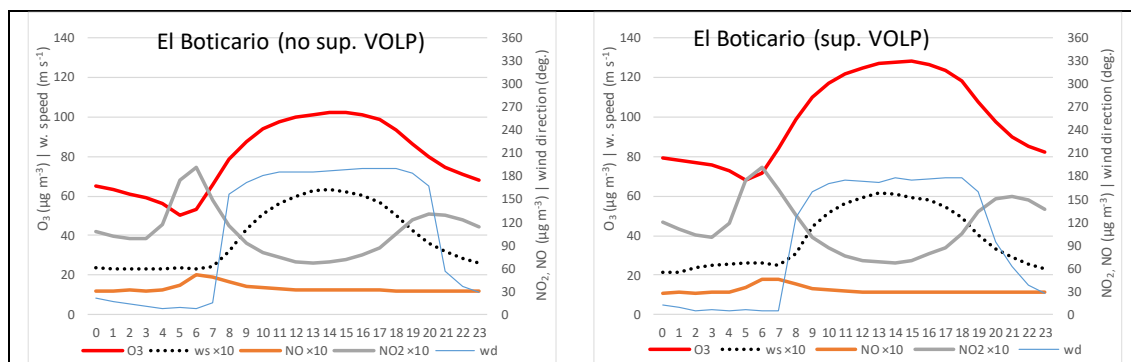


Figura 14. Zona Almería. Pie de figura igual que figura anterior. Siguiendo el criterio de mejor disponibilidad de datos y proximidad, para la estación de calidad del aire de interés 'El Boticario', se ha usado la estación AEMET 63250.

Los ciclos diarios de viento promedio en abril-setiembre de la estación AEMET cercana a El Boticario, zona con un gran porcentaje de días con brisa en los meses centrales del año (Bedoya-Valestt et al., 2022), muestran una componente N-NNE con velocidad de viento baja por la noche, y cambio repentino de dirección (aproximadamente a las 7h) hacia componente S que se mantiene durante el día (hasta las 20-21h), direcciones aproximadamente perpendiculares a la línea de costa (Figura 14).

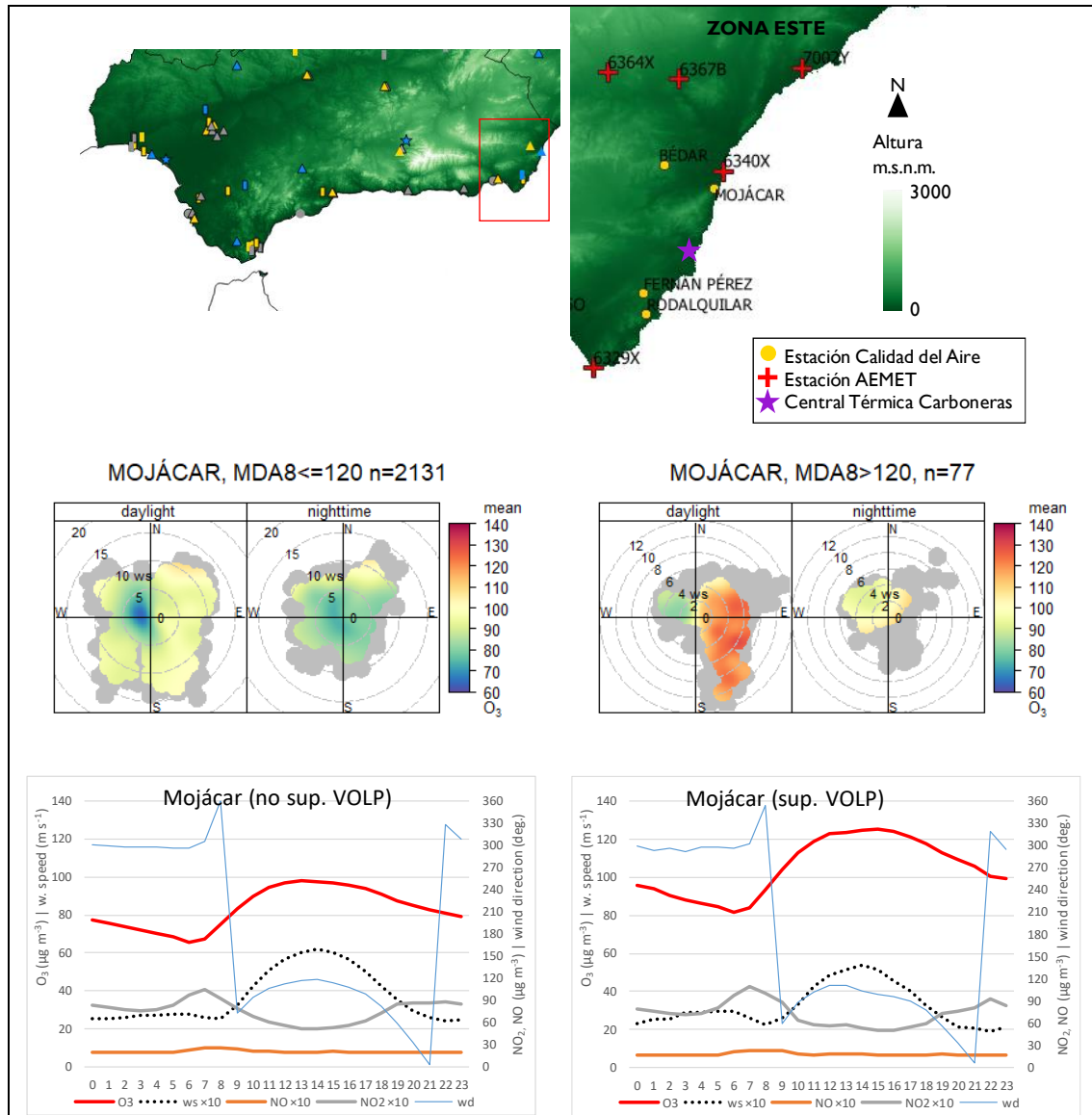
Los niveles de O_3 nocturnos muestran valores relativamente altos ($50-70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) que, según los *polar plots* se dan en condiciones de viento del E-NE. La orografía (Figura 14), parece poder facilitar la llegada de masas de aire nocturnas (ver rosas de viento, Figura 3) cargadas de O_3 posiblemente desde la costa este, hecho que sería interesante estudiar más en detalle. Como en otras estaciones observadas, los niveles mínimos de O_3 se registran a las 5-6h coincidiendo con los picos de NO_x provenientes del tráfico (aunque relativamente bajos). Los niveles máximos de O_3 se mantienen relativamente constantes a lo largo de la duración de la brisa, que transporta O_3 proveniente de las capas altas de reserva ricas en O_3 situadas sobre del mar en las horas centrales del día (Millán et al., 2000; 2002). Esta brisa, probablemente transporta O_3 y precursores en áreas a sotavento, por lo que, como en otras áreas de características parecidas, se presume la presencia de altas concentraciones de O_3 en localizaciones a sotavento (N). Se detecta un cambio de las propiedades de la masa aérea en la superficie mediante un máximo relativo de temperatura y mínimo relativo de humedad a las 8-9h de la mañana los días con superación de VOLP (Figura S2), en concordancia con la hora en la que se detectan cambios de concentración de contaminantes relacionados con movimientos convectivos en otras estaciones.

En la estación meteorológica costera, no se registran grandes diferencias en cuanto a la temperatura los días con y sin superación del VOLP, probablemente debido a la influencia marítima y contrariamente a estaciones del interior, algunas con grandes diferencias. Sin embargo, la humedad promedio en los días con superación es menor (11-13%), y la radiación solar es ligeramente mayor (3 %), condiciones favorables a la producción de O_3 . (No se dispone de registros de radiación en las otras estaciones estudiadas).

3.4.4 Zona del Este

El estudio de la dinámica de O_3 en la zona Este, se realiza con los datos de las estaciones de calidad del aire de Mojácar (estación de fondo rural situada en la costa), y Bédar (380 m s.n.m.,

de fondo suburbano), situada unos 14km hacia el interior y se utilizan los parámetros meteorológicos de las estaciones AEMET 6340X y 6364X, respectivamente (Figura 15). Es necesario tener en cuenta que la estación de AEMET 6364X está relativamente alejada de Bédar, con las limitaciones que ello pueda implicar. A priori tendría más interés el estudio de la dinámica de O_3 en la estación de Rodalquilar (suburbana industrial), por registrar niveles de O_3 significativamente superiores en todas las métricas que los de Mojácar (Figura 7). Sin embargo, no existen estaciones de AEMET cercanas a Rodalquilar para poder estudiar el comportamiento de O_3 asociado a los ciclos de viento, ya que la más cercana está situada en el Cabo de Gata y fuertemente influenciada por los vientos W-E del flujo del Estrecho (Figura 3).



