



Episodios de contaminación por ozono en Castilla y León

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



Junio de 2021

Autores:

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

Gotzon Gangoiti
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
Escuela Superior de Ingeniería de Bilbao
Universidad del País Vasco

Enrique Mantilla, Amalia Muñoz, Ester Borrás, Teresa Vera
Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

Miguel Escudero
Centro Universitario de la Defensa (CUD)

Fotografía de portada: "de Castilla y León" por M. Martin Vicente con licencia CC BY 2.0

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
I.1. EL OZONO TROPOSFÉRICO	1
I.2. EL O ₃ EN EUROPA, ESPAÑA Y CASTILLA Y LEÓN	3
I.3. OBJETIVOS DEL ESTUDIO	5
II. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES	6
II.1. METODOLOGÍA.....	6
II.1.1. Área de estudio	6
II.1.2. Distribución de emisiones	6
II.1.3. Bases de datos utilizadas.....	7
II.1.3.1. Estaciones de las redes de calidad del aire	7
II.1.3.2. Estaciones meteorológicas.....	10
II.1.3.3. Niveles de NO ₂ troposférico de los satélites OMI-NASA y TROPOMI-ESA	11
II.1.3.4. Convenios	11
II.1.4 Software utilizado	12
II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
II.2.1. Vientos dominantes	13
II.2.2. Análisis de los niveles de contaminantes	15
II.2.2.1. Variación espacial y estadísticos principales.....	15
II.2.2.2. Patrones temporales	22
II.2.2.3. Episodios de contaminación por O ₃	27
II.2.3. Episodios de O ₃ : modelo conceptual.....	36
II.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES	39
III. CAMPAÑA DE MEDIDAS EN CASTILLA Y LEÓN 2020	48
III.1. INTRODUCCIÓN	48
III.2. METODOLOGÍA.....	48
III.2.1. Dosímetros pasivos	48
III.2.2. Mediciones de estaciones y satélite.....	49
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
III.3.1. Análisis de COVs	50
III.3.2. Análisis de O ₃ y NO ₂	61
III.4. CONCLUSIONES DE LA CAMPAÑA	66
III.4.1. COVs	66
III.4.2. Niveles de O ₃	69
IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	70
V. BIBLIOGRAFIA.....	76
VI. ANEXO I	82
VII. MATERIAL SUPLEMENTARIO	84

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. EL OZONO TROPOSFÉRICO

El ozono (O_3) en la troposfera es un contaminante secundario de origen fotoquímico que se origina a partir de reacciones químicas entre sus precursores. Su producción, asociada a procesos de fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVs en este informe, en vez del acrónimo general COVNM) en presencia de óxidos de nitrógeno ($NO + NO_2 = NO_x$), se ve reforzada en condiciones de fuerte radiación solar y altas temperaturas (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). El monóxido de carbono (CO) y el metano (CH_4) son también importantes precursores de O_3 , sobre todo a escala de transporte a larga distancia (US-EPA 2006). En la Figura I 1 se muestra una simplificación de los procesos de generación y consumo del O_3 , donde los COVs reaccionan con el radical oxidante hidroxil (OH) y generan radicales orgánicos (RO_2) que a su vez oxidan el NO a NO_2 . Este último se disocia por fotólisis y genera NO y oxígeno activado (O^*), el cual reacciona con O_2 para generar O_3 . Así mismo, la reacción del radical hidroxil con CO y CH_4 genera radicales hidro-peroxil (HO_2) que también oxidan el NO.

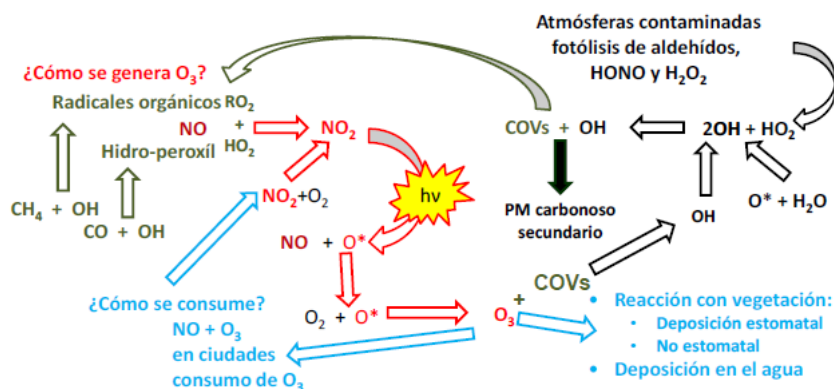


Figura I 1. Procesos de generación y consumo de O_3 , adaptado de US-EPA (1996)

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

A escala global, aproximadamente el 90% del O_3 troposférico se genera por procesos fotoquímicos en la troposfera (Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013), siendo el resto producto de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001). El sumidero de O_3 más importante a nivel global es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria, la deposición vegetal es también un sumidero importante (Jacob and Winner, 2009). A escala

local y regional la titración de O_3 por NO ($NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$) y la ozonólisis de COVs pueden reducir temporalmente de forma marcada los niveles de O_3 .

A escala regional, los niveles de O_3 varían significativamente dependiendo de los diferentes ambientes químicos atmosféricos y de los escenarios de transporte atmosférico y de transferencia vertical troposférica. La destrucción química de O_3 es mayor donde las concentraciones de vapor de agua son altas, principalmente en la troposfera inferior y en áreas contaminadas donde existe consumo directo de O_3 por reacción con otros contaminantes presentes en la atmosfera (Monks et al., 2015 y referencias incluidas). Como se ha dicho anteriormente, en áreas contaminadas con NO_x , el NO favorece la destrucción de O_3 y su producción está gobernada por los niveles de COVs presentes. Estas condiciones son comúnmente referidas como COV-limitadas (Royal Society, 2008). En áreas rurales, la formación de O_3 está normalmente gobernada por los niveles de hidrocarburos presentes, especialmente COVs biogénicos (BCOVs) emitidos por la vegetación, por lo que ésta aumenta con el incremento de los niveles de NO_x (condiciones NO_x -limitadas).

Los COVs tienen distintos potenciales de generación de O_3 . La Figura I 2 muestra dicho potencial de formación de diferentes COVs, y en ella puede apreciarse que éste puede variar por un factor de 3 para diferentes especies. Por ello resulta fundamental obtener información sobre la especiación de los COVs en estudios de O_3 .

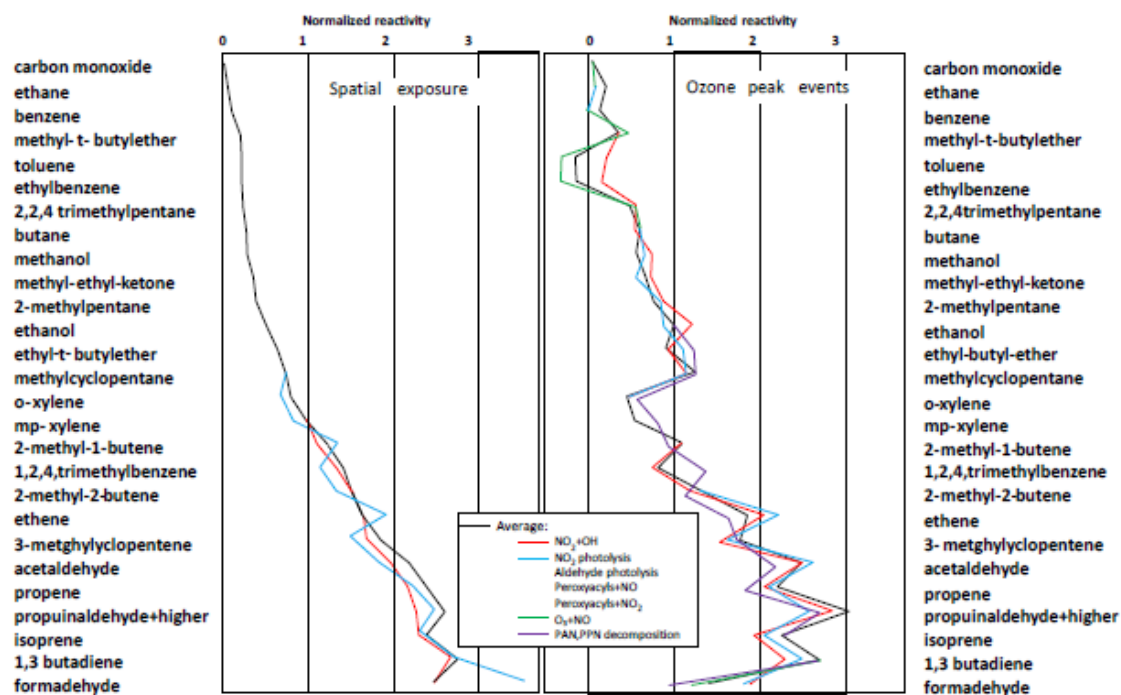


Figura I 2. Reactividad normalizada para generar O_3 de diferentes COVs. Basado en datos proporcionados por Bergin et al. (1998).

Los niveles de O_3 tienden a ser bajos o moderados en áreas urbanas o industrializadas y más elevados en áreas rurales, hacia donde las masas de aire contaminadas son transportadas, y en donde las posibilidades de reacción con otros compuestos se reducen y el tiempo de residencia en la atmósfera aumenta (Diéguez et al., 2009). Las variaciones horarias, diarias y anuales de niveles de O_3 en un lugar determinado están determinadas pues por múltiples factores,

incluyendo las características geográficas, las condiciones meteorológicas predominantes y la proximidad a grandes fuentes de precursores (Logan, 1985, Millán et al., 1997 y 2000).

I.2. El O₃ EN EUROPA, ESPAÑA Y CASTILLA Y LEÓN

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

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

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció valores guía (WHO, 2005) equivalentes a niveles máximos recomendados de O₃ (máxima diaria de las medias móviles octohorarias, MDA8 de 100 µg m⁻³). Por otro lado, este compuesto está incluido en el conjunto de contaminantes atmosféricos regulados por la legislación en gran parte del mundo. En Europa la Directiva 2008/50/CE (CE, 2008), *relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, establece valores límite para un conjunto de contaminantes, y valores objetivo y objetivos a largo plazo para el O₃ en particular (ver Tabla I 1). Esta directiva ha sido transpuesta a la legislación española en el Real Decreto 102/2011, *relativo a la mejora de la calidad del aire*.

Según el último informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente sobre la calidad del aire (CA) en Europa (EEA, 2020), un 34% de la población urbana europea está expuesta a niveles superiores al valor objetivo de O₃ para protección a la salud. Considerando los valores guía de la OMS, el porcentaje asciende al 99%.

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

¹Concentración de $120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ que no deberá superarse más de 25 días por año civil de promedio en un período de 3 años, equivalente al percentil 93,2 de los MDA8 de todos los días en un año. ²Concentración de $120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ que no deberá superarse más de 1 día por año civil.

objetivos para la protección de la salud humana	periodo promediado	concentración O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)
valor objetivo (VO)	máxima diaria de las medias móviles octohorarias (8h) – MDA8	120 ¹
valor objetivo a largo plazo (VOLP)		120 ²
umbral de información (UI)	1h	180
umbral de alerta (UA)	1h	240

Las regiones del sur y especialmente la cuenca del Mediterráneo, son las zonas más expuestas a la contaminación por O_3 en Europa, donde las condiciones meteorológicas predominantes en temporadas cálidas del año, las características de su orografía y su vegetación, junto a una mayor incidencia solar, son favorables para su producción y acumulación (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). Como consecuencia, España y varios países del centro de Europa superan sistemáticamente el valor objetivo de protección a la salud (Figura I 3, EEA, 2020).

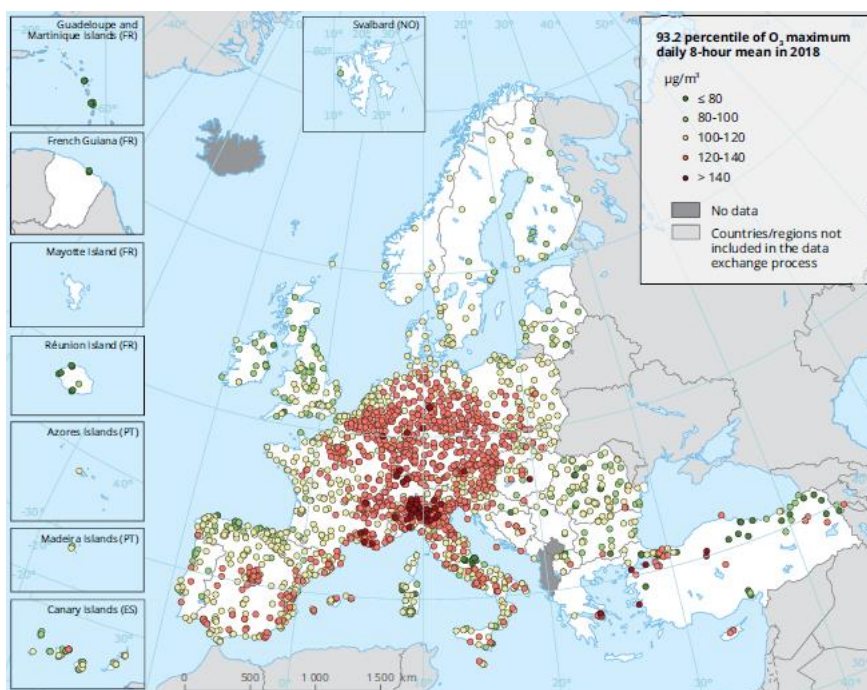


Figura I 3. Concentraciones de O_3 observadas en Europa durante 2018. El mapa muestra el percentil 93,2 de las medias móviles 8h máximas diarias, lo que representa el 26° valor en series completas. Los valores rojos equivalen a superaciones del valor objetivo de la directiva. (Fuente: EEA, 2020).

Centrándonos en España, prácticamente todo el territorio registra superaciones del valor objetivo a largo plazo (VOLP) y algunas áreas superan sistemáticamente el valor objetivo (VO): especialmente el litoral mediterráneo, comunidad andaluza, comunidad de Madrid, algunas áreas en Extremadura, Castilla la Mancha, sur de Castilla y León (CyL) y sur de Navarra (MITERD, 2020). Los mayores niveles de O_3 y la mayor frecuencia de episodios se registran en Cataluña (fundamentalmente en el norte de Barcelona) y Madrid, ver comparativa de cuencas aéreas españolas en el Anexo I.

En CyL, según el informe de la calidad del aire en España 2019 (MITERD, 2020), dos estaciones de vigilancia situadas en la zona sur de la comunidad superaron el VO y la práctica totalidad de las mismas registraron superaciones del VOLP.

Los mayores niveles de O_3 en la región se registran en junio y julio, bajo condiciones sinópticas de dorsales continentales y atlánticas (condiciones meteorológicas de estancamiento), cuando la producción de O_3 está gobernada por procesos locales, siendo la temperatura el factor más relevante, según los estudios de Álvarez et al. (2000), García et al. (2005) y Sánchez et al. 2008). También se concluye que los niveles máximos de O_3 en primavera pueden estar influenciados por intrusiones estratosféricas.

Diéguez et al. (2009) determinaron que los niveles de O_3 durante episodios en CyL se deben a la suma de distintos factores: (i) la formación fotoquímica a partir de las emisiones de fuentes interiores, (ii) la acumulación de concentraciones en días sucesivos donde predominan las circulaciones de mesoescala, (iii) el efecto de la subsidencia compensatoria que restringe la altura de la capa de mezcla y puede generar recirculación de estratos en altura, así como (iv) el aporte de concentraciones transportadas desde Portugal, País Vasco o valle del Ebro. También debe ser considerado el transporte a larga distancia asociado a la circulación del NE forzada por el anticiclón extendido hacia Centroeuroa en situaciones no episódicas, pero con niveles de O_3 significativos por encima del VOLP.