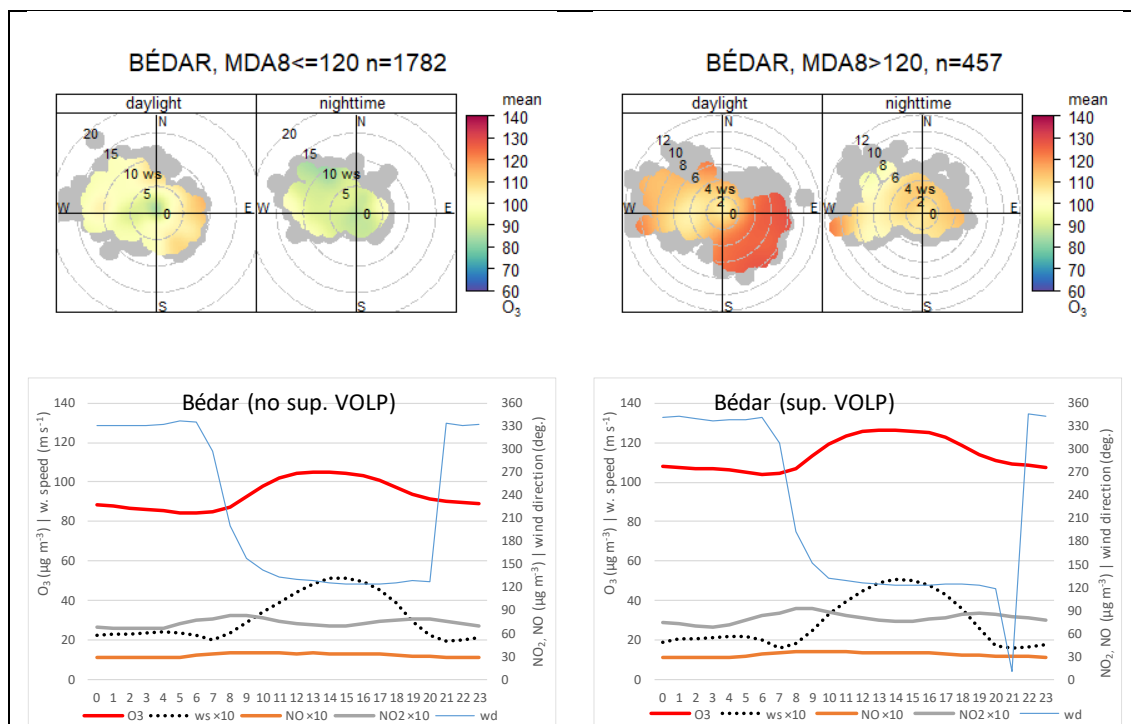


Figura 15. Zona Este. Pie de figura igual que figura anterior. Siguiendo el criterio de mejor disponibilidad de datos y proximidad, para las estaciones de calidad del aire de interés 'Bédar' y 'Mojácar', se han usado las estaciones AEMET 6364X y 6340X, respectivamente. La estación de 'Rodalquilar', no dispone de una estación AEMET con datos disponibles cercana. La estación 6329X del Cabo de Gata se estima no representativa de la localización de dicha estación de calidad del aire a juzgar por la rosa de vientos (ver Figura 3). en este caso, se muestra la situación de la central térmica de Carboneras, en funcionamiento durante gran parte del periodo en estudio.

Los ciclos diarios de viento en abril-septiembre registrados en las estaciones AEMET cercanas a Mojácar (en la costa) y Bédar, muestran un comportamiento típico de brisa (Figura 15). Durante la noche, se observan componentes de WNW y NNW respectivamente y baja velocidad de viento, que cambian repentinamente de dirección por la mañana (aproximadamente a las 9h) hacia componentes ESE-SE.

Las concentraciones promedio de O_3 son relativamente altas durante la noche, tanto en Mojácar como en Bédar, especialmente durante los días de superación del VOLP ($81-95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $104-108 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente), unos $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ menores los días sin superación, lo que probablemente indica previa acumulación debido a recirculación días anteriores (dinámica habitual en otras localizaciones de la costa este, Millán et al., 2000; 2022), los días de superación del VOLP, marcan un mínimo alrededor de las 6h, como en el resto de las estaciones analizadas, debido probablemente a la máxima titración. Dichas concentraciones nocturnas producen ciclos diarios de O_3 con poca variabilidad a lo largo del día en Bédar y en menor medida en Mojácar, lo que indica poca influencia de emisiones cercanas que puedan consumir el O_3 , especialmente durante la noche, en condiciones de baja velocidad de viento (Figura 15).

Después de los mínimos matinales, las concentraciones de O_3 siguen ciclos diarios (Figura 15) parecidos a los de las otras estaciones costeras, con concentraciones máximas promedio a las 13-14h los días de superación del VOLP ($\sim 126 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en ambas estaciones, aunque en Bédar dichas superaciones se dan hasta 6 veces con más frecuencia al cabo del año), coincidiendo con viento de componente ESE-SE (dirección perpendicular a la línea de costa) y velocidad máxima (Figura 15). Las concentraciones de SO_2 en ambas estaciones se mantienen más altas durante el

periodo de brisa que en periodo nocturno (Figura S2), que se mantienen constantes y éstas marcan máximos entre las 13-15h, mismo periodo en el que se alcanzan las concentraciones máximas de O_3 , lo que sugiere transporte de masas de aire contaminadas desde el mar. Además, en Mojácar, los días con superación del VOLP, los niveles de SO_2 son más altos, lo que refuerza la idea de que las masas de aire del mar contienen más concentración de contaminantes, probablemente debido a acumulación debida a recirculaciones de días anteriores (Millán et al., 2000; 2022), Figura S2. A las 8-9h los niveles de SO_2 muestran un máximo relativo, coincidiendo con un mínimo relativo de la humedad y un máximo relativo de la temperatura, lo que indica un cambio de las propiedades de las masas de aire debido a movimientos convectivos, misma hora en la que los efectos de transporte vertical observados en las otras estaciones y en la que las concentraciones de O_3 empiezan a crecer con intensidad.

Las velocidades del viento en Mojácar son las más altas de las estaciones analizadas, lo que probablemente provoca que la influencia marítima en la humedad relativa y la temperatura sea más importante que en las otras localizaciones, ya que las temperaturas promedio son las más suaves de las estaciones observadas, y tanto temperatura como humedad relativa muestran un perfil prácticamente plano a lo largo del día (Figura S2), contrariamente a las otras estaciones, donde las variaciones de estos parámetros a lo largo del día son más marcadas, especialmente en las estaciones de interior.

3.5 Niveles de O_3 en 2020–2022

Como se ha evidenciado en múltiples estudios, la emisión de contaminantes a la atmósfera se vio fuertemente afectada a nivel global debido a los cambios en la movilidad y el consumo asociados a la crisis sanitaria de la COVID-19 en 2020 y en los años siguientes. En consonancia, los niveles de O_3 también se vieron afectados (por ejemplo, Sicard et al., 2020; Sokhi et al., 2021; Querol et al., 2021). Hasta el momento no se conoce la existencia de análisis de los niveles de O_3 que considere múltiples métricas en España. Por ello, en esta sección se realiza una comparación cualitativa de los niveles de O_3 registrados en las estaciones nacionales durante el periodo 2015-2019 con respecto a los años 2020, 2021 y 2022. Por un lado, las Figuras 16, 18 y 20 muestran la variación espacial de las métricas de O_3 para los años 2020, 2021 y 2022, respectivamente. Por otro lado, las Figuras 17, 19 y 21, muestran las diferencias entre los valores observados en el periodo 2015-2019 (mostrados en la Figura 7) y los de los años 2020, 2021 y 2022. Se trata de diferencias absolutas, obtenidas por simple resta, por lo que las unidades son las de las propias métricas.

Las diferencias en las concentraciones de O_3 variaron en función de la métrica, la zona y el año considerado. En líneas generales, los niveles de O_3 se mantuvieron por debajo de los promedios 2015-2019, especialmente durante 2020, en menor medida en 2021, y sólo en algunas regiones en 2022. En algunos casos, las diferencias desaparecieron e incluso cambiaron de signo, especialmente en 2022. Por ejemplo, en este año, las diferencias negativas (con respecto a 2015-2019) tendieron a observarse sólo en Andalucía, área de Madrid y el litoral Mediterráneo (a excepción de Cataluña), en la mayoría de las métricas (Figura 21). Sin embargo, en las otras regiones, en muchos casos no se observaron diferencias con respecto a 2015-2019, y en algunos, las concentraciones fueron mayores. Los niveles de O_3 de las métricas centradas en las concentraciones más moderadas ($O3AS$ y $SOMO35$) en 2020 (Figura 17a-b), mostraron descensos generalizados a lo largo del territorio, con mayor incidencia en la mitad este. En 2021

estos descensos se centraron en el litoral Mediterráneo, sur y centro peninsular (Figura 19a-b) y en 2022 prácticamente sólo se observaron descensos en el litoral Mediterráneo (excepto en Cataluña), y sur (Figura 21a-b). En el resto del país, no se registraron variaciones o se registraron aumentos marcados en el centro (especialmente para O3AS), y en algunas estaciones de la franja Cantábrica, Baleares y Algeciras.

En el caso de AOT40veg, el patrón fue parecido al de las métricas anteriores, con valores significativamente menores en 2020 y 2021 con respecto a 2015-2019 (Figuras 17c y 19c). Estos descensos tendieron a ser más presentes y/o marcados en la mitad este del país, siendo de mayor magnitud en 2020. En 2022, los niveles fueron similares a 2015-2019 en el norte, y la mayor parte de los descensos se registraron en el litoral Mediterráneo (excepto en Cataluña) y centro peninsular (Figura 21c).

Los niveles EU60, fueron en general más bajos que respecto a 2015-2019, como el resto de métricas (Figura 17d, 19d y 21d), de tal manera que en 2020 y 2021 no se observan superaciones del VO de la Directiva en el litoral Mediterráneo, aunque sí en 2021 en Baleares (Figuras 16d y 18d). Sin embargo, en la zona central y oeste del país se registraron niveles más altos en 2020 que en 2021. En 2022 esta métrica siguió mostrando valores más bajos que 2015-2019, pero en menor medida que los dos años anteriores, con un patrón geográfico parecido a las métricas anteriores. (Figura 21d). En Andalucía, especialmente en la cuenca del Guadalquivir, donde se supera habitualmente el VO, e incluso se dobla el número de días de superación en estaciones del interior (Figura 7d), el VO sólo se superó en alguna estación en 2020, pero no en 2021.

Los niveles de 4MDA8, exhibieron un patrón parecido a otras métricas, con niveles más bajos en 2020, y en mayor medida, en 2021 con respecto a 2015-2019 (Figuras 17e y 19e). En 2022, cabe destacar que, en un gran número de estaciones del País Vasco, Cantabria y Santander, los niveles 4MDA8 fueron significativamente más altos en 2022 que en 2015-2019 (Figura 21e). De hecho, en algunas estaciones se alcanzaron valores del orden de grandes *hotspots* españoles, como Madrid o norte de Barcelona (Figura 7e).

Las superaciones del umbral de información (IT90) fueron escasas durante 2020 (Figura 16f), siendo Puertollano la excepción, aunque sus niveles se mantuvieron por debajo de lo habitual. En 2021 y 2022, este umbral se superó con una frecuencia significativamente menor de lo habitual (Figuras 18f y 20f). Las estaciones *hotspots* de esta métrica situadas al norte de Barcelona, y noreste de Madrid, registraron los mayores descensos. Sin embargo, cabe destacar el caso de múltiples estaciones del interior de la franja norte o alrededor de Madrid, que en 2022 superaron dicho umbral más habitualmente que en 2015-2019 (Figura 21f).

En el área de interés, la mayoría de estaciones presentaron descensos leves en la mayor parte de métricas durante los tres años analizados. Sin embargo, cabe destacar el comportamiento de varias estaciones cercanas, situadas en Gibraltar-Algeciras, las cuales exhibieron incrementos en métricas moderadas (O3AS y SOMO35) y altas (4MDA8), algunos de los cuales fueron pronunciados a lo largo de los tres años. Se hace necesario el estudio en profundidad de los diversos factores que podrían haber influido en las marcadas variaciones de O₃ observadas, para poder identificar los sectores de emisión de precursores clave y mejorar el conocimiento de cómo la meteorología modula los niveles de O₃ en el país, entre otros factores relevantes. En

todo caso, los resultados señalan que es viable alcanzar la conformidad con los umbrales normativos establecidos por la directiva europea a través de la implementación de medidas apropiadas.

Niveles de O₃ en 2020:

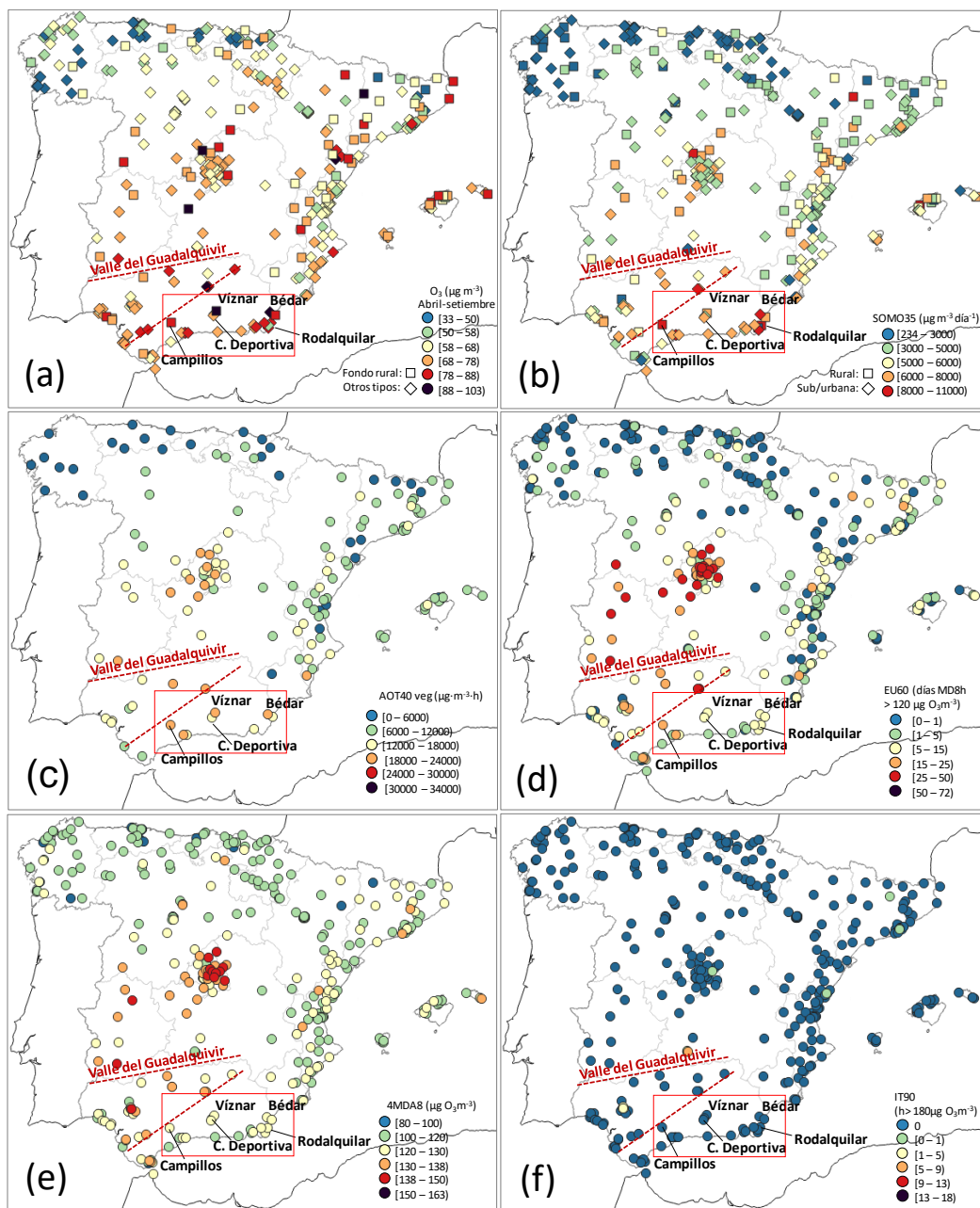


Figura 16. Variación espacial (2020) de (a) concentración de O₃, promedio abril-setiembre (O₃AS), (b) SOMO35, (c) AOT40 vegetación, suma anual de concentraciones horarias > 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), (d) número de días con MDA8 > 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (e) cuarta mayor MDA8 del año, equivalente al percentil 98-99 de las MDA8 y (f) número anual de superaciones del umbral horario de Información UI (180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). El recuadro marcado en rojo marca la zona de interés para este estudio, así como las estaciones de calidad del aire más relevantes. En el caso de (c) sólo se muestran estaciones suburbanas o rurales que son las utilizadas en la Directiva para la evaluación de AOT40.