Querol et al. (2016) identificaron el área alrededor de Valladolid como una de las zonas con las mayores MDA8 de O_3 de España entre 2000-2015, dónde además de contaminación crónica por O_3 , se registraron situaciones episódicas, con hasta 0,4 superaciones anuales del UI, probablemente bajo la influencia de masas de aire del oeste en verano (penacho urbano de Lisboa) o de Madrid (Millán et al., 1997, 2000 y Diéguez et al., 2009, 2014).

A nivel nacional no existen por el momento estudios con especiación detallada de VOCs que tengan influencia en el O_3 troposférico, lo cual resulta fundamental para profundizar en la fenomenología de contaminación por este contaminante.

I.3. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El objetivo de este informe es el de estudiar la fenomenología de episodios de contaminación por O_3 troposférico en CyL, mediante el análisis de (i) 10 años de series históricas de medición de concentraciones de NO , NO_2 y O_3 en superficie mediante estaciones de vigilancia de la CA, (ii) observaciones meteorológicas en superficie de varios parámetros, (iii) observaciones de NO_2 troposférico realizadas por satélite y (iv) mediciones por dosimetría de O_3 y precursores (VOCs y NO_2) obtenidas en una campaña de medidas superficiales realizada en julio de 2020. El último punto incluye una especiación detallada de VOCs en localizaciones desde Oporto y desde Madrid hasta Valladolid y su área de influencia.

II. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES

II.1. METODOLOGÍA

II.1.1. Área de estudio

La Comunidad Autónoma de CyL, está situada en la parte superior de la meseta central de la Península Ibérica y ocupa una extensión de más de 94.000 km² (Figura II 1). Dos terceras partes del territorio están configuradas por llanuras de elevada altitud (700–1000 m s.n.m.) bordeadas casi en su totalidad por cadenas montañosas. Así, CyL está limitada por los Montes de León y la Cordillera Cantábrica en el norte (con alturas de hasta 2.600 m s.n.m.), el Sistema Ibérico por el este y la Cordillera Central por el sur. En el oeste, no existe ningún límite orográfico significativo, por lo que se mantiene la continuidad en el terreno a través de la frontera con Portugal.

El clima predominante en la comunidad es el oceánico continental, caracterizado por inviernos fríos y veranos calurosos con cortos periodos primaverales y otoñales.

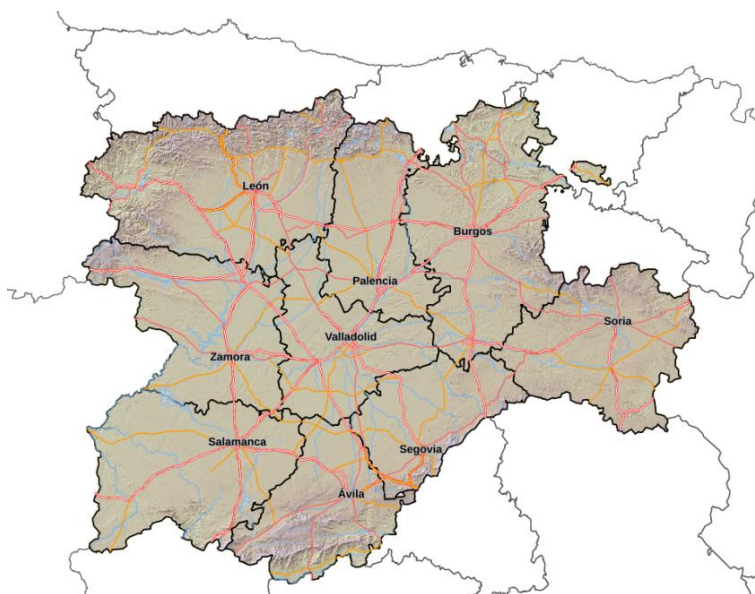


Figura II 1. Castilla y León. Capitales de provincia y principales vías de comunicación. <https://idecyl.jcyl.es/vcig/>

Con un 63% de población urbana, CyL tiene casi 2,4 millones de habitantes. Las áreas urbanas más pobladas son Valladolid (405.000 hab.), León (192.000 hab.), Palencia (94.000 hab.), Segovia (69.000 hab.) y Soria (39.000 hab.), MITMA (2020).

II.1.2. Distribución de emisiones

Para los objetivos de este estudio, resulta interesante disponer de un conocimiento general de la distribución de los focos más significativos de emisión de contaminantes en la región. La Figura II 2, muestra la distribución de fuentes más importantes en la comunidad (PRTR, 2020). Las provincias con mayor producción industrial son Valladolid, Palencia y Burgos, con importantes empresas del sector de la automoción y sector metal (Renault, Michelin, Iveco, Antolín, etc.) y construcción (Portland), entre otras. Algunas de estas empresas disponen de sus propias centrales de cogeneración (por ejemplo, EnergyWorks operando para Michelin en Valladolid). En la provincia de León, predominan las empresas del sector químico. En esta provincia y en el

norte de Palencia, operaron además cuatro grandes centrales térmicas de carbón durante el periodo de estudio que fueron cerrando progresivamente hasta que, en 2019, sólo operó La Robla (León). Asimismo, existen otras cinco centrales térmicas en zonas cercanas (cuatro en Asturias y dos en Galicia) que tienen previsto el cierre entre junio de 2020 y 2022. Por otro lado, en el sureste de la comunidad (parte inferior de la diagonal suroeste-noreste que une Salamanca-Valladolid-Burgos) abundan y predominan la agricultura y explotaciones de ganadería intensivas. En esta misma zona existen importantes vías de comunicación interurbanas. Algunas conectan las capitales de provincia con Madrid (AP-6, A-1, entre otras) y concentran la mayor parte del tráfico rodado de la comunidad.

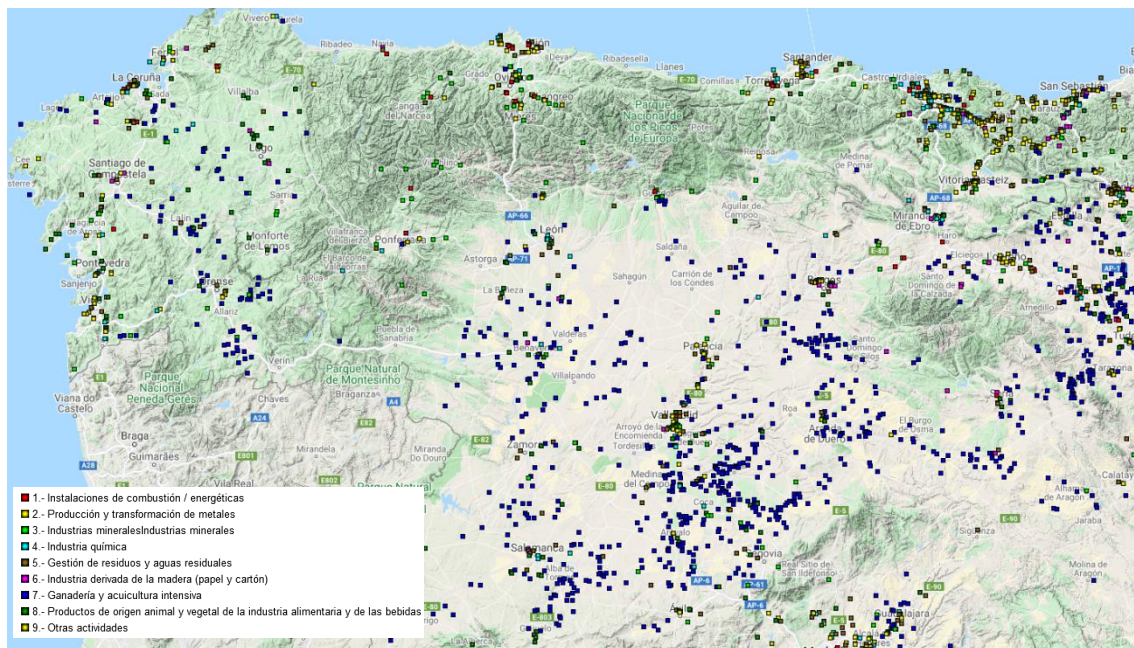


Figura II 2. Fuentes de emisiones puntuales en Castilla León y zonas limítrofes en el 2019. Información proveniente del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR).

II.1.3. Bases de datos utilizadas

II.1.3.1. Estaciones de las redes de calidad del aire

Las redes de vigilancia de la CA son la principal herramienta utilizada para evaluar la contaminación atmosférica a nivel de superficie. Las Comunidades Autónomas y las Entidades Locales, según las competencias establecidas en la legislación (R.D. 102/2011), son las responsables de gestionar las redes de medición, que en la actualidad cuentan con más de 600 estaciones de medición fija, distribuidas por todo el país. Las estaciones están equipadas con medidores en continuo que registran la evolución de concentración de contaminantes establecidos por la legislación: ozono (O_3), óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), dióxido de azufre (SO_2), y material particulado (PM_{10} y $PM_{2,5}$), entre otros.

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

El número de estaciones de CA con monitor de O₃ instalado en CyL ha aumentado en los últimos años mostrando un incremento significativo a partir de 2010, por lo que se ha establecido un periodo de estudio de 10 años (2010–2019). Además, en políticas de CA son los últimos años los que mejor reflejan las causas de la variación de O₃ en la actualidad. Este periodo se ha considerado suficientemente amplio para tener una buena representatividad temporal de un número considerable de estaciones en la comunidad.

Para la realización de este estudio, se han seleccionado un total de 45 estaciones (Figura II 3, Tabla S 1) pertenecientes a distintas redes de vigilancia de la CA dentro de CyL, así como de las comunidades vecinas y Portugal.

Las estaciones seleccionadas cumplen los criterios de selección siguientes: (i) están dotadas de monitor de O₃, (ii) disponen de un 75% de datos válidos de O₃ entre abril y septiembre (temporada de O₃) durante un mínimo de 7 años dentro del periodo 2010–2019, y (iii) son estaciones que están en activo (disponen de datos válidos al menos uno de los últimos dos años (2018–2019)).

Con el objetivo de analizar la dinámica de O₃ en el contexto geográfico de la región, así como las posibles contribuciones desde el exterior, se han utilizado los datos de estaciones de comunidades limítrofes y de Portugal. Además de los criterios arriba mencionados, estas estaciones externas seleccionadas cumplen con al menos 2 de los siguientes¹: (i) superación del VOLP un promedio de al menos 5 días al año (120 µgm⁻³ para la MDA8), (ii) registro de un mínimo de 5 horas al año con concentraciones horarias mayores o iguales a 150 µgm⁻³ (umbral arbitrario considerado como episodio de contaminación por O₃) o (iii) son estaciones de fondo regional (RFREM), representativas de grandes áreas situadas a menos de 100 km de la frontera con la comunidad. Además, se ha añadido la estación portuguesa de Douro Norte, que, aunque no cumple los criterios establecidos en cuanto a disponibilidad de datos, ya que sólo dispone de 6 años de datos válidos en el periodo de estudio (2010-2014 y 2018), suele registrar valores extremos de O₃ (Evtyugina et al., 2006), lo que puede dar información útil para entender mejor la dinámica de O₃ en la zona de estudio.

De las 45 estaciones de CA seleccionadas, tres forman parte de la red de CA de Portugal (APA, 2019) y cinco a la red de escala regional EMEP², gestionada por la Agencia Estatal de Meteorología, AEMET (AEMET, 2020) y el resto están gestionadas por las propias comunidades autónomas. La Tabla S 1 muestra las características, así como los porcentajes de disponibilidad de datos de O₃, NO y NO₂ en los meses de primavera y verano durante el periodo 2010–2019. Para cada estación y contaminante, se han obviado los datos de aquellos años en los que no existe una disponibilidad mínima del 75% en la temporada de O₃.

¹ Se han obviado estaciones de cuencas aéreas diferenciadas, básicamente, todas las estaciones de la comunidad de Madrid y algunas de Castilla la Mancha situadas cerca de la Cordillera Central.

² Red del programa EMEP: “Programa concertado de seguimiento y de evaluación del transporte a gran distancia de los contaminantes atmosféricos en Europa”, utilizada para observar la contaminación atmosférica de fondo regional: la existente en zonas alejadas de focos de emisión directa. Proporciona información acerca de los niveles de contaminación regional, debida tanto a fuentes antropogénicas, como naturales, regionales o transfronterizas.

Actualmente (años 2018-2019)³, la red de estaciones de CA en CyL cuenta con 34 estaciones con monitor de O₃, de las cuales once son urbanas, once suburbanas y doce rurales (incluyendo Peñausende, EMEP).

En el estudio y evaluación de O₃ en España, Diéguez et al., (2009) apuntaron que en el 2007 la red de estaciones de CA en CyL no era una red óptima para la vigilancia del O₃. Actualmente, a pesar de contar con una mejor cobertura espacial y una mayor proporción de estaciones rurales con monitor de O₃ que respecto al 2007, consideramos que la red podría mejorarse para la vigilancia del O₃ troposférico. Se trata de una red optimizada para la vigilancia de contaminantes primarios, donde la mayoría de estaciones miden en entornos afectados por emisiones de origen urbano o industrial, lo que restringe la representatividad de las mismas por estar influenciadas por emisiones cercanas. Por ejemplo, hay una proporción relativamente elevada (20%) de las estaciones con monitor de O₃ con clasificación de tipo urbano de tráfico, entorno típicamente afectado por emisiones cercanas que tienden a destruir el O₃ presente. Si bien estas medidas reflejan la exposición de la población muy próxima al tráfico, y por tanto son también necesarias, su número podría reducirse para O₃ en vías de posibilitar medidas en amplias zonas sin vigilancia para este contaminante (ver más abajo). Además, estas estaciones no son adecuadas para medir O₃ por su naturaleza de origen secundario, en la que los mayores niveles del contaminante se dan en localizaciones alejadas de focos emisores de precursores, como por ejemplo el tráfico.

En algunos casos, existen varias estaciones con monitor de O₃ que pueden considerarse redundantes en áreas pequeñas, ya que no aportan información para la vigilancia del O₃, (por ejemplo, en el área de Ponferrada, afectada por emisiones industriales con varias estaciones de O₃ en una superficie de pocos km²). Por otro lado, en CyL existen pocas estaciones que se puedan considerar representativas de grandes áreas (de tipo regional). Se observan grandes extensiones de áreas rurales insuficientemente cubiertas con estaciones para la vigilancia de O₃, especialmente en la mitad norte de la meseta (delimitada por Valladolid, Zamora, Ponferrada, León y Burgos), y la frontera portuguesa. Recomendamos la realización de una campaña de medición con unidad móvil durante la temporada de O₃ para evaluar si sería necesaria la instalación de una estación automática en la zona.

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

³ Se consideran los datos en abierto proporcionados por el MITERD de las estaciones que participan en las evaluaciones anuales. Se ignora si existen otras estaciones de vigilancia de la CA operativas con monitor de O₃ en la región.