Diferencias 2020 respecto 2015–2019:

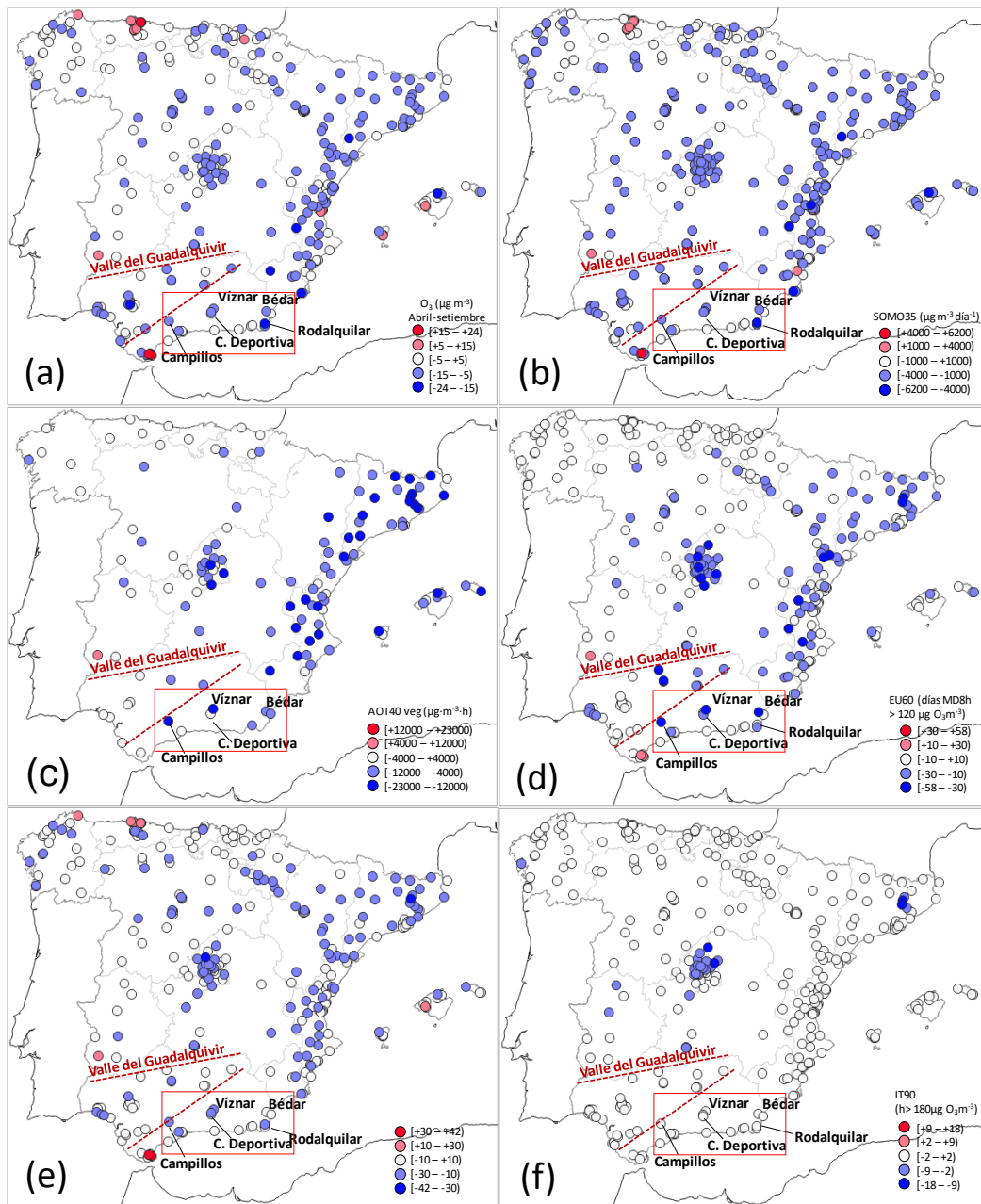


Figura 17. Variación espacial (diferencia entre el promedio 2015-2019 y 2020) de las métricas de O_3 . Se pueden consultar los promedios 2015-2019 en la Figura 7. Valores negativos implican que en 2020 los niveles de O_3 fueron menores que durante el promedio 2015-2019 y positivos, lo opuesto.

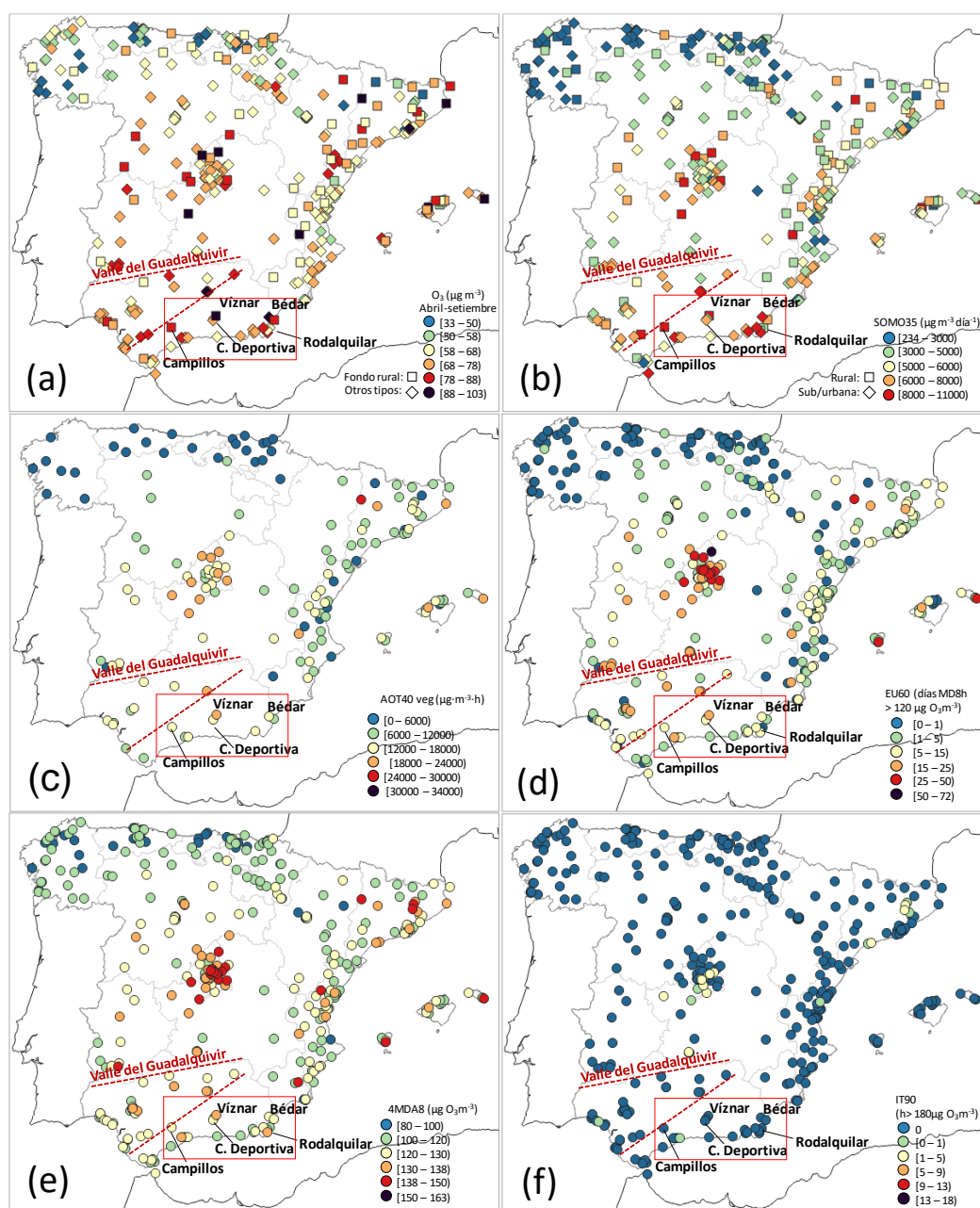
Niveles de O_3 en 2021:

Figura 18. Variación espacial (2021) de (a) concentración de O_3 , promedio abril-setiembre (O_3AS), (b) $SOMO35$, (c) $AOT40$ vegetación, suma anual de concentraciones horarias $> 80 \mu\text{g m}^{-3}$, durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), (d) número de días con $MDA8 > 120 \mu\text{g m}^{-3}$ (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (e) cuarta mayor $MDA8$ del año, equivalente al percentil 98-99 de las $MDA8$ y (f) número anual de superaciones del umbral horario de Información UI ($180 \mu\text{g m}^{-3}$). El recuadro marcado en rojo marca la zona de interés para este estudio, así como las estaciones de calidad del aire más relevantes. En el caso de (c) sólo se muestran estaciones suburbanas o rurales que son las utilizadas en la Directiva para la evaluación de $AOT40$.

Diferencias 2021 respecto 2015–2019:

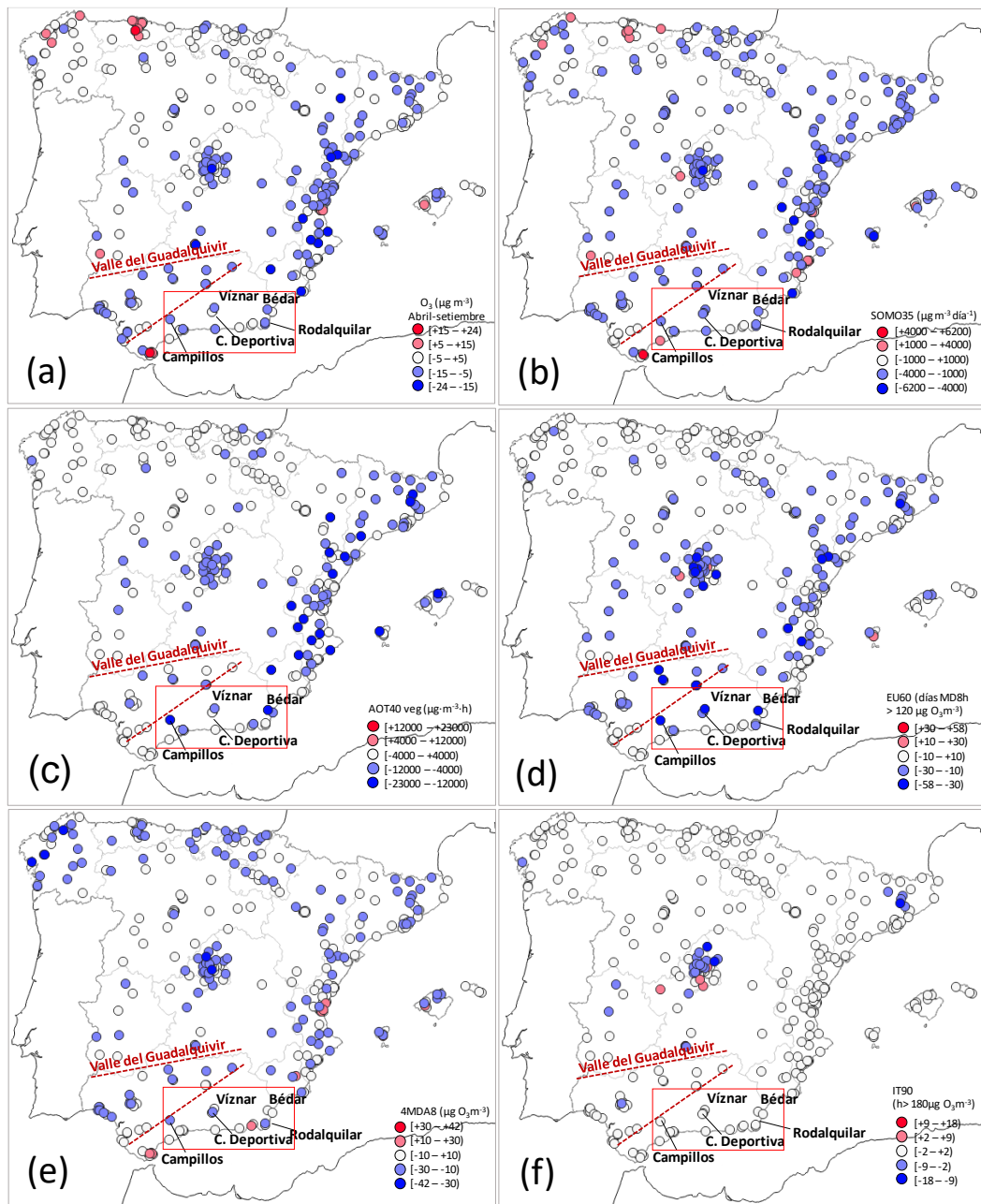


Figura 19. Variación espacial (diferencia entre el promedio 2015-2019 y 2021) de las métricas de O_3 . Se pueden consultar los promedios 2015-2019 en la Figura 7. Valores negativos implican que en 2021 los niveles de O_3 fueron menores que durante el promedio 2015-2019 y positivos, lo opuesto.

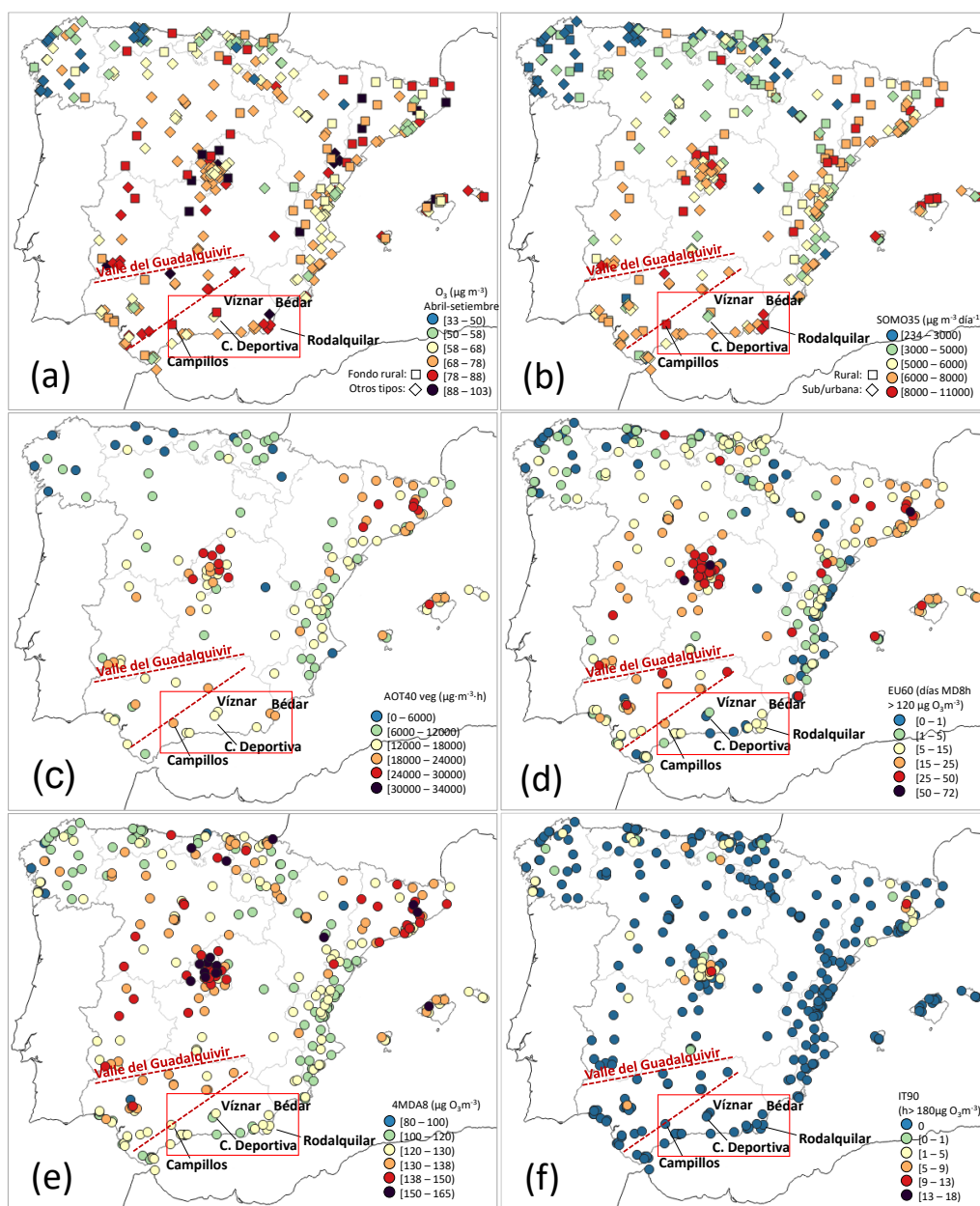
Niveles de O₃ en 2022:

Figura 20. Variación espacial (2022) de (a) concentración de O₃, promedio abril-setiembre (O3AS), (b) SOMO35, (c) AOT40 vegetación, suma anual de concentraciones horarias > 80 μg·m⁻³, durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa (mayo-julio), (d) número de días con MDA8 > 120 μg·m⁻³ (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (e) cuarta mayor MDA8 del año, equivalente al percentil 98-99 de las MDA8 y (f) número anual de superaciones del umbral horario de Información UI (180 μg·m⁻³). El recuadro marcado en rojo marca la zona de interés para este estudio, así como las estaciones de calidad del aire más relevantes. En el caso de (c) sólo se muestran estaciones suburbanas o rurales que son las utilizadas en la Directiva para la evaluación de AOT40.

Diferencias 2022 respecto 2015–2019:

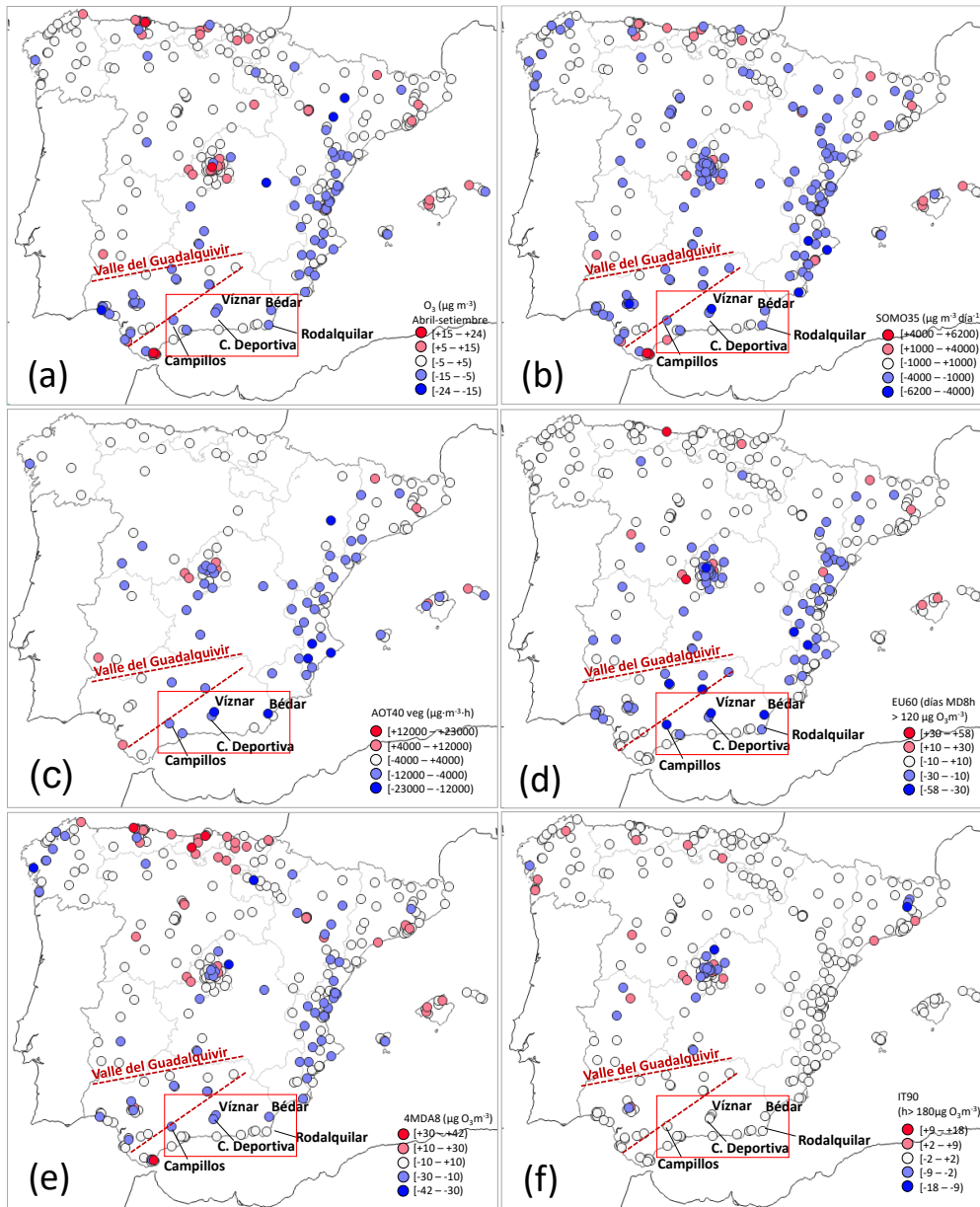


Figura 21. Variación espacial (diferencia entre el promedio 2015-2019 y 2022) de las métricas de O_3 . Se pueden consultar los promedios 2015-2019 en la Figura 7. Valores negativos implican que en 2022 los niveles de O_3 fueron menores que durante el promedio 2015-2019 y positivos, lo opuesto.

4. CONCLUSIONES

En este informe se estudian los niveles (2015-2019) y tendencias (2008-2019) de ozono (O_3) troposférico en Andalucía Oriental a partir de la evaluación de distintas métricas de O_3 relevantes para la protección de la salud humana y los ecosistemas, algunas de ellas utilizadas en el ámbito normativo. Además, se evalúan algunos precursores de O_3 relevantes mediante los datos provenientes de inventarios de emisión nacionales y observaciones por satélite y en superficie. También se evalúan las condiciones meteorológicas predominantes en episodios de contaminación por O_3 y se comparan con las condiciones habituales en la estación de O_3 para mejorar el conocimiento de la dinámica de dichos episodios. Finalmente se analizan las mismas métricas de O_3 en los años 2020, 2021 y 2022, años en los que la reducción de las emisiones de precursores asociada a la COVID-19 tuvo un efecto de reducción importante en las concentraciones de O_3 a nivel nacional, y se comparan con los promedios 2015-2019.

Los inventarios nacionales indican emisiones antropogénicas importantes de precursores de O_3 como NO_x , COVs y CO en el área de interés y especialmente en el Valle del Guadalquivir durante la estación de O_3 . Las observaciones por satélite destacan los altos niveles de NO_2 provenientes del tráfico marítimo, así como de áreas industriales de Gibraltar-Algeciras y Ceuta, y de otros tipos de fuentes como tráfico rodado en poblaciones costeras, así como de Granada. No se observan tendencias de NO_2 a lo largo de 2008-2019 en Andalucía excepto en Sevilla ciudad, en donde hay un claro decrecimiento. Se observan ligeros descensos de NO_2 en vías marítimas del Mar de Alborán, probablemente a causa de mejoras técnicas aplicadas para la reducción de NO_x en los buques, ya que el tráfico marítimo ha aumentado en el periodo de estudio.

En el área de estudio los niveles de O_3 son altos a nivel nacional. Para métricas centradas en la parte media de la distribución de concentraciones (O_3 promedio en abril-septiembre, O3AS, y SOMO35), los niveles de O_3 registrados en estaciones no rurales (normalmente más bajos que en estaciones rurales o remotas) son de los más altos de España, del orden de los medidos en estaciones rurales/remotas en otras localizaciones con altos niveles de O_3 . Ello apunta a que el grueso de la población Andaluza está expuesto a niveles de SOMO35 perjudiciales. De la misma manera, los niveles de AOT40 registrados en Andalucía y el área de interés, indican que los niveles de O_3 en época de crecimiento vegetal están entre los más altos del país, lo que indica niveles perjudiciales por la vegetación. A nivel nacional, las estaciones que superan más veces el valor objetivo a largo plazo de protección a la salud humana (VOLP) de la directiva europea (máxima media móvil octohoraria diaria (MDA8) $> 120 \mu g \cdot m^{-3}$; o EU60), son las situadas a sotavento de grandes focos de emisión. En Andalucía, los valores más altos se observan en estaciones del interior del Valle del Guadalquivir, y en el área de interés, en estaciones a sotavento de Málaga (Campillos) o la estación en altura de Víznar (Granada) y en menor medida, Bédar, Rodalquilar (en la costa este Mediterránea). En cuanto al cuarto mayor valor de la MDA8, métrica que representa la parte más alta de la distribución de concentraciones, destacan los registros de algunas estaciones del Valle del Guadalquivir, y algunas estaciones de la zona de interés con Campillos y Víznar, registrando los valores más altos en la zona sur del país. Sin embargo, en la zona de interés no se observan superaciones habituales del umbral de información (UI) de la directiva (valor horario de $180 \mu g m^{-3}$).

La exposición al O_3 en esta área tiene carácter crónico, puesto que las métricas en las que destacan los niveles de O_3 , son métricas de larga duración (O_3 promedio de abril a septiembre), acumulativas (SOMO35, AOT40) o calculadas con promedios octohorarios (no horarios), que además en algunos casos se registran altas durante semanas (EU60). En contraposición, en cuanto a métricas que indican episodios agudos (básicamente, superaciones del umbral horario de información, UI), los niveles registrados en el área de interés son bajos en comparación con los grandes *hotspots* españoles. Un caso paradigmático de contaminación aguda por O_3 , sería Puertollano, donde en las métricas SOMO35, AOT40, EU60 no se registran niveles particularmente altos, incluso más bajos que en estaciones cercanas, pero en cambio el número de superaciones del UI de la directiva es de los más altos a nivel español. Este carácter crónico de la exposición al O_3 puede deberse a múltiples factores como (i) que las condiciones meteorológicas de la zona en verano son de entre las más favorables para la producción de O_3 del país, con intensa radiación solar, ausencia de precipitación y muy altas temperaturas, (ii) las altas emisiones de precursores de O_3 como por ejemplo las provenientes del sector marítimo, de tráfico rodado, quema de biomasa agrícola y del intenso turismo costero en la zona, así como (iii) otros factores como las condiciones sinópticas típicas de verano y la orografía, que propician la presencia de ciclos de brisa y acumulación de contaminantes.

El estudio de los patrones mensuales de O_3 corrobora una fuerte estacionalidad en las concentraciones MDA8, con los mayores valores registrados en los meses cálidos del año, donde, en esta zona del país, las emisiones de precursores (tanto biogénicas como antropogénicas), las condiciones meteorológicas y otros factores favorecen la producción y acumulación de O_3 (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti, 2001). Durante la estación de O_3 , prácticamente todas las estaciones de medición de interés registran niveles superiores al VOLP y, por lo tanto, por encima de los más estrictos valores guía de la OMS, ($100 \mu g \cdot m^{-3}$).

Las estaciones cercanas a la costa y con influencia marítima, muestran un aumento acusado de los niveles de O_3 los primeros meses del año hasta mayo, cuando se registran los máximos anuales, y descienden de forma moderada en los meses posteriores. En cambio, las estaciones situadas en el interior, muestran perfiles con máximos marcados en julio, mes donde las brisas se desarrollan con mayor intensidad aportando O_3 y precursores de las zonas costeras. Además de por las brisas, la diferencia en los patrones mensuales entre estaciones costeras y estaciones de interior, se pueden también ver afectadas por el mayor desarrollo estival de la capa de mezcla (especialmente en julio) en zonas interiores, que favorece una mayor fumigación de capas altas con altos niveles de O_3 . En cambio, en la costa, la influencia marítima causa el adelgazamiento de la capa de mezcla disminuyendo a su vez la fumigación.

Los patrones de concentración MDA8 en función del mes del año y día de la semana ponen de manifiesto dos de los factores clave para la dinámica del O_3 : condiciones meteorológicas predominantes según la época del año, e influencia de las emisiones. Durante los meses fríos, se observan ciclos promedio que muestran la presencia del “efecto fin de semana” donde las concentraciones de O_3 son más altas los días de fin de semana que durante la semana laboral, debido a una menor titración de O_3 . En meses cálidos, especialmente julio y agosto, se observa un efecto inverso en algunas estaciones, donde las concentraciones de O_3 son menores el fin de semana que durante la semana laboral. Ello indica la importancia de la formación y transporte a nivel local/regional, ya que una menor emisión de precursores durante el fin de semana, puede

implicar menores niveles de O_3 en zonas receptoras (por ejemplo, Campillos y Víznar). En el caso de Víznar, este efecto corrobora la posible influencia que esta estación puede tener de las emisiones de Granada o carreteras cercanas aun siendo una estación EMEP de fondo regional. En algunos casos, los lunes también se registran concentraciones mínimas debido al aporte de O_3 generado a nivel regional, donde el descenso de O_3 producido debido a la reducción de emisiones de precursores el fin de semana, se registra con un día de desfase respecto al domingo. Por tanto, los datos de esta estación no son representativos del fondo remoto, sino que tienen una influencia local clara.

El estudio de los episodios de O_3 en el área de interés se ha realizado mediante el análisis y comparación de las condiciones de viento superficial, condiciones meteorológicas locales y registros de concentración de O_3 y de otros contaminantes los días con y sin superación del VOLP en estaciones clave de la zona de Granada, Málaga, Almería y costa este Mediterránea, para mejorar el conocimiento de la dinámica de dichos episodios. Los resultados muestran, en algunos casos, un aumento gradual de las concentraciones de O_3 a lo largo de la semana laboral. Bajo condiciones anticiclónicas de primavera y verano, se producen condiciones favorables a la producción de O_3 y con frecuencia a la presencia de ciclos de recirculación y consiguiente acumulación de O_3 asociados a las brisas (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001). Dichas condiciones pueden producir un aumento progresivo de los niveles de O_3 mientras se mantengan estables las emisiones.

La estimación de tendencias muestra que los niveles de O_3 se mantienen generalmente estables en el periodo 2008-2019 en el área de interés, contrariamente a lo que sucede en otras zonas del país, donde se evidencian tendencias de signo contrario en diferentes *hotspots* españoles (ver Massagué et al., 2023). En 2020, 2021 y 2022, los niveles de O_3 observados en el área de interés, así como en otras zonas del país, fueron en general menores que los observados en años anteriores debido en parte a las alteraciones en la emisión de precursores causadas por la COVID-19. Aunque las concentraciones de O_3 durante 2020 y 2021 superaron los Valores Guía de la OMS de forma generalizada, no se superaron los umbrales para la protección a la salud de la directiva europea en el litoral mediterráneo español, por primera vez desde el inicio de la medición de O_3 en 1994. Las reducciones relativamente bajas de las emisiones del transporte por carretera observadas en verano (época en la que se suelen superar estos umbrales), parecen no justificar la significativa mejoría de los niveles de O_3 observados (Oliveira et al., 2022). Por esto, la importante reducción de las emisiones de tráfico marítimo (y también aéreo) asociada a la COVID-19 podría haber contribuido a esta marcada disminución de los niveles de O_3 , especialmente en zonas influenciadas por las emisiones de tráfico marítimo, incluyendo el área de estudio.

Se hace necesario el estudio en profundidad de los diversos factores que podrían haber influido en las marcadas variaciones de O_3 observadas, para poder identificar los sectores de emisión de precursores clave y mejorar el conocimiento de cómo la meteorología modula los niveles de O_3 en el país, entre otros factores relevantes. En todo caso, los resultados señalan que es viable alcanzar la conformidad con los umbrales normativos establecidos por la directiva europea a través de la implementación de medidas apropiadas

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adame, J.A., Lozano, A., Bolívar, J., de la Morena, B.A. Contreras, J., Godoy, F.: Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere* 70 2008 841–849, 2008.
- Adame, J.A., Carnero, J., Bolívar, J., de la Morena, B.A.: Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environ Sci Pollut Res* 2010 17:355–368, 2009.
- Adame, J.A. Carnero, J.A., Bolívar, J.P. & de la Morena, B.A. Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environ Sci Pollut Res* 17, 355–368, 2010
- Adame, J.A., Hernández-Ceballos, M.Á., Sorribas, M., Lozano, A. and Morena, Weekend-Weekday Effect Assessment for O₃, NO_x, CO and PM₁₀ in Andalusia, Spain (2003–2008). *Aerosol Air Qual. Res.* 14: 1862-1874. <https://doi.org/10.4209/aagr.2014.02.0026>, 2014
- Adame, J.A., Lope, L., Sorribas, M., Notario, A., Yela, M.: SO₂ measurements in a clean coastal environment of the southwestern Europe: Sources, transport and influence in the formation of secondary aerosols, *Science of The Total Environment*, 716, 2020, 137075, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137075>, 2020
- Bedoya-Valestt, S., Azorin-Molina, C., Gimeno, L. et al. Opposite trends of sea-breeze speeds and gusts in Eastern Spain, 1961–2019. *Clim Dyn.* <https://doi.org/10.1007/s00382-022-06473-0>, 2022
- Boersma K. F., Eskes H., Richter A., De Smedt I., Lorente A., Beirle S., van Geffen J., Peters E., van Roozendael 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
- Byers, L., Friedrich, J., Hennig, R., et al.: A Global Database of Power Plants. Washington, DC: World Resources Institute. Available online at www.wri.org/publication/global-database-power-plants., 2021
- Carlaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.
- EC: European Council. Directive 2008/50/EC, 2008
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, 2008
- Carlaw, D.C., S.D. Beevers, S.D., Ropkins, K., Bell, M.C.: Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport. *Atmospheric Environment*, 40 (28) (2006), pp. 5424-5434, 2006
- Cleveland, W., Graedel, T.E., Kleiner, B.: Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science* 186, 1037–1038, 1974
- 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/MSC-E/MSC-W Trend Report (01/2016), 2016
- 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
- Diéguez, J.J., Millán, M., Padilla, L., Palau, J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM). Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009

- Diéguez, J. J., Calatayud, V., and Mantilla, E.: CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, 137 pp., 2014
- Diéguez, J.J., Calatayud, V.: Análisis de los niveles de ozono troposférico en la región de Murcia. Informe Final. Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), 2019
- Domínguez-López, D., Adame, J.A., Hernández-Ceballos, M.A. *et al.* Spatial and temporal variation of surface ozone, NO and NO₂ at urban, suburban, rural and industrial sites in the southwest of the Iberian Peninsula. *Environ Monit Assess* **186**, 5337–5351 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3783-9>, 2014
- Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Carretero, J., Liger, E.: Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, *Science of The Total Environment*, 299, 1–3, 97–113, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00251-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00251-6), 2002
- Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Carretero, J., Liger, E.: Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain), *Chemosphere*, Volume 56, Issue 6, 2004, 631–639, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.013>, 2004
- 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
- EMEP. Spatial emission mapping. Centre on Emission Inventories and Projections. <https://www.ceip.at/the-emep-grid/gridded-emissions/>, 2023
- 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
- Fleming, Z.L., Doherty, R.M., von Schneidmesser, E., Malley, C.S., Cooper, O.R., Pinto, J.P., Colette, A., Xu, X., Simpson, D., Schultz, M.G., Lefohn, A.S., Hamad, S., Moolla, R., Solberg, S. and Feng, Z.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elem Sci Anth* **6**(1): 12. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.273>, 2018
- 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. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 6, 1469–1484. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1469-2006>, 2006
- Gangoiti, G., de Blas, M., Gómez, M.C., Rodríguez-García, A., Torre-Pascual, E., García-Ruiz, E., Sáez de Cámara, E., Zuazo, I., García, J.A., Valdenebro, V.: Impact of the COVID-19 Lockdown in a European Regional Monitoring Network (Spain): Are We Free from Pollution Episodes? *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **18**, 11042. <https://doi.org/10.3390/ijerph182111042>, 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., 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
- Hernández-Ceballos, M.A.; Jiménez-Solano, A.; Torres-Fernández, J. 16 Years (2006–2021) of Surface Ozone Measurements in Córdoba (Southern Spain): Trends and the Impact of the COVID-19 Lockdown. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, 19, 16210. <https://doi.org/10.3390/ijerph192316210>, 2022
- In 't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez, A.M., Escudero, M., Mantilla, E., Gangoiti, G., Pérez, C. Olid, M., Moreta, J.R., Hernández, J.L., Santamaría, J. Millán, M., Querol, X.: Understanding the local and remote source contributions to ambient O₃ during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Science of The Total Environment*. 777. 144579. 10.1016/j.scitotenv.2020.144579., 2021
- 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
- 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
- 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
- López-Muñoz, P., Rodríguez, A., Cartelle, D., Vello, J.M., Souto-González, J.A., et al.: Ozone episodes over the southeast Iberian coast: Origin and recycling between two seas. *WIT Transactions on Ecology and the environment* 230: 477-488., 2018
- 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, 2023
- 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, Carratalá, R., Sanz, M.J., et al.: Ozone cycles in the western Mediterranean Basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain *J. Appl. Meteorol.*, 39 (2000), pp. 487-508, 2000
- Millán, M.M, Sanz, M.J., Salvador, R., Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environ. Pollut.*, 118 , pp. 167-186, 2002.