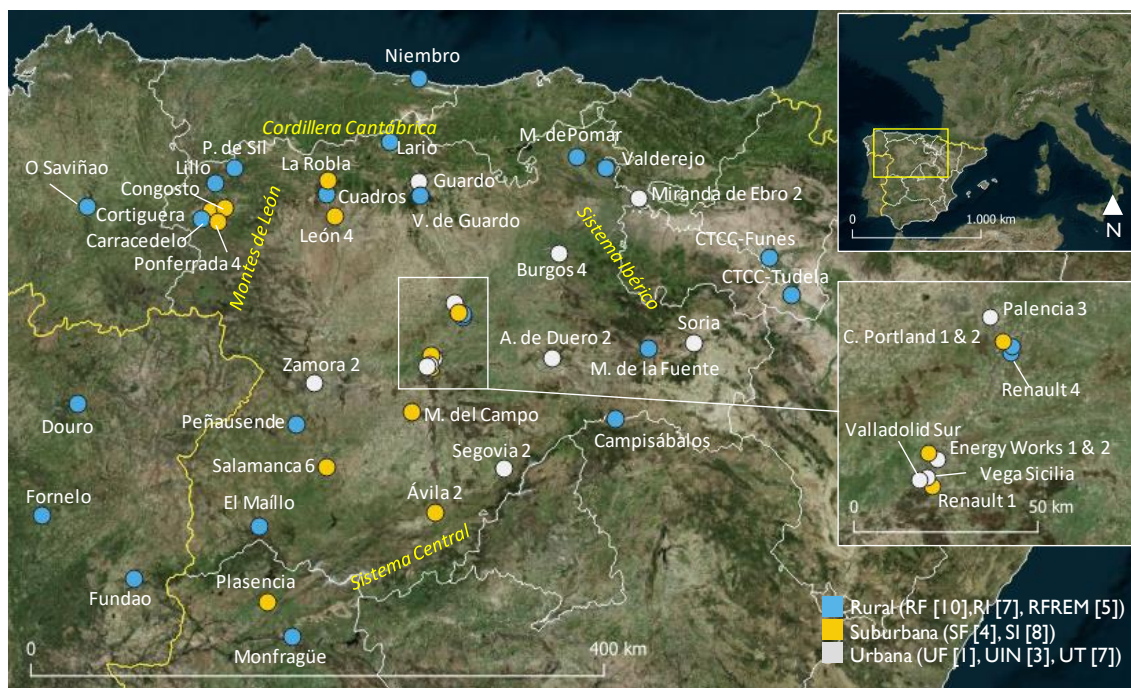


Figura II 3. Estaciones de CA seleccionadas (45) en el área de estudio por tipología. Tipología urbana (de fondo: UF, industrial: UIN y de tráfico: UT), suburbana (de fondo: SF industrial: SI) y rural (de fondo: RF, industrial: RI y de fondo regional: RFREM).

II.1.3.2. Estaciones meteorológicas

Para poder identificar los vientos dominantes en la región y analizar el posible transporte atmosférico en superficie de las emisiones de precursores, especialmente en las situaciones de elevados niveles de O_3 , se han utilizado los parámetros meteorológicos medidos por estaciones gestionadas por la AEMET. La Figura II 4 muestra la selección de 29 estaciones meteorológicas, siendo los criterios más importantes los de máxima proximidad a las estaciones de vigilancia de la CA utilizadas priorizando la máxima cobertura espacial en el área de interés.

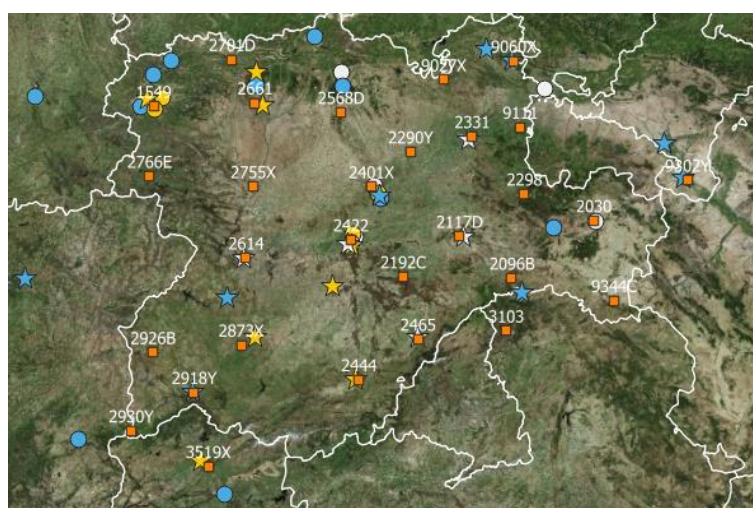


Figura II 4. Estaciones meteorológicas de la AEMET [29] utilizadas para este estudio. También se muestran las estaciones de CA descritas más arriba.

II.1.3.3. Niveles de NO₂ troposférico de los satélites OMI-NASA y TROPOMI-ESA

Con la finalidad de caracterizar la variabilidad espacial de los niveles de fondo de NO₂ a nivel regional, y complementar la información de las medidas a nivel superficial, se han utilizado medidas diarias de la columna troposférica de NO₂ proporcionadas por el espectrómetro Ozone Monitoring Instrument (OMI) instalado en el satélite Aura de la NASA Earth Observing System (EOS) durante el periodo 2005–2018 (OMI Team, 2012; Krotkov and Veefkind, 2016). Las medidas, promediadas y compartimentadas en áreas cuadradas de 0,25° × 0,25° son realizadas en todas las condiciones atmosféricas siempre y cuando la fracción de nubes en la celda observada sea inferior al 30%. Aún a pesar de que la resolución espacial de las medidas es relativamente baja (~30 × 30 km), la consideramos suficiente para describir los patrones espaciales de los niveles de fondo de NO₂ con relevancia en la generación de O₃ en el área de estudio.

Con el objetivo de complementar las mediciones realizadas con OMI-NASA y obtener información más detallada sobre los niveles de NO₂ de fondo, se utilizan las observaciones del Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA). Desde finales de 2017 este instrumento provee mediciones de gases traza atmosféricos con una resolución significativamente mayor (3,5 × 7 km desde 2018 y 3,5 × 5,5 km desde verano de 2019) que OMI-NASA, (~ 30 × 30 km). Aunque sólo utilizamos los datos de 2019, éstos proveen patrones espaciales interesantes que no pueden observarse mediante OMI-NASA.

II.1.3.4. Convenios

II.1.3.4.1 Tipos de estaciones y abreviaciones utilizadas

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

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

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

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

- De tráfico (T): las situadas de tal manera que su nivel de contaminación está determinado principalmente por las emisiones procedentes de los vehículos de vías de comunicación próximas
- Industriales (I): las ubicadas de tal manera que su nivel de contaminación se debe fundamentalmente a la contribución de fuentes industriales

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

Así pues, las abreviaciones utilizadas en este informe para clasificar las estaciones de CA son, según tipología y área: urbana (de fondo: UF, industrial: UIN y de tráfico: UT), suburbana (de fondo: SF e industrial: SI) y rural (de fondo: RF, industrial: RI y de fondo regional: RFREM).

II.1.3.4.2 Convenios horarios

En este informe, si no se indica lo contrario, la hora de referencia de los datos es UTC. En España, la hora local en horario de invierno es UTC +1h y UTC +2h en horario de verano. La hora asignada es la de inicio de muestreo, es decir, el periodo muestreado entre las 0:00 h y la 1:00 h se asigna a la hora 0, y así sucesivamente hasta llegar a la hora 23 (de las 23:00 h a las 0:00 h). De esta manera, cuando se hace referencia por ejemplo a las 17h UTC, el periodo a considerar es de las 17:00 h a las 17:59 h.

II.1.4 Software utilizado

Para el cálculo de las rosas de viento y diagramas polares, se ha utilizado el paquete Openair (Carslaw and Ropkins, 2012), implementado en R (R Core Team, 2021), paquete comúnmente utilizado para estudios de la calidad del aire. Por otro lado, se han implementado expresamente para este estudio múltiples algoritmos, también en R, para obtener, leer de las múltiples bases de datos, filtrar, calcular y en general gestionar, las grandes cantidades de datos utilizadas.

II.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.2.1. Vientos dominantes

Para obtener información sobre el transporte atmosférico en superficie de emisiones y sus productos secundarios como el O_3 a partir de las fuentes de emisión de contaminantes descritas en secciones anteriores, es conveniente caracterizar los patrones de vientos dominantes en la región. Para ello se han utilizado los datos de 29 estaciones meteorológicas de la AEMET y se han calculado las rosas de viento promedio primavera-verano para cada año durante el periodo 2010-2019. Como es de esperar, y salvo algún año excepcional, los mismos patrones se repiten por estación a lo largo del periodo con leves variaciones (Figura S 1), por lo que se han utilizado las rosas de viento promedio durante todo el periodo de estudio. La Figura II 5 muestra dichas rosas de viento calculadas en periodo diurno durante primavera-verano.

La orografía del área de estudio propicia la circulación de vientos que penetran desde el Atlántico a través de la frontera portuguesa. En primavera y verano, predominan vientos a lo largo del eje SO-NE (rosas de viento 'D') que conectan sin grandes interrupciones orográficas Portugal con el País Vasco. En algunas zonas de la comunidad los patrones de viento parecen fuertemente influenciados por la orografía (por ejemplo, rosas de viento 'B' situadas alrededor del Sistema Ibérico, o 'C' en el Sistema Central).

El Sistema Central aísla en gran parte la zona del gran foco de emisión de precursores que es el área metropolitana de Madrid. Sin embargo, a última hora de la tarde y por la noche las condiciones de estabilidad y los procesos de hundimiento del aire a la altura de las cumbres favorecen el paso de estas emisiones (precursores y O_3) con vientos del SSE en altura, que pueden fumigar durante el día siguiente en zonas de la meseta superior e incluso en las estribaciones de la cordillera Cantábrica (Gangoiti et al., 2006). Además, puntualmente, el relieve del Sistema Central se suaviza ligeramente y parece ofrecer la posibilidad de paso a circulaciones en superficie, lo cual se observa en la rosa 'I' (circulaciones SSE). Como se comentará más adelante, ello puede tener alguna influencia en el transporte de precursores y/o O_3 desde el área de Madrid en estaciones del sur de CyL, que son las que mayores niveles de O_3 registran. En la zona noreste, el sistema ibérico y la parte este de la Cordillera Cantábrica provocan una canalización con predominio de los vientos de componente NE (rango NNE-ENE; rosas de viento 'A') durante el día (convergencia peninsular). En el noroeste, destaca la rosa de vientos de Ponferrada, con vientos de O-ONO provenientes de Galicia. La rosa de vientos 'F' parece mostrar una convergencia de N y O (rosas de viento 'H'). En el sur de Navarra se observa una importante componente SE (rosa de viento 'J') que indica posible transporte superficial de precursores y/o O_3 a lo largo de la Cuenca del Ebro, que a su vez podría penetrar en la Meseta desde el País Vasco (rosas 'K' y 'A') o desde el entorno de Burgos (rosas 'B'), como indicaron Valdenebro et al. (2010).

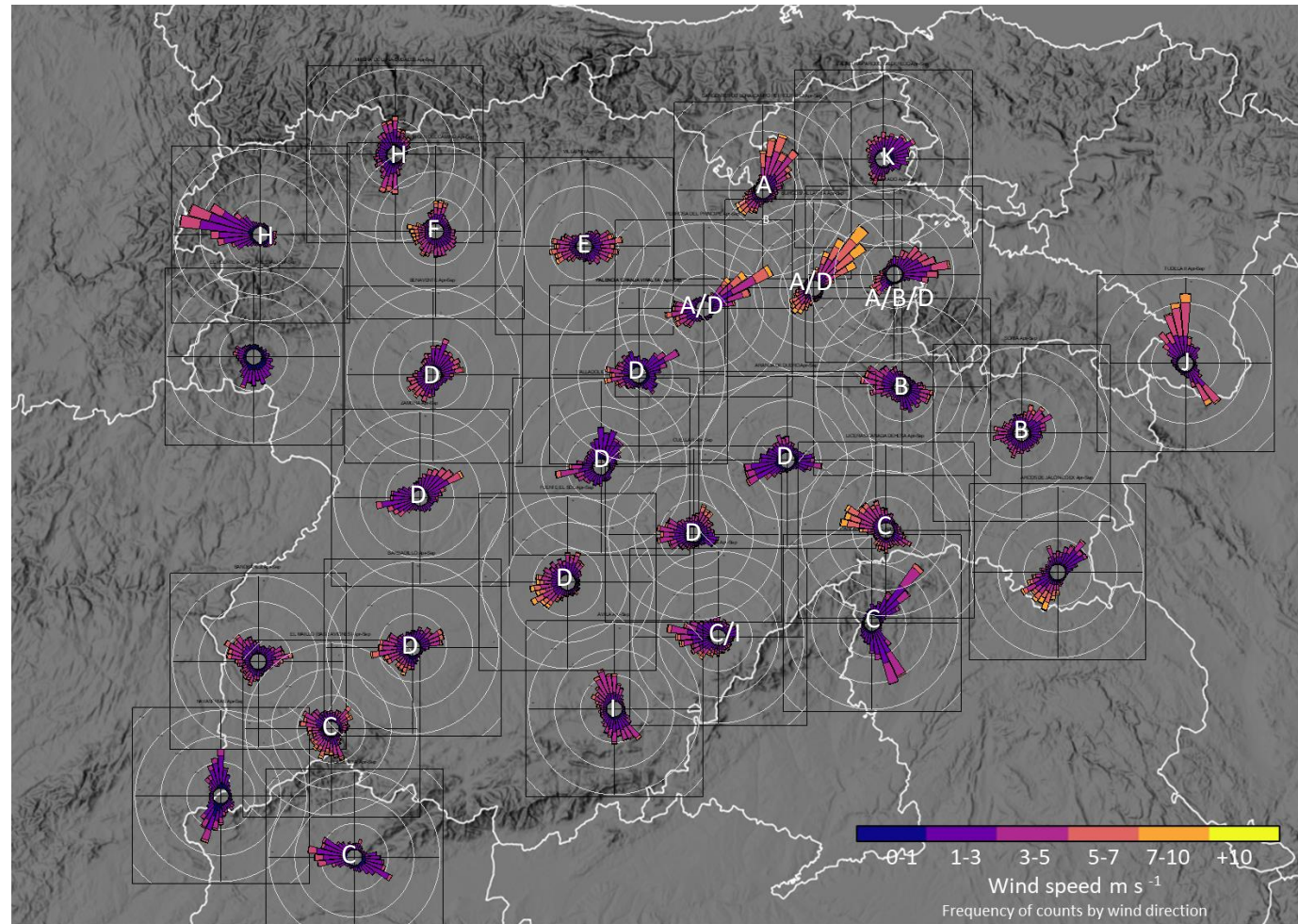


Figura II 5. Rosas de viento primavera – verano (promedios abril a septiembre) en horario diurno (calculado según coordenadas geográficas a lo largo del territorio), calculadas a partir de medidas horarias de dirección y velocidad en estaciones meteorológicas de la AEMET entre 2005-2019. Las velocidades de viento están repartidas en los intervalos mostrados en la escala de colores inferior, los círculos concéntricos muestran el porcentaje de frecuencias en cada dirección de proveniencia de viento, cada círculo 5%.

II.2.2. Análisis de los niveles de contaminantes

II.2.2.1. Variación espacial y estadísticos principales

II.2.2.1.1 Óxidos de nitrógeno (NO y NO₂)

La Figura II 6 muestra la distribución espacial de las concentraciones medias de NO y NO₂ (abril a septiembre, 2010–2019). Los niveles de NO, no son en general elevados si se comparan con otras zonas de España, y son más altos en la estación urbana de tráfico de Soria (9 $\mu\text{g NO m}^{-3}$) y la rural industrial de Carracedelo (6 $\mu\text{g NO m}^{-3}$). En cuanto al NO₂, los niveles son en general también reducidos si se comparan con Madrid, Cataluña, Valencia, País Vasco o Andalucía, y siguen siendo superiores en las mismas localizaciones que los de NO (19 y 13 $\mu\text{g NO}_2 \text{ m}^{-3}$ en Soria y Carracedelo), además de en dos estaciones urbanas de Valladolid (17-18 $\mu\text{g NO}_2 \text{ m}^{-3}$). Como es esperable, los niveles más bajos de NO (<1-2 $\mu\text{g m}^{-3}$) y NO₂ (2-5 $\mu\text{g m}^{-3}$), se observan en localizaciones remotas alejadas de núcleos poblacionales, dado el tiempo de residencia relativamente pequeño de estos contaminantes, que se emiten de fuentes de combustión (incluido tráfico) en zonas urbanas y vías de comunicación más transitadas.

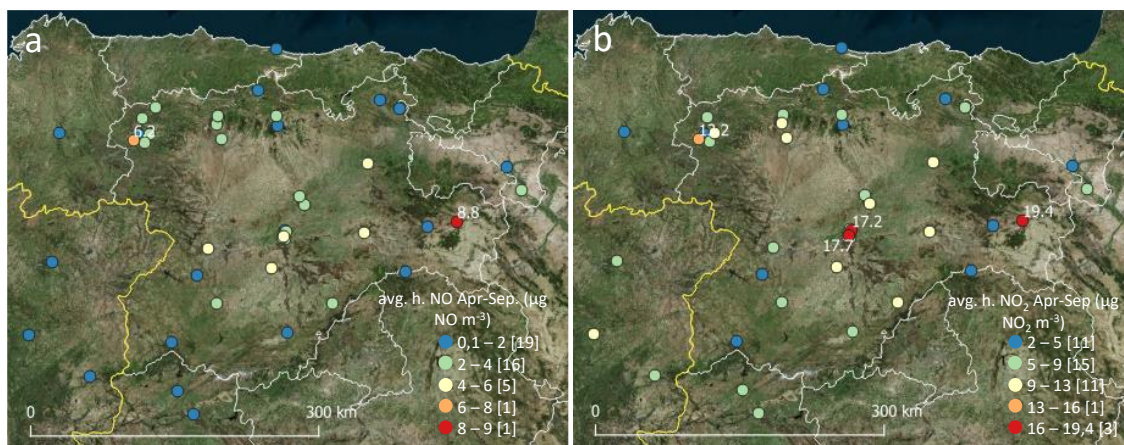


Figura II 6. Distribución espacial de concentraciones promedio de abril a septiembre de NO (a) y NO₂ (b) medidas en las estaciones durante el periodo 2010-2019. No se han filtrado estaciones en función de la disponibilidad de datos.

En la Figura II 7 se muestra la variación espacial de los niveles promedio de verano (junio-agosto) de NO₂ de fondo observados mediante (a) el satélite OMI-NASA en 2010-2019 y (b) TROPOMI-ESA en 2019, en la mitad norte peninsular. Se han añadido las centrales térmicas (carbón, gas o residuos) en operación durante el periodo considerado.

En el mapa de NO₂ de OMI-NASA Figura II 7 (a), en el área de estudio, obviando el área metropolitana de Madrid, se observan los mayores niveles de NO₂ de fondo en el extremo noroeste donde se encuentran las áreas metropolitana e industrial de León y Ponferrada, y las centrales térmicas de carbón antes mencionadas⁴. El área de Oporto muestra niveles altos de NO₂ de fondo. Según Monteiro et al. (2012) las emisiones de NO₂ del área de Oporto junto con otros precursores son transportadas por las brisas bajo determinadas condiciones atmosféricas,

⁴ No mostrado aquí, los niveles de NO₂ alrededor de las centrales térmicas han descendido de forma significativa durante el periodo debido a la incorporación progresiva de sistemas de reducción de NO_x en las instalaciones y el cierre de algunas centrales. En 2019 sólo operó La Robla (León)

y tienen una influencia significativa en los muy altos niveles de O_3 observados habitualmente en las zonas montañosas del noreste de Portugal (ejemplo, estación de Douro Norte). Sin embargo, no se observan niveles elevados de NO_2 de fondo entre el norte de Portugal y la comunidad, probablemente debido a que el tiempo de residencia del NO_2 , de hasta 5 horas en verano y en capa límite, es menor al tiempo de viaje hasta CyL, por lo que a priori se descarta el posible transporte en superficie de NO_2 hasta la región. Se observan también niveles relativamente altos de NO_2 de fondo en la mitad sur de CyL, área suroeste de Salamanca, y especialmente el área determinada por el triángulo formado por Salamanca, Valladolid y Madrid, probablemente debido a la influencia del tráfico en las vías de alta ocupación que unen dichas capitales de provincia, así como a un posible transporte de las emisiones de Madrid, las cuales, como se observa en la Figura II 7 (a) son muy elevadas.

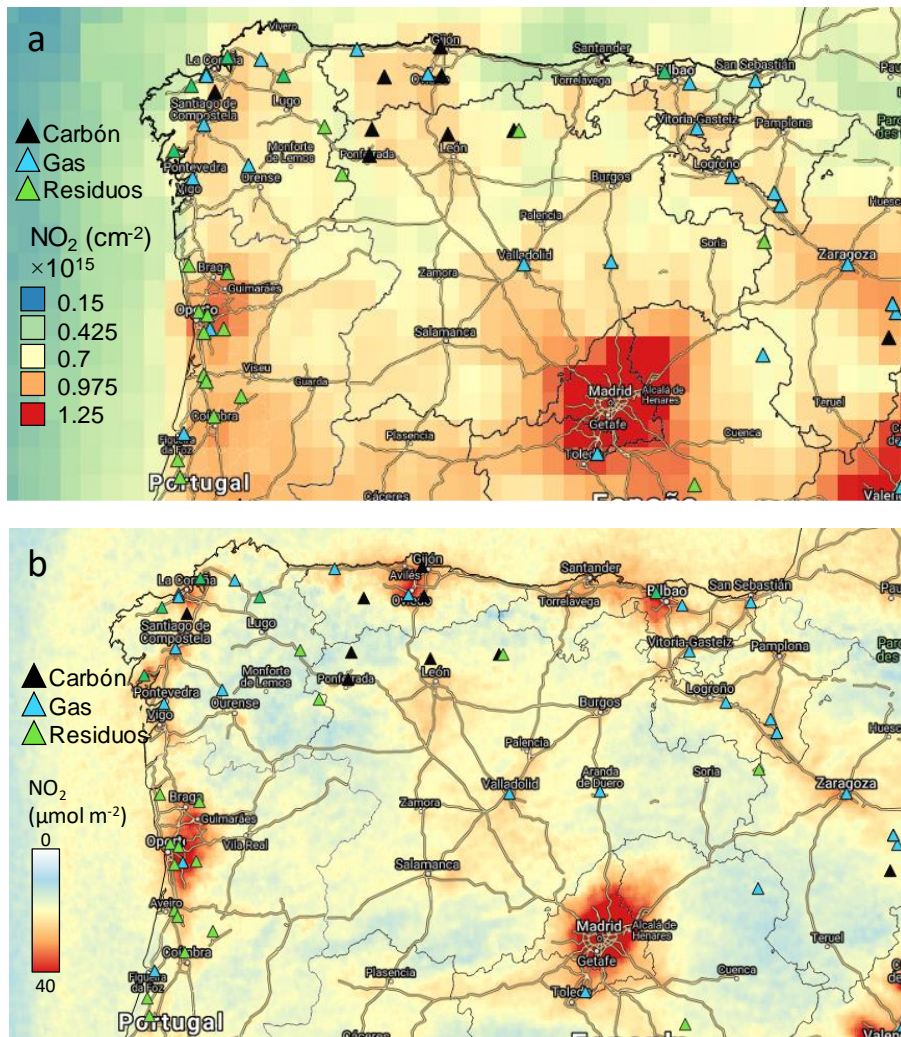


Figura II 7. Distribución espacial de niveles promedio de NO_2 troposférico observados en los meses de verano (junio-agosto) mediante el satélite OMI-NASA 2010-2019, en moléculas de NO_2 por cm^2 (a) y TROPOMI-ESA 2019 en μmol por m^2 (b) junto con las centrales térmicas de combustión. NOTA en b): en 2019 la única central térmica de carbón en operación era La Robla, aunque se muestran las mismas centrales que en la imagen superior (del periodo 2010-2019).

El mapa de NO_2 TROPOMI-ESA Figura II 7 (b), con una resolución mucho mayor que OMI, pero solamente con datos de 2019, muestra mejor la relevancia de las emisiones de NO_2 en el centro de CyL, así como una gran asociación entre NO_2 y vías de comunicación, más que las emisiones industriales, mostrando niveles de NO_2 elevados en zonas con alta densidad de carreteras. De

esta manera, destacan los niveles de NO_2 en el rectángulo Burgos-Madrid-Salamanca-León con centro en Valladolid, así como en la conexión del sector de Salamanca con Portugal, y la del sector Burgos con la Cuenca del Ebro a través del sur de Vitoria y la Rioja.

La Figura II 8 muestra diagramas polares de niveles relativos de NO_2 diurnos con respecto a condiciones de dirección y velocidad de viento en superficie en primavera-verano (abril-septiembre). Los datos de viento se han obtenido de las torres meteorológicas de la AEMET descritas más arriba y las concentraciones de NO_2 en estaciones de vigilancia de la CA cercanas (ver Figura II 4). No se especifican las concentraciones ya que los niveles mostrados son relativos a cada localización. Así, por ejemplo, aunque las máximas concentraciones de NO_2 mostradas estén representadas con el mismo color en Valladolid (urbana) o en Campisábalos (regional), hay que tener en cuenta que las máximas concentraciones medidas en cada estación son mucho más elevadas en la primera. Para hacerse una idea de las mismas, los niveles promedio de cada localización pueden consultarse en la Figura II 6. Aunque sería necesario un estudio más detallado, utilizamos estos diagramas para mostrar posible transporte diurno superficial de NO_2 (y probablemente otros precursores) de fuentes próximas a modo cualitativo en el área de estudio durante la temporada de O_3 .

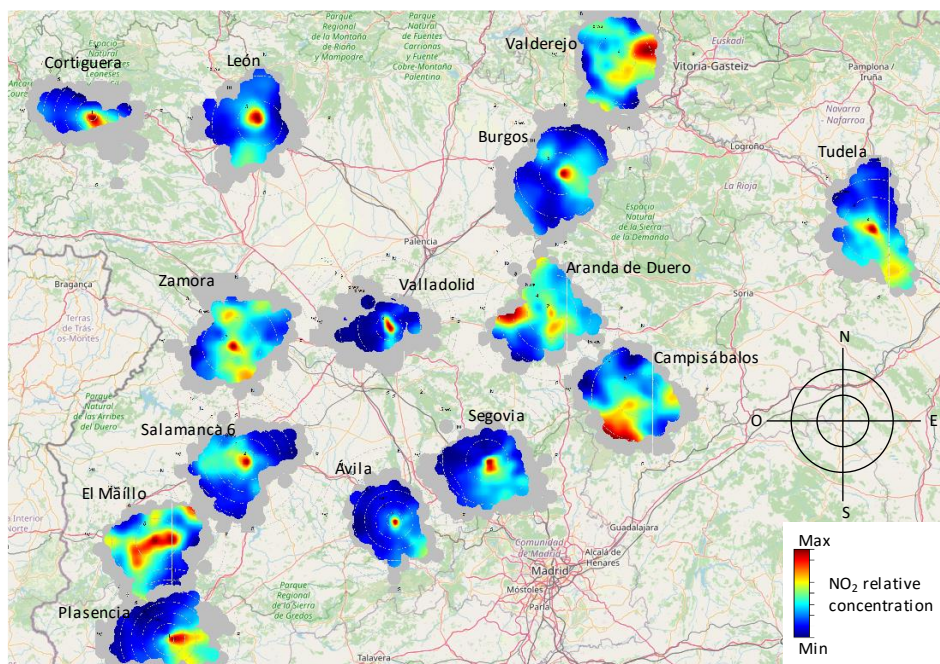


Figura II 8. Diagramas polares de niveles relativos de NO_2 diurnos con respecto a condiciones de dirección y velocidad de viento en superficie (abril a septiembre) en 2010-2019. El eje radial muestra la velocidad del viento (m s^{-1}), de velocidad nula en el punto central, a más velocidad cuanto más alejado del centro. Los datos de viento se han medido en torres meteorológicas de la AEMET y las concentraciones de NO_2 en estaciones de vigilancia de la CA cercanas, Figura II 4. No se especifican las concentraciones ya que los niveles mostrados son relativos a cada localización.

Se observa como las mediciones de NO_2 realizadas dentro de ciudades tienden a mostrar las mayores concentraciones en condiciones de baja velocidad de viento (atmósfera estable). En estos casos, las fuentes son consideradas difusas (de área) ya que no se identifican fuentes de emisión predominantes y se puede observar el efecto “ojo de buey”, donde las concentraciones son mucho mayores en condiciones de baja velocidad de viento desde todas las direcciones (punto rojo más o menos centrado en el diagrama polar). En Plasencia, Campisábalos, Ávila o Segovia los vientos en superficie predominantes cuando se dan altos valores de NO_2 , parecen

provenir del área metropolitana de Madrid y de las vías de comunicación a estas zonas y, en Salamanca y El Maíllo del oeste, presumiblemente de vías de comunicación u otras fuentes próximas en Portugal. En Zamora se observan fuentes puntuales en el norte y en el sur indeterminadas aún a pesar de la rosa de vientos habitual con predominio SO-NE (Figura II 5). En León, el diagrama polar indica transporte superficial de NO_2 desde el sur. En Burgos se observa transporte del oeste y una fuente puntual en el noroeste, posiblemente de la central térmica de Guardo. En la estación navarra de Tudela, el diagrama polar de NO_2 sugiere transporte de NO_2 asociado a vías de comunicación y focos industriales situados a lo largo del Ebro. En Valderejo, parece indicar transporte de NO_2 de la ciudad de Vitoria, autopistas cercanas a la ciudad u otros focos, así como de otras fuentes en el sur y suroeste. En Aranda de Duero, se observa posible transporte de NO_2 del oeste, probablemente de fuentes cercanas a Valladolid y/o de fuentes puntuales del sureste.

II.2.2.1.2. Ozono (O_3)

Para tener una visión general de los niveles de O_3 troposférico en la comunidad, tomamos como punto de partida los estadísticos principales registrados en las estaciones de CA seleccionadas. La Figura II 9 superior muestra la variación espacial de distintos indicadores de O_3 medidos en superficie. Se muestran promedios anuales en el periodo 2010-2019 calculados con datos de frecuencia horaria en estaciones de la comunidad y regiones limítrofes de: (a) concentración de O_3 media de los periodos de abril-septiembre, (b) percentiles 93,2 de las MDA8, equivalentes a la superación del VO si $\geq 120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, (c) número de superaciones de un umbral horario arbitrario⁵ de $150 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, y (d) número de superaciones del umbral de información (UI, promedio horario $180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Los dos primeros indicadores dan una idea de los niveles de contaminación crónica por O_3 y los dos segundos, de la frecuencia de situaciones episódicas agudas. Para complementar la información, en la parte inferior se muestra un diagrama de cajas que muestra varios estadísticos principales de O_3 , calculados a partir de las MDA8 (percentiles 25, 50, 75, 93,2, promedios, valores atípicos y número de días al año de superación del VOLP). Las cajas están ordenadas según la mediana de las MDA8.

Las estaciones de fondo (rural, RF o regional, RFREM) del sur de la comunidad, así como las situadas en zonas limítrofes excepto en las zonas norte y noroeste, tienden a registrar las mayores concentraciones medias durante la temporada de O_3 ($\geq 75 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ de abril a septiembre, Figura II 9 a).

En la Figura II 9 (b) se muestra la distribución del p93,2 de las MDA8 (representando el objetivo de protección a la población), cuyos mayores niveles tienden a registrarse también en la mitad sur de la comunidad. Dos estaciones cerca de la frontera sur superan habitualmente el VO; de promedio en el periodo de estudio, El Maíllo (fondo) y Segovia 2 (tráfico), las mismas estaciones que en 2019 superaron el VO según MITERD (2020). Fuera de la comunidad, considerando los criterios de selección de estaciones, en las regiones colindantes (obviando las de la cuenca aérea de Madrid), existen estaciones en el suroeste y noreste de la comunidad que registran valores del p93,2 de muy altos a altos (Douro Norte, en Portugal con $134 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ y dos estaciones de fondo extremeñas $123\text{-}124 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en el suroeste y Valderejo (RFREM), en el País Vasco y dos estaciones de fondo navarras $120\text{-}123 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ en el noreste).