- Mills, G., Pleijel, H., Malley, C., Sinha, B., Cooper, O. R., Schultz, M. G., Neufeld, H. S., Simpson, D., Sharps, K., Feng, Z., Gerosa, G., Harmens, H., Kobayashi, K., Saxena, P., Paoletti, E., Sinha, V., Xu, X., Helmig, D., Lewis, A.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Science of the Anthropocene*, 6, 47, <https://doi.org/10.1525/elementa.302>, 2018
- MITERD.: Datos Calidad del aire 2001-2019.
https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Datos_2001_2019.aspx, 2021
- 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
- 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
- OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf, último acceso: 5 febrero de 2020, 2012
- OMS. World Health Organization. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. 273 pp, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, 2021
- 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
- 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
- PRTR: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). <http://www.prtr-es.es/informes/gis.aspx#>, 2023
- 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., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., et al.: Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of the Total Environment*, 779, 146380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>, 2021
- R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, 2021
- REE. The Spanish Electricity System Report. Red Eléctrica de España. Publications. <https://www.ree.es/en/datos/publications/annual-system-report>, 2021
- 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
- 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
- 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
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2012
- 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 surface ozone concentrations and metrics in France. *Environ Res* 2016,149:122–144. DOI: 10.1016/j.envres.2016.05.014 , 2016
- 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>, 2020.
- 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
- 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
- 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
- Targa, T., Ripoll, A., Banyuls, L., González, A., Soares, J., 2022. Status Report of Air Quality in Europe for Year 2021, Using Validated and up-to-date data (Eionet Report – ETC/HE, 2022/3), 2022
- Valverde, V., Pay, M.T., Baldasano, J.M.: A model-based analysis of SO₂ and NO₂ dynamics from coal-fired power plants under representative synoptic circulation types over the Iberian Peninsula, *Science of The Total Environment*, 541, 2016, 701-713, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.111>, 2016
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J.F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. and Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012

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

6. MATERIAL SUPLEMENTARIO

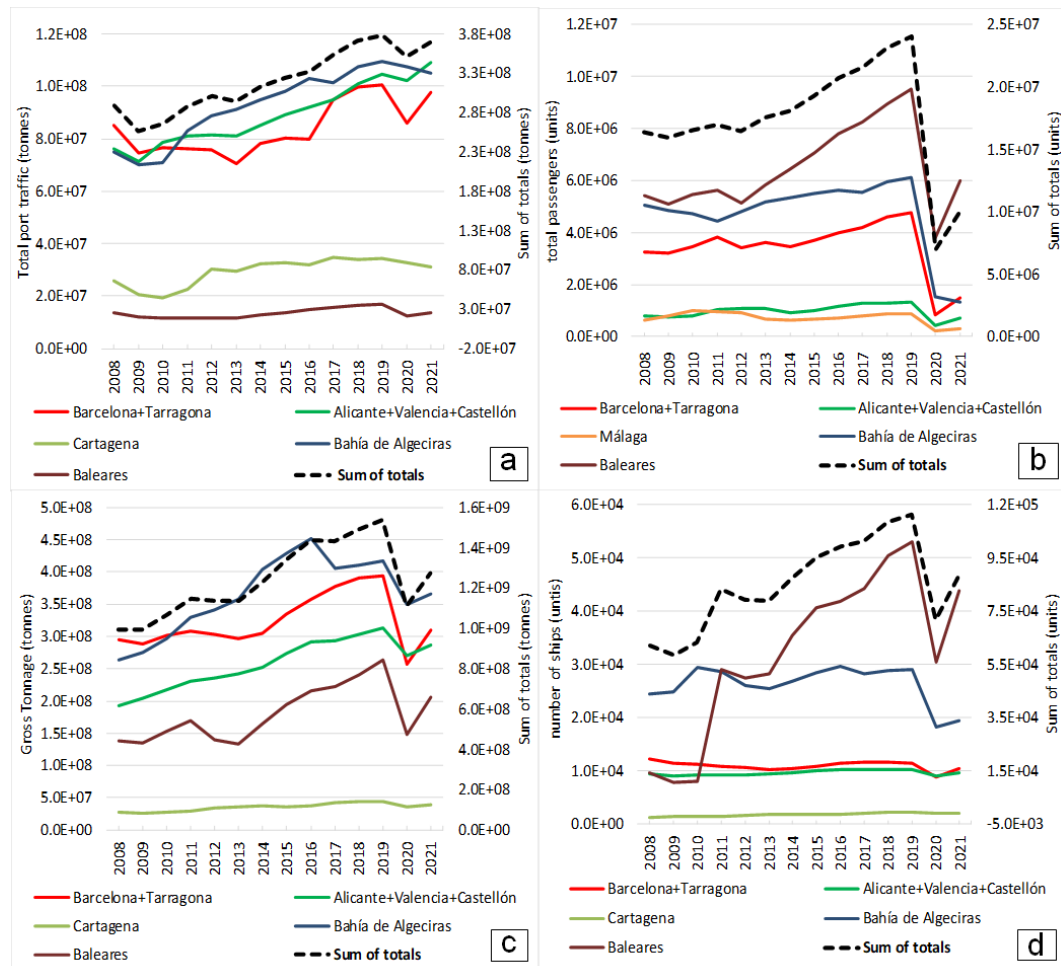


Figura S1. Datos de transporte marítimo de los principales puertos del Mediterráneo español y el Estrecho de Gibraltar para 2008-2021 (datos de Puertos del Estado, 2021). Sólo se muestran los cinco puertos principales por métrica. (a) Tráfico portuario total. (b) Total de pasajeros. (c) Tonelaje bruto. (d) Número de buques. https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/Paginas/CuadroMando_anual.aspx



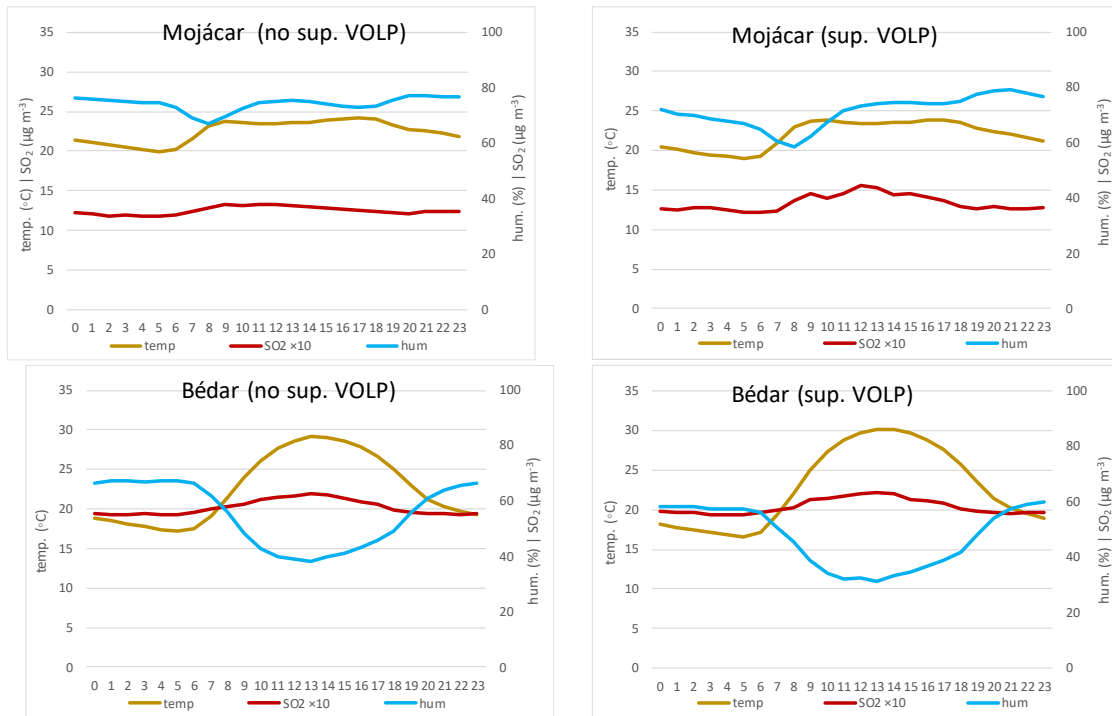


Figura S2. Ciclos diarios de SO₂ (concentraciones multiplicadas por 10 para dar énfasis a los perfiles), humedad, temperatura, y, sólo en la estación de El Boticario, radiación solar. Los nombres utilizados son los de las estaciones de calidad del aire, aunque las observaciones provienen de las estaciones meteorológicas AEMET definidas en el texto. Los equipos de medición de SO₂ suelen subir los niveles de fondo por desgaste, por lo que las mediciones pueden no ser fiables si se comparan entre distintas estaciones. Sin embargo, los registros de una sola estación se pueden comparar, por ejemplo, entre días con y sin superación del VOLP de O₃, y así utilizarse a modo ilustrativo como se hace en el texto principal.