⁵ Las superaciones del UI ($180 \mu\text{g m}^{-3}$) son escasas en la comunidad, por lo que utilizamos un umbral de menor concentración ($150 \mu\text{g m}^{-3}$), de superación más frecuente para estudiar episodios de contaminación

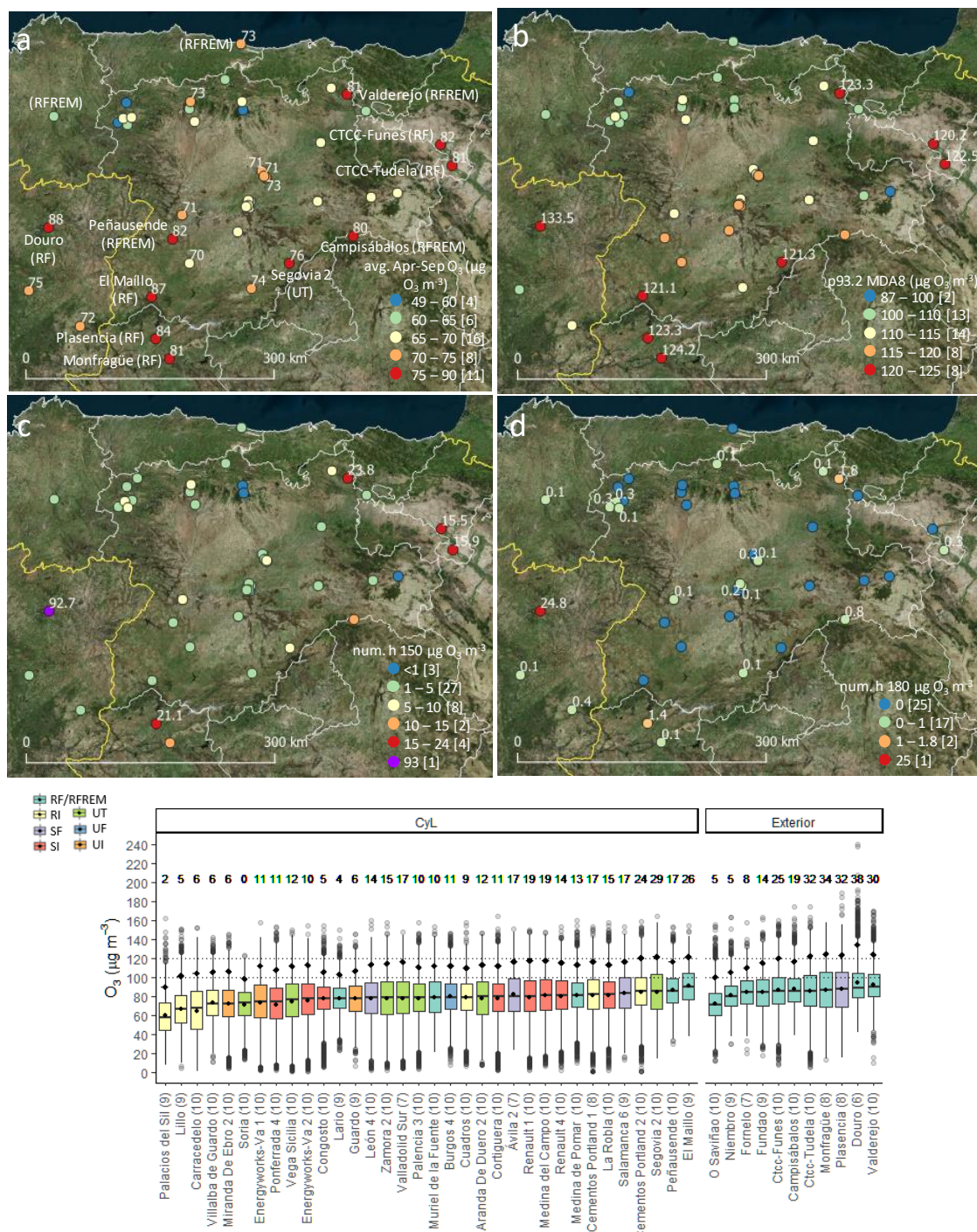


Figura II 9. Superior: Variación espacial de los promedios anuales calculados en el periodo 2010-2019 de: (a) periodos abril-septiembre, (b) percentiles 93,2 de las MDA8, equivalentes a la superación del VO, (c) número superaciones de un umbral horario arbitrario de $150 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, y (d) número de superaciones del UI (promedio horario $180 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). Inferior: Diagrama de cajas que muestra los estadísticos representativos de los niveles máximos diarios de O_3 registrados en las estaciones de CA a partir de las MDA8 medidas durante todo el año. En el eje x, entre paréntesis, se muestran los años con datos disponibles (con al menos un 75% de disponibilidad entre abril y septiembre). Se muestran los estadísticos (percentiles 25 y 75 delimitados por cada caja, valor promedio representado mediante un punto, mediana representada con una línea horizontal dentro de la caja, percentiles 93,2 representados mediante rombos negros y valores atípicos considerados como mayores y menores a 1,5 veces el percentil 75 y el percentil 25 respectivamente, representados con círculos negros). Las líneas discontinuas muestran el valor objetivo para la protección de la salud humana, VO ($120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para el MD8A) y el valor guía de la OMS ($100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para la MDA8). Las cifras superiores muestran el promedio del número de días al año en los cuales en cada estación se supera el VOLP. Los distintos colores muestran la clasificación de las estaciones por tipo ((R: rural, S: suburbana o U: urbana + I: industrial, F: fondo, T: tráfico).

En cuanto al VOLP (más de 1 día al año con $\text{MDA8} > 120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), umbral que todavía no está en vigor, prácticamente todas las estaciones de la comunidad registran superación, ver diagrama de cajas en la Figura II 9 inferior. La única excepción es la estación de tráfico de Soria (extremo este), probablemente debido a las emisiones de NO de tráfico que consumen el O_3 por titración (de hecho, es la estación con los mayores niveles de NO, Figura II 6 a).

Así mismo, todas las estaciones superarían el valor guía propuesto por la OMS ($\text{MDA8} > 100 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), situación generalizada en Europa, donde se estima que el 99% de la población EU-28 urbana está expuesta a niveles que exceden dicho valor guía (EEA, 2020).

Más de 25 días de superación de $120 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ de la MDA8, implica una superación del VO, umbral superado en dos estaciones dentro de CyL de promedio en el periodo de estudio. Como se ha comentado más arriba, para contextualizar el área de estudio de este informe, en el Anexo I se comparan varios indicadores de distintas cuencas aéreas españolas en el periodo 2010-2019. Si consideramos el 10% de las estaciones de CA que registran mayores concentraciones de O_3 de cada cuenca, y promediamos el número de días de superación del VOLP, vemos que, en Madrid, Cataluña y Andalucía, se superan 60, 49 y 50 días al año respectivamente, comparando con los casi 25 de CyL. Es decir, aunque se supera el VOLP para la protección de la salud, CyL registra significativamente menos episodios que las cuencas citadas.

Volviendo a CyL, (Figura II 9 inferior), se observa que prácticamente todas las estaciones superan al menos un día el VOLP, y todas el valor guía de la OMS. Llama la atención el caso de Segovia 2 que, aun siendo, por su clasificación, una estación bajo la influencia de emisiones de tráfico, es de las estaciones que registra los mayores niveles de O_3 de promedio primavera-verano y una de las únicas dos que superan el VO. Esta circunstancia, unida al hecho de que los valores de NO registrados no son particularmente altos (ver Figura II 6 a) indica que probablemente la actual clasificación urbana de tráfico no sea la más adecuada. Como ya señalaba en numerosos estudios entre 1997-2014 el Dr. Millán Millán, del CEAM, la clasificación de estaciones para O_3 debería seguir otros criterios que los que siguen los contaminantes primarios. Por ejemplo, una estación urbana de tráfico de una población de tamaño reducido que recibe la influencia de la contaminación de una ciudad de gran tamaño, para O_3 , su ubicación debe referirse a una estación que recibe la contaminación de fondo incrementada por el efecto de la gran ciudad, teniendo en cuenta que el tráfico local de la ciudad pequeña reducirá probablemente los niveles de O_3 de este fondo incrementado.

Las estaciones de la Comunidad registran raramente episodios agudos de O_3 , considerándose estos como aquellos que superan el UI: (i) solamente se han registrado entre 1 y 3 superaciones del UI cada 10 años, fundamentalmente en emplazamientos cercanos a la zona industrial de Ponferrada y Valladolid-Palencia (Figura II 9 d), y (ii) entre 5 y 10 superaciones anuales del umbral horario arbitrario de $150 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ (4 estaciones industriales de Ponferrada y Palencia, 2 urbanas de tráfico en Zamora y Segovia y la estación rural de fondo de Medina de Pomar, en el noreste). Sin embargo, en los extremos suroeste y noreste, muy cerca de la frontera con CyL (estaciones de Plasencia y Valderejo), se registran cada año 1-2 superaciones del UI.

En algunos casos se han relacionado la ocurrencia de las poco frecuentes superaciones del UI en CyL con eventos extremos, como en el caso de las ocurridas en Lario en 2016, Compostilla en el 2017, o Ávila en 2019, atribuidas en parte a las emisiones provenientes de incendios durante

olas de calor, como los ocurridos en el norte de España y Portugal en 2016, en el norte de Zamora en 2017, así como en el Valle del Tiétar en 2019, respectivamente (Junta de Castilla y León, 2017; Junta de Castilla y León, 2018; Junta de Castilla y León, 2020).

En otras cuencas aéreas españolas las superaciones del UI son mucho más habituales, como en el caso de Cataluña (norte de Barcelona), Madrid o Andalucía, con 11, 6 y 2 superaciones anuales del UI respectivamente, comparado con las 0.1-0.3 de CyL (ver más detalles en el Anexo I).

Aparte de las estaciones de Plasencia y Valderejo, se observa como los emplazamientos que registran más episodios agudos (Figura II 9 c y d), no coinciden con las que tienen mayores niveles promedio de O_3 en primavera-verano, ni mayores niveles de exposición crónica (Figura II 9 a y b respectivamente). Como ejemplo, a destacar la estación de El Maíllo que, aunque supera el VO, sólo supera el umbral 150 dos horas al año de promedio.

Cabe comentar la diferencia de comportamiento entre las estaciones de fondo rural de Valderejo y Medina de Pomar, que muestran niveles significativamente distintos en los indicadores arriba descritos a pesar de su proximidad (~20 km).

Es importante considerar los altos niveles de O_3 observados en zonas limítrofes a CyL por el posible aporte externo de O_3 y precursores a la Comunidad. En el oeste destaca la estación de Douro Norte (Portugal), que registra valores extremos de O_3 (38 días de $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$ y hasta 25 superaciones anuales del UI⁶). Su situación relativamente cercana a la comunidad, sin barreras orográficas significativas, permiten aportes de O_3 en las regiones noroeste de la comunidad cuando hay transporte en superficie de masas de aire desde Portugal (lo que parece factible observando las rosas de viento diurnas Figura II 5). Como se ha comentado, estas regiones no disponen de estaciones para la vigilancia del O_3 que pudieran confirmar dichos aportes.

También cabe destacar los altos niveles de O_3 de la zona cercana a la frontera sur de CyL, que, aun a pesar de la barrera orográfica del sistema central, como se ha comentado más arriba y se discute en secciones posteriores, puede existir transporte de O_3 y precursores desde el área de Madrid. Como ejemplo, destacan las estaciones de El Atazar o Guadalix de la Sierra situadas en la Comunidad de Madrid, muy cercanas a las vertientes sur del Sistema Central (no mostradas en la Figura II 9), con 68 y 55 días de $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$, hasta 9 y 4 superaciones anuales del UI, y 90 y 60 superaciones del umbral 150, respectivamente. En la zona este-noreste de CyL, existe también la posibilidad de aporte de O_3 y precursores. Con niveles de O_3 significativamente menores que los observados en Portugal (Douro Norte) y Madrid (El Atazar), destacan las estaciones de Tudela (Navarra) y Valderejo (País Vasco), con 32 y 30 días de $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$ y hasta 0,3 y casi 2 superaciones anuales del UI, respectivamente.

La comparación de superaciones de los umbrales de O_3 entre las distintas cuencas, indica que, en relación a las otras cuencas, CyL está más afectada por contaminación crónica que por episodios agudos.

⁶ Sólo se dispone de 6 años de datos válidos de esta estación, ver la sección de metodología

II.2.2.1.3. Oxidante (O_x)

Los niveles promedio diurnos de oxidante ($O_x = O_3 + NO_2$) son mayores en la mitad sur de la comunidad (> 47 ppb), Figura II 10, lo que refuerza una posible mayor influencia de los niveles de O_3 y precursores provenientes de Madrid y quizás Portugal que de las regiones del norte de la comunidad. Las máximas concentraciones de O_x (>50 ppb) dentro de CyL, se registran en Valladolid (Vega Sicilia), Aranda de Duero, Segovia 2 y Soria.

Así pues, se apunta Madrid/Portugal y Portugal-noroeste como zonas de posible aporte de O_3 y precursores a CyL, así como de País Vasco y Aragón-Navarra a través del Ebro en el noreste, que se suma al nivel de fondo de ozono y al generado en la propia Comunidad.

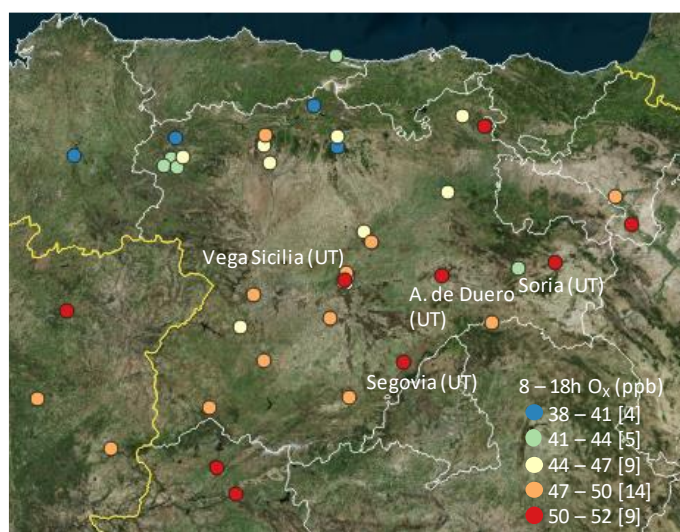


Figura II 10. Variación espacial de las concentraciones promedio diurnas (8-18h, horal local) en periodo de abril a septiembre de O_x ($O_3 + NO_2$).

II.2.2.2. Patrones temporales

II.2.2.2.1. Patrones diarios y semanales

Los perfiles promedio diarios de las concentraciones de O_3 muestran comportamientos marcadamente diferenciados en función de la época del año (Figura II 11). Como cabe esperar, se observa un claro carácter estacional, en donde las máximas concentraciones anuales se dan en las horas centrales del día durante los meses de verano, de acuerdo a las condiciones que favorecen la producción de O_3 de alta insolación y temperaturas, y los mínimos en periodos nocturnos y/o temporadas frías. Se han marcado en línea gruesa varios perfiles para mostrar distintos tipos de comportamientos, que pueden depender de la localización, tipo de entorno, altura, proximidad a fuentes de emisión de sustancias precursoras o consumidoras de O_3 , patrones de emisión de estas sustancias, entre otros factores. Por ejemplo, la estación de Medina de Pomar (RF), situada en el noreste registra los máximos valores anuales en abril, quizás bajo la influencia de intrusiones estratosféricas, mientras que la mayoría de estaciones lo hacen en verano. La influencia que puede tener la proximidad de fuentes de compuestos consumidores de O_3 se puede observar comparando los perfiles de las estaciones de El Maíllo (RF) y Valladolid Sur (UT), con concentraciones máximas diarias similares en verano ($100-110 \mu g O_3 m^{-3}$). Sin embargo, las concentraciones mínimas en periodo nocturno son significativamente más bajas

en la última (El Maíllo: 70-80 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$; Valladolid Sur: 30-35 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$), probablemente debido a la influencia de las emisiones de tráfico. La influencia de la altura y lejanía de fuentes emisoras, se puede ejemplificar mediante el perfil de Douro Norte, estación portuguesa de fondo regional situada a casi 1100 m s.n.m, que muestra muy poca variabilidad a lo largo del día durante las temporadas frías y niveles nocturnos altos siempre por encima de 70 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$, comportamiento habitualmente registrado en estaciones de fondo (lejos de fuentes emisoras) en altura, bajo la influencia de capas altas en O_3 debido a su situación probable por encima de la capa límite nocturna, lo cual reduce el consumo de O_3 por titración.

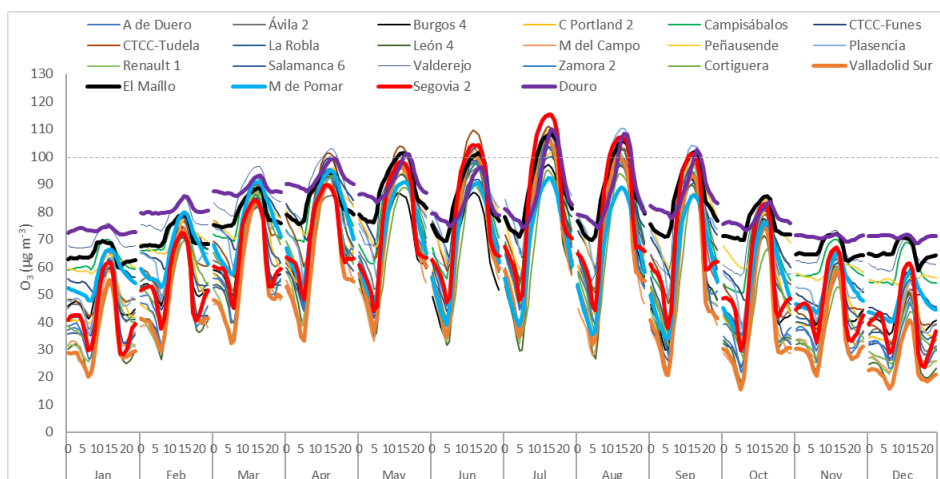


Figura II 11. Ciclos diarios promedio de concentración de O_3 por mes de las estaciones seleccionadas calculados en base a los datos horarios del periodo 2010–2019. Se destacan algunas estaciones en línea gruesa. La línea punteada marca el valor guía de protección a la salud según la OMS (100 $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ para la MDA8)

Los patrones de emisión de compuestos precursores o consumidores de O_3 tienen también influencia en los patrones semanales de los niveles de O_3 . Un ejemplo claro es el típico efecto “fin de semana”, que consiste en un incremento de los niveles de O_3 en áreas urbanas en fin de semana debido a la reducción del consumo de O_3 por titración al disminuir el tráfico y las emisiones asociadas. En cambio, en áreas a sotavento suele haber una reducción neta del O_3 en fines de semana debido a la disminución de precursores en el foco alejado causante de la generación de O_3 . Como ejemplo, la Figura II 12 (a) muestra los patrones semanales de las MDA8 observadas a lo largo del año en varias estaciones situadas en el área metropolitana de Barcelona (AMB) y otras situadas a sotavento, estas últimas afectadas directamente por el penacho del AMB transportado por circulaciones locales/regionales. Se observa cómo, en verano, cuando los niveles anuales de O_3 son máximos, la reducción de emisión de precursores el fin de semana en el AMB provoca (i) aumentos de concentración de O_3 debido a los menores niveles de compuestos consumidores en las estaciones urbanas del AMB (CTL, MON, GRA), y (ii) mínimos niveles de O_3 el fin de semana (y los lunes) en las estaciones situadas a 45-80km a sotavento (dirección norte: MSY, TON, VIC, MAN, PAR).

En el caso de CyL (Figura II 12 b), durante los meses fríos, se observan perfiles en forma de ‘U’, con mayores niveles de O_3 los fines de semana y lunes (efecto fin de semana) en estaciones urbanas, como por ejemplo Segovia 2 o Valladolid Sur. Durante los meses cálidos se observa un comportamiento inverso, con perfiles de O_3 en forma de ‘η’ en todas las estaciones, parecidos a los perfiles observados en estaciones a sotavento del AMB, con los valores mínimos en fin de semana y lunes. Ello indica la aportación significativa de O_3 a partir de formación y transporte

local/regional de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábado y domingo, y cuyo efecto se evidencia con un día de desfase en bajos niveles de O_3 en domingo y lunes debido al transporte. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de O_3 , descrito más arriba.

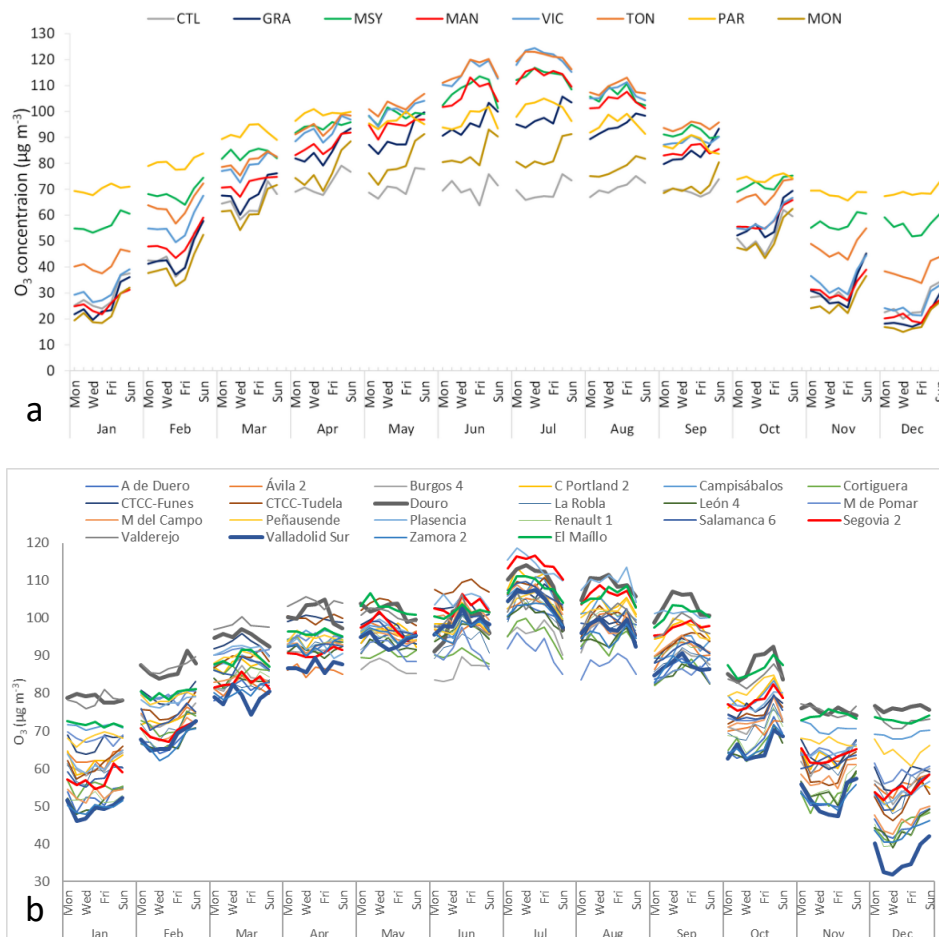


Figura II 12. Ciclos semanales promedio de concentración de O_3 por mes a partir de las MDA8. (a) Cuenca aérea del eje Barcelona-Plana de Vic en el periodo 2005-2017 de Massagué et al. (2019). (b) estaciones seleccionadas en este estudio 2010-2019. Se destacan algunas estaciones en línea gruesa

Como se ha comentado, estudiamos las concentraciones de O_x con el objetivo de reducir en parte el efecto del consumo de O_3 por titración. La Figura II 13 muestra los ciclos diarios de O_x en julio, mes en el que se suelen producir los mayores niveles de O_3 . En la mayor parte de las estaciones en el interior de la meseta (Figura II 13 a), se observan aumentos abruptos de concentración desde las 6h con máximos relativos a las 12-13h, probablemente debidos a la fumigación de O_3 de capas superiores y formación local, siendo Valladolid y Segovia las estaciones con mayores concentraciones, lo que indica la importancia de la generación de O_3 dentro de la cuenca aérea de CyL. Probablemente, los relativamente altos niveles de NO_2 de fondo observados en el centro de la meseta y potencialmente otros precursores (Figura II 7), influyen en esta generación de O_3 . A partir de ese momento (12-13h), la concentración de O_x aumenta con menor pendiente hasta llegar a los máximos absolutos alrededor de las 15-16h (por transporte horizontal de O_3 de media/larga distancia). En ese punto, las estaciones de Segovia y Valladolid muestran los mayores niveles de O_x con picos de alrededor 60 ppb. Las

estaciones de fondo regional (Figura II 13 b) muestran crecimientos bruscos de concentración de O_x desde las 6h hasta las 8h y posteriormente con menor pendiente que las estaciones de otro tipo y muestran los máximos más tarde, aproximadamente a las 17h, indicando la influencia del transporte horizontal a larga distancia. En el caso de Douro Norte, cuyos altos niveles de O_3 se atribuyen al transporte de O_3 y precursores desde la costa portuguesa (Monteiro et al., 2012), registra los mayores niveles de O_x de este grupo (~60ppb).

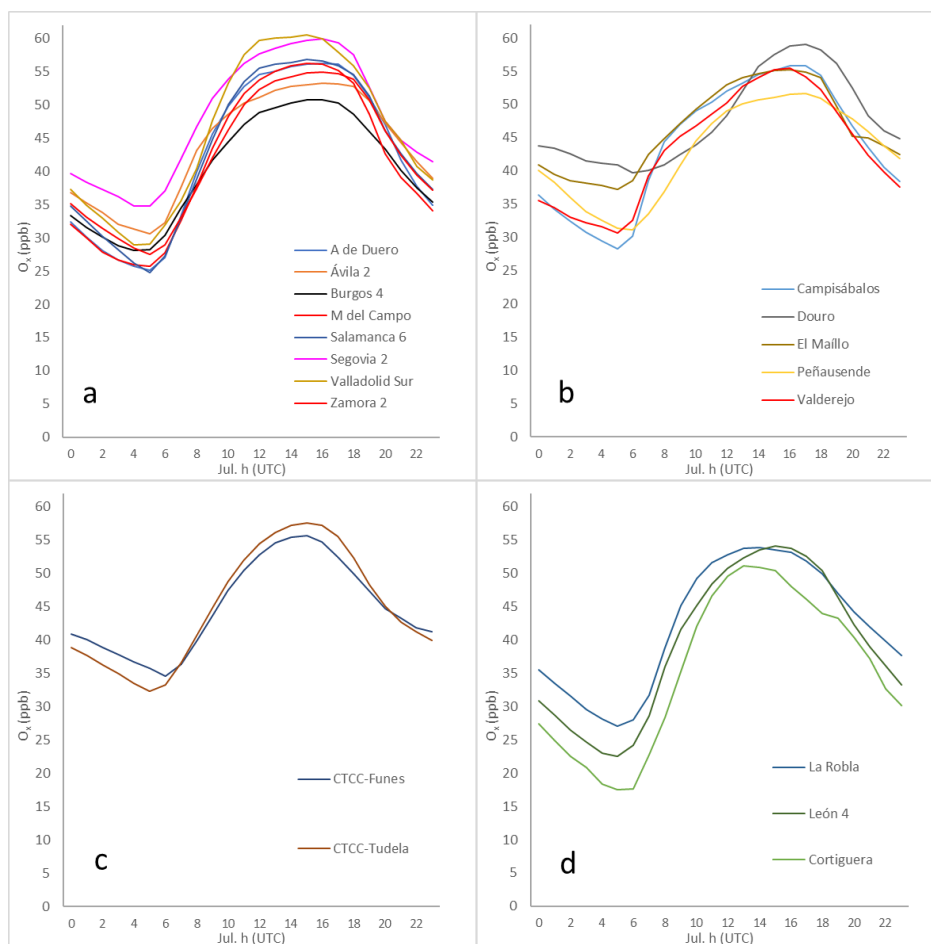
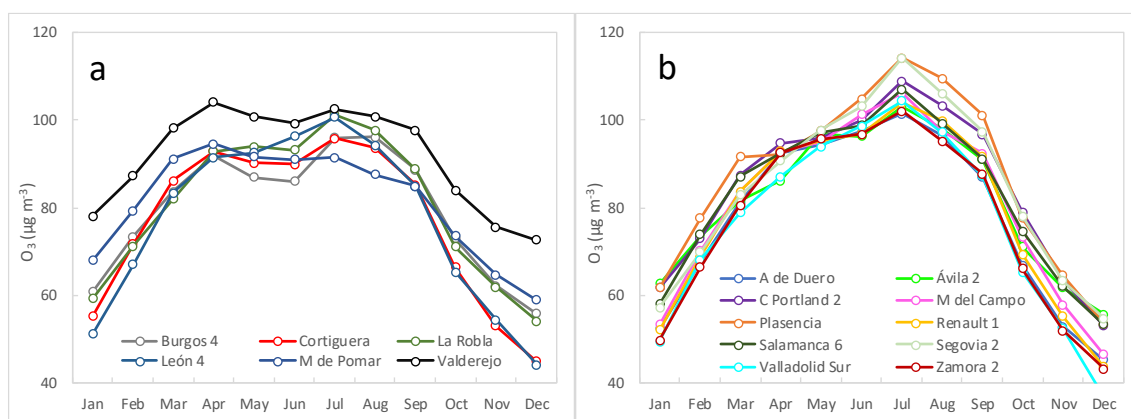


Figura II 13. Ciclos diarios promedio de concentración de O_x en julio calculados en base a los datos horarios de O_3 y NO_2 del periodo 2010–2019.

No se observan niveles elevados de NO_2 en la propia estación ni de fondo al este de la misma (Figura II 7) lo que sugiere que el O_x medido en esta estación tiene componente mayoritario de O_3 . Como se ha comentado más arriba, sería adecuada la instalación de una estación de fondo regional fronteriza con Portugal para la vigilancia de O_3 en la zona para confirmar posibles aportes transfronterizos. Las estaciones situadas en el cauce del Ebro (Figura II 13 c), muestran perfiles menos planos que las situadas en la meseta de CyL y los máximos se registran a las 15h. En el caso de La Robla y Cortiguera (Figura II 13 d), situadas en el noroeste, los máximos absolutos de O_x se registran a las 12h coincidiendo con los máximos relativos de la mayoría de estaciones, y son en general de menor concentración (51-54 ppb), lo que sugiere poca influencia o inexistencia de transporte de O_3 .

II.2.2.2.2. Patrones de las MDA8 máximas de O_3

La Figura II 14 muestra los patrones mensuales promedio que siguen las MDA8 registradas en las estaciones en estudio a lo largo del año. Las estaciones localizadas en el norte de la comunidad, tienden a mostrar perfiles en forma de 'W' invertida en los que existe poca variación de las MDA8 desde marzo a septiembre, con valores relativamente altos en primavera, probablemente bajo la influencia de altas emisiones de precursores biogénicos, intrusiones estratosféricas y/o transporte de largo alcance (Vingarzan, 2004). Durante la temporada de O_3 , los mínimos relativos se producen en mayo y junio y los máximos en abril o julio. En algunos casos, los máximos absolutos se producen en abril (Valderejo y Medina de Pomar, en el noreste). El máximo registrado en julio incrementa relativamente frente a abril en zonas en las que se producen circulaciones atmosféricas activadas por una intensa insolación, como brisas de mar, de ladera, o circulaciones características de la Meseta en periodos estivales, que producen recirculación vertical de masas de aire acumulando O_3 en la cuenca, o bien transportando O_3 externo hacia la Meseta, como las descritas por Millán et al. (1997, 2002) y Gangoiti et al. (2001). Las estaciones que registran el perfil tipo 'b' son estaciones no remotas que tienden a mostrar (i) los mínimos invernales más bajos que 'a' y 'c', posiblemente por consumo de O_3 cerca de focos de emisión, (ii) máximos marcados en julio y se sitúan generalmente en la parte central-sur de la meseta (y sur cerca de la frontera de la comunidad, en el caso de Plasencia). Cuanto más al sur, las estaciones tienden a mostrar las mayores concentraciones pico, probablemente bajo la influencia de las emisiones y/o O_3 provenientes de Madrid y/o Portugal. En el tipo 'c', las estaciones son de fondo (RF y RFREM) y muestran perfiles que pueden considerarse una combinación entre los tipos 'a' y tipo 'b'. En este grupo, parte de las estaciones muestran perfiles más planos que los 'b' durante la temporada de O_3 , y con máximos absolutos en julio más moderados. Los mínimos invernales son relativamente altos, parecidos al tipo 'a'. Las estaciones que muestran valores invernales más bajos son estaciones, aunque de tipo RF, cercanas a centrales de combustión (CTCC Funes y CTCC Tudela) probablemente afectadas por las emisiones de compuestos consumidores de O_3 .



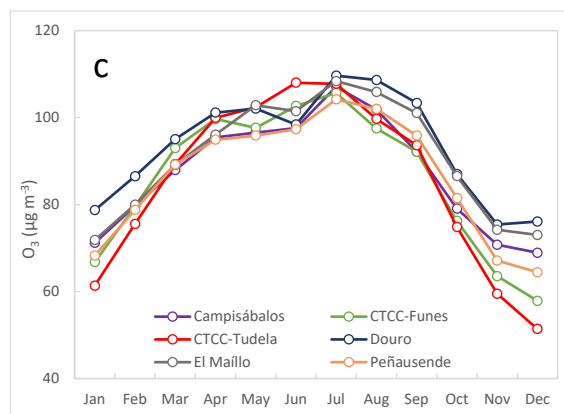


Figura II 14. Ciclos mensuales de las máximas diarias de las medias móviles 8h de O_3 medidas en las estaciones en estudio.

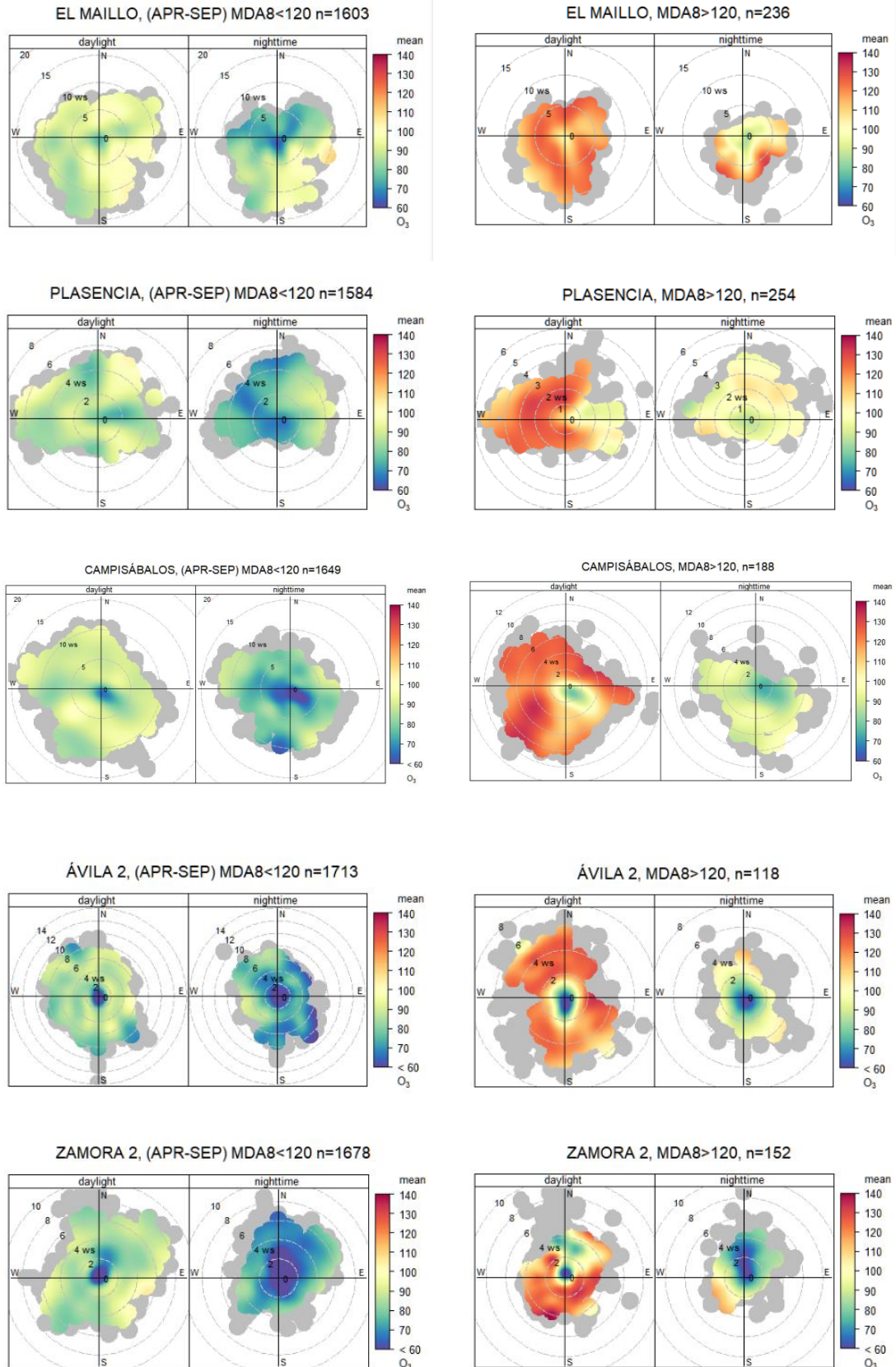
II.2.2.3. Episodios de contaminación por O_3

En los siguientes apartados se analizan los episodios de contaminación por O_3 en CyL y regiones limítrofes de interés. Para ello se analizan (i) las situaciones en las que se superan los VOLP de protección a la salud ($MDA \geq 120 \mu g m^{-3}$), representativos de contaminación crónica y (ii) situaciones en las que se alcanzan los $150 \mu g m^{-3}$ de O_3 como promedio horario ('umbral 150'), representativo de situaciones episódicas. Aunque en la normativa se especifica la superación de umbrales, en este estudio también se consideran eventos donde las concentraciones son iguales a las concentraciones umbral para disponer de más número de ocurrencias y por ello, mejor estadística.

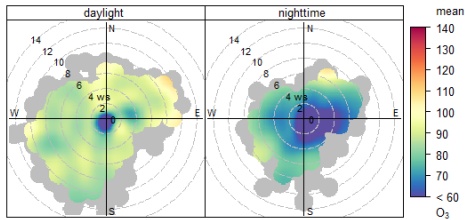
II.2.2.3.1. Contaminación crónica: superaciones del VOLP ($MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$).

Con el objetivo de estudiar bajo qué condiciones de viento dominante en superficie se registran los máximos niveles de O_3 en las distintas localizaciones, se muestran diagramas polares de concentración de O_3 con respecto a velocidad/dirección de viento. Estos diagramas pueden indicar fuentes remotas (de hasta pocos centenares de kilómetros) o más próximas (30 – 100 km), distancia suficiente para formar O_3 a partir de precursores frescos.

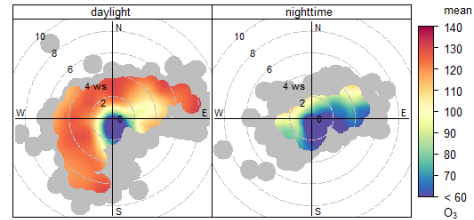
En los días donde ocurre superación del VOLP (columna derecha de la Figura II 15), el rango de concentraciones de O_3 es más alto que los días sin superación tanto durante el día como de noche. En estaciones situadas dentro de poblaciones, como en el caso de 'Ávila 2', 'Segovia 2', 'Valladolid sur', 'Burgos 4', entre otras; las mínimas concentraciones de O_3 ($<60 \mu g m^{-3}$) se dan en condiciones de baja velocidad de viento, especialmente por la noche. En este caso, las emisiones del tráfico urbano consumen el O_3 presente, lo que se puede observar en los "ojos de buey" de los diagramas polares, donde las mínimas concentraciones de O_3 , aparecen centradas en los diagramas. Lo contrario sucede en localizaciones remotas con bajos niveles de compuestos consumidores de O_3 , como, por ejemplo, El Maíllo, Campisábalos o Plasencia; donde los valores mínimos de O_3 son significativamente más altos ($90-100 \mu g m^{-3}$) y aparecen mucho más difusos sin seguir patrones concretos. En algunos casos, las máximas concentraciones de O_3 ($>120 \mu g m^{-3}$) tienden a registrarse con viento sin direcciones predominantes (como por ejemplo El Maíllo o Ávila), lo que apunta a la existencia de procesos de acumulación/recirculación



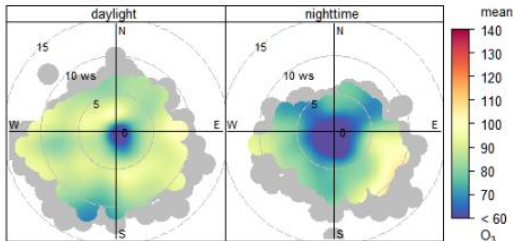
SALAMANCA 6, (APR-SEP) MDA8<120 n=1688



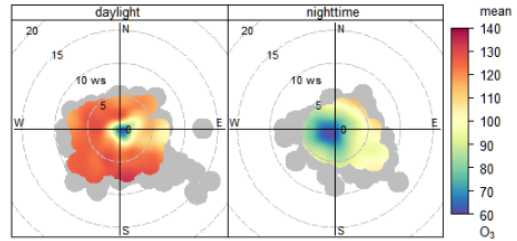
SALAMANCA 6, MDA8>120, n=153



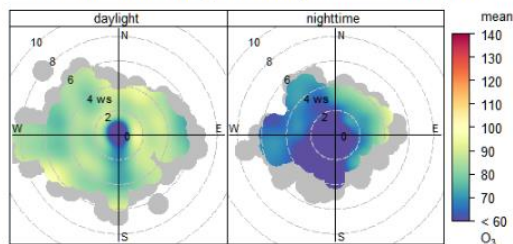
SEGOVIA 2, (APR-SEP) MDA8<120 n=1549



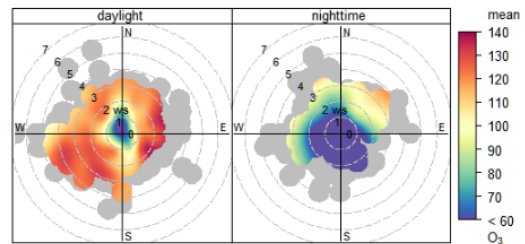
SEGOVIA 2, MDA8>120, n=288



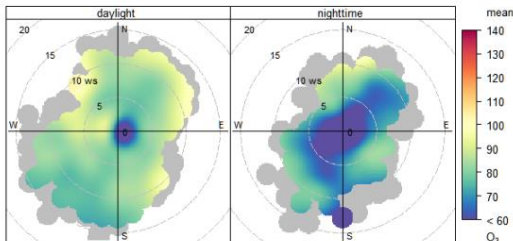
VALLADOLID SUR, (APR-SEP) MDA8<120 n=1712



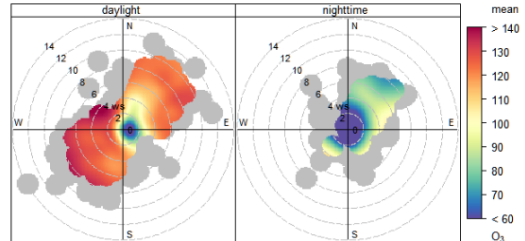
VALLADOLID SUR, MDA8>120, n=118



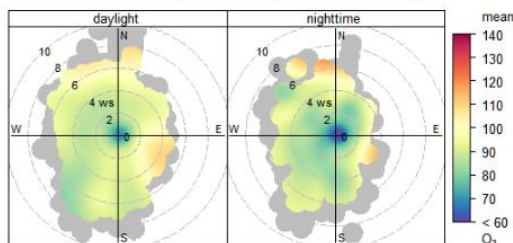
BURGOS 4, (APR-SEP) MDA8<120 n=1717



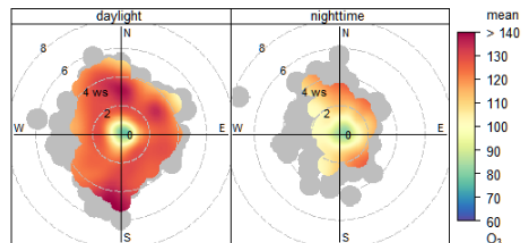
BURGOS 4, MDA8>120, n=114



VALDEREJO, (APR-SEP) MDA8<120 n=1552



VALDEREJO, MDA8>120, n=297



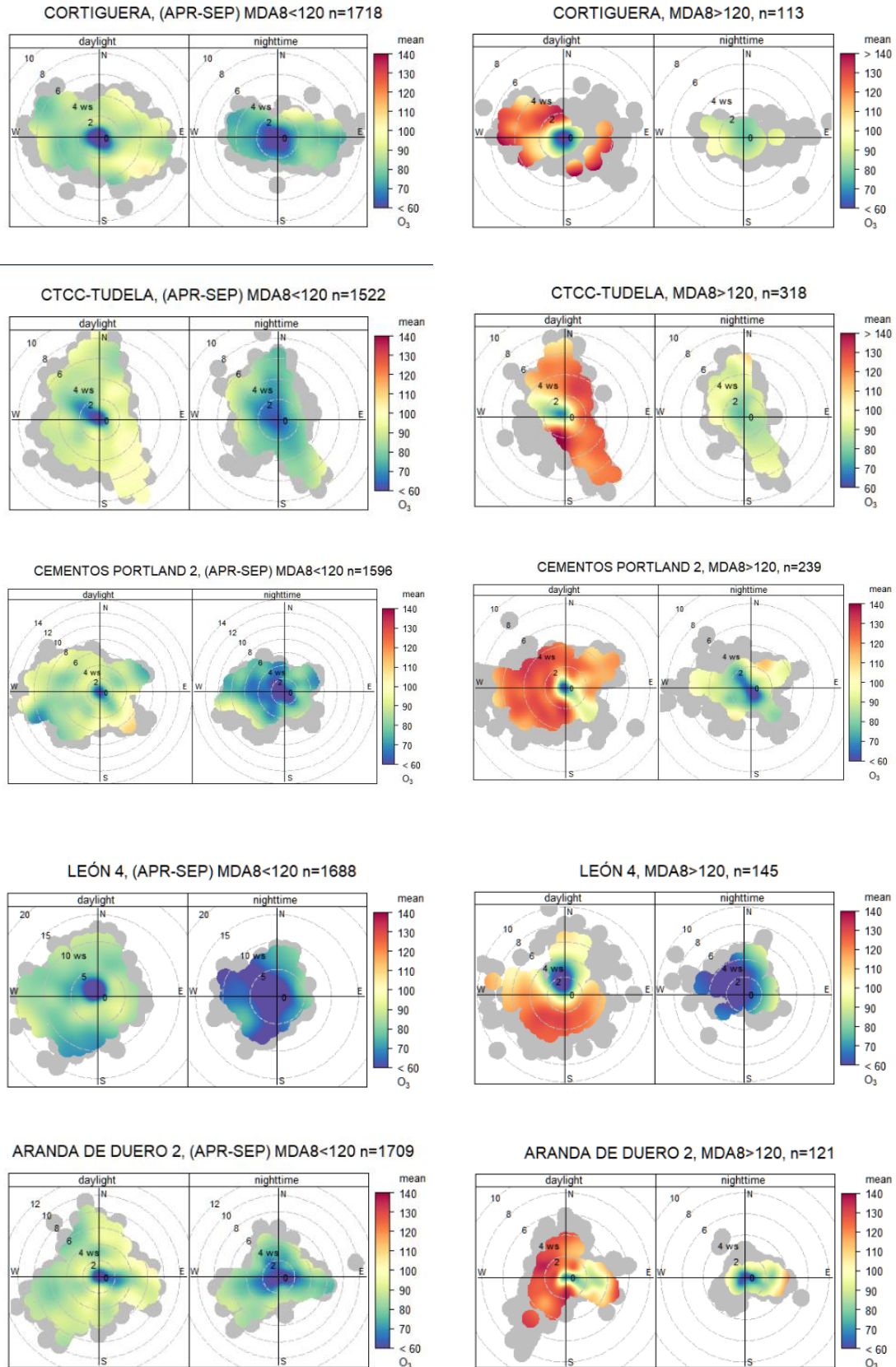


Figura II 15. Diagramas polares de concentración de O_3 con respecto a condiciones de dirección y velocidad de viento en superficie. Izquierda: promedios de abril-septiembre durante los años con datos válidos. Se muestran las direcciones de viento predominante, el eje radial muestra la velocidad del viento ($m s^{-1}$) y la escala de colores la concentración de O_3 . Los datos de viento se han obtenido de torres meteorológicas de la AEMET y las concentraciones de O_3 en

estaciones de vigilancia de CA cercanas, Figura II 4. Derecha: días donde se supera el VOLP ($MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$). En cada caso se detalla el número de días (n) con los cuales se ha calculado cada diagrama polar, lo que da una idea de la frecuencia de ocurrencia de contaminación crónica en cada localización.

En algunos casos, las máximas concentraciones de O_3 se registran en condiciones de vientos en superficie predominantes más o menos obvias. Por ejemplo, las estaciones de Plasencia y Campisábalos, en el suroeste y sureste fuera de la comunidad autónoma, registran las máximas concentraciones de O_3 con direcciones predominantes de viento O y SO, lo cual puede indicar transporte de O_3 de Portugal y Madrid respectivamente. En Salamanca, los mayores niveles de O_3 se registran con viento proveniente de todas las direcciones excepto del cuadrante SE, aunque el patrón de vientos sugiere posible apantallamiento del anemómetro. Un poco más al norte, en Zamora, las máximas concentraciones de O_3 se registran con vientos provenientes de los cuadrantes S. Más al norte, entre Zamora y León, se presumen situaciones de posible transporte de O_3 y/o precursores del oeste (ver rosas de viento en Figura II 5) que no pueden ser estudiadas debido a la falta de estaciones de vigilancia de la CA en la zona. En Valladolid, los mayores niveles de O_3 se registran con vientos del SO o de los cuadrantes E.

En el caso de Segovia 2, una de las estaciones que registran mayores niveles de O_3 de la comunidad, las mayores concentraciones se observan con vientos de los cuadrantes N-O, S-O y S, lo cual indica posible transporte de O_3 de zonas interiores de la comunidad (como Valladolid/Palencia), o del área de Madrid.

En León los mayores niveles de O_3 se registran con vientos de componente S y en Aranda de Duero de componente O; lo cual indica que el O_3 puede provenir de las mismas zonas, presumiblemente del interior de la comunidad. En la estación navarra de Tudela, el diagrama polar de O_3 indica posible transporte de O_3 a lo largo de la cuenca del Ebro como indicaron Valdenebro et al. (2010). En Burgos se dan las mayores concentraciones de O_3 en condiciones de viento proveniente del interior de la comunidad (SO) y en menor medida del NE. En Valderejo, situada en el noreste, se observan las mayores concentraciones de O_3 con viento de dirección S del interior de la meseta, además de concentraciones intensificadas en direcciones N y NE, que pueden indicar aportes de O_3 en altura posiblemente del entorno de Bilbao o de concentraciones de fondo de Francia, que entran por la costa con los vientos NE ayudados por la convergencia N-S (Gangoiti et al., 2006; entre otros).

Como se ha visto en secciones anteriores, sólo las estaciones de El Maíllo y Segovia 2 superan el VO (percentil 93,2 de las $MDA8 \geq 120 \mu g m^{-3}$, equivalente a >25 días de superación del VOLP) de promedio durante los diez años de estudio. Más arriba se ha comentado que las rosas de viento (Figura II 5), los diagramas polares de NO_2 (Figura II 8), los niveles de NO_2 de fondo observados por satélite (Figura II 7) y los diagramas polares de situaciones episódicas de O_3 (Figura II 15), indican que puede haber un transporte en superficie de O_3 y/o precursores (i) desde el área de Madrid a través del sistema central (cerca de Ávila) o de Portugal que podría tener influencia en los niveles de O_3 de Segovia y de El Maíllo respectivamente. A continuación, se estudia en mayor detalle las condiciones en las que se dan las superaciones del VO en estas dos estaciones para confirmar el posible aporte de O_3 y/o precursores de las zonas descritas. Para ello, se seleccionan los días sin superación del VOLP y los días con superación (como se ha realizado en la Figura II 15) y se grafican los ciclos diarios de concentración de O_3 , NO_2 , NO y condiciones de viento (Figura II 16) en gráficos de dos dimensiones, añadiendo la variable tiempo (h en UTC). Además, se añaden los datos de la estación de Ávila 2, muy cercana a la frontera sur y Segovia. En este

caso, se han graficado las condiciones que se dan en Ávila los días en los cuales en Segovia se da superación del VOLP. También, se añaden los gráficos de la estación de Valladolid Sur.

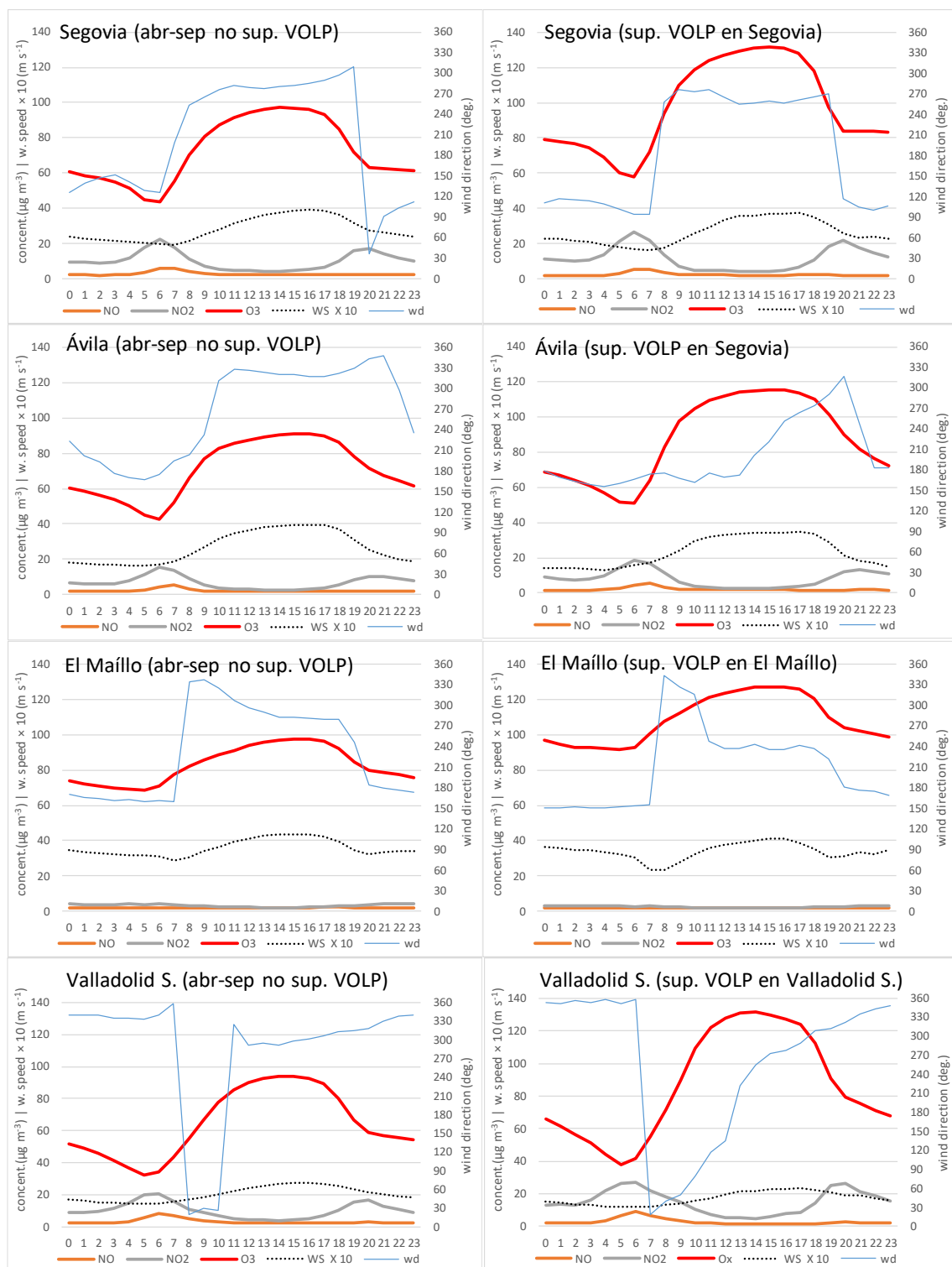


Figura II 16. Ciclos diarios de O_3 , NO_2 , NO , velocidad y dirección de viento en las estaciones de CA y estaciones de la AEMET cercanas siguientes: Segovia, Ávila, El Maíllo y Valladolid sur. Izquierda: días promedio de abril-septiembre de días donde no se supera el VOLP. Derecha: días promedio con superación del VOLP ($\text{MDA8} \geq 120 \mu\text{g m}^{-3}$). Las gráficas de Segovia y Ávila se han calculado según los días de superación y no superación del VOLP de Segovia tal como se indica, y las gráficas de El Maíllo y Valladolid Sur con los datos de días superación del VOLP de las propias estaciones.

En Segovia, en los días de superación del VOLP, los niveles de O_3 nocturno son sensiblemente más altos ($n=288$; $60-80 \mu g O_3 m^{-3}$) que el resto de días ($n=1549$; $45-60 \mu g O_3 m^{-3}$) así como, obviamente las concentraciones diurnas ($120-131 \mu g O_3 m^{-3}$ y $80-93 \mu g O_3 m^{-3}$). Se observa un crecimiento brusco (de 6 a 10h) que se modera posteriormente hasta que a las 15-16h registra su pico. A las 17-18h la concentración desciende abruptamente. El perfil diario de concentración de O_3 observado sigue una forma de escalón, que coincide en el tiempo aproximadamente con el perfil de dirección de viento. Durante la noche el viento es suave y proviene de dirección E-ESE, vira repentinamente a OSO-O y se mantiene constante con un aumento de la velocidad desde las 9h hasta las 20h. El pico de O_3 ($131 \mu g O_3 m^{-3}$) ocurre a las 15-16h cuando se alcanza la máxima velocidad de viento de dirección OSO (dirección Ávila). Los días que no hay superación del VOLP el viento diurno durante el día tiende a ser de predominancia ONO. La estación de Ávila, situada en el suroeste de Segovia, muestra patrones interesantes, en los que se observan direcciones de viento significativamente distintas los días de superación del VOLP en Segovia, con respecto los que no hay superación. En días sin superación del VOLP, en Ávila el viento predominante nocturno proviene de dirección O-SO y se mantiene en rango NO-NNO durante todo el día. Sin embargo, en días donde se supera el VOLP en Segovia, el viento en Ávila se mantiene constante de dirección SSE (desde dirección al área metropolitana de Madrid) hasta las 14h que alcanza su pico ($115 \mu g O_3 m^{-3}$) e inicia un viraje lento hasta las 21h en dirección NE (dirección Segovia). Es entre una y dos horas más tarde, que el máximo se registra en Segovia con viento proveniente de la dirección de Ávila. Así pues, los patrones de viento de Ávila y Segovia los días en los que hay superación del VOLP en Segovia, parecen indicar el posible aporte en superficie de O_3 y precursores desde el área de Madrid, a través del sistema Central.

En El Maíllo (RF regional), los niveles nocturnos de O_3 son muy altos. En días de superación del VOLP ($n=236$) son, como ocurre en Segovia, significativamente mayores ($90-96 \mu g O_3 m^{-3}$) que los días de no superación ($n=1603$; $69-74 \mu g O_3 m^{-3}$). El crecimiento diurno de los niveles de O_3 es mucho más suave que en Segovia y Ávila, aumenta de 6 a 13h y luego modera el crecimiento hasta llegar al pico a las 14-15 h y se mantiene constante hasta las 17h. En este periodo de tiempo, el viento se mantiene constante de OSO-SO. Posteriormente, los niveles de O_3 descienden abruptamente, justo en el momento que la dirección del viento vira a dirección S-SSO. En días que no hay superación del VOLP los patrones de viento son distintos, de manera que durante el día el viento proviene básicamente de dirección ONO-NNO.

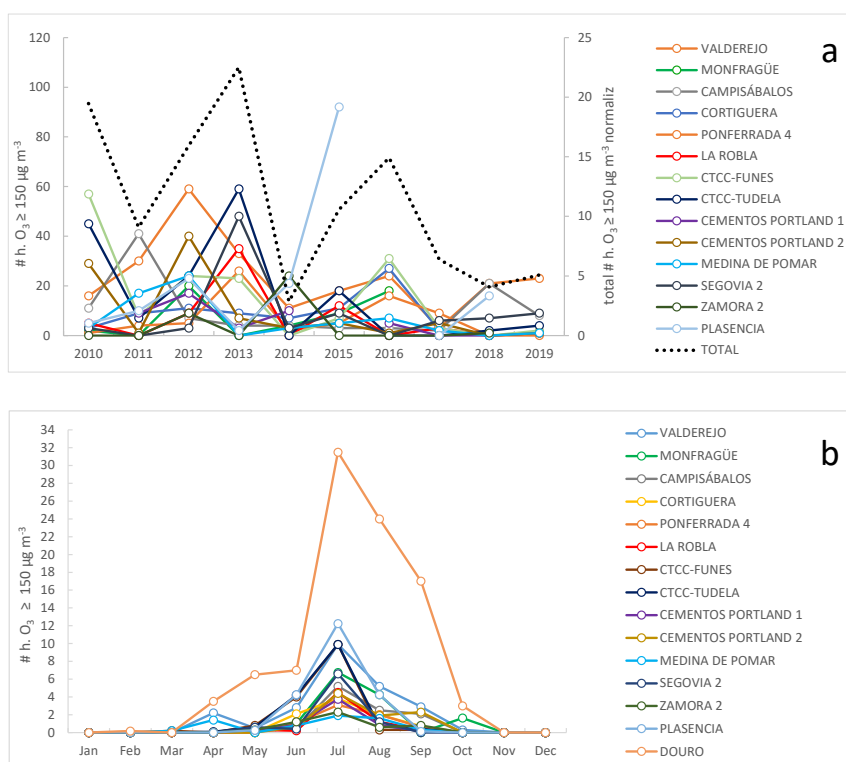
En el caso de Valladolid, como se ha visto más arriba, el número de días al año en los que hay superación del VOLP es significativamente menor que las otras estaciones que aquí se comparan (Figura II 9). Los patrones de viento del promedio de días de primavera-verano muestran un comportamiento distinto con respecto los días de superación del VOLP ($n=118$). En el primer caso, el viento promedio fluctúa en dirección NNO-NNE a lo largo del día, sin embargo, cuando hay superación del VOLP, el viento diurno vira de dirección NNE a NO, y las máximas concentraciones de O_3 se dan con viento predominante del cuadrante SO, aunque a muy baja velocidad.

Los días de superación del VOLP en las únicas estaciones que superan el VO de la comunidad (Segovia y El Maíllo), muestran patrones de viento diferenciados en los cuales las direcciones de viento superficial predominantes apuntan a posibles aportaciones de O_3 del área de Madrid en el caso de Segovia y de Portugal en el caso de El Maíllo. En Valladolid, los patrones de viento los

días de superación del VOLP, también apuntan a posible aporte de O_3 del suroeste que podría provenir de Portugal. Sería necesario un estudio en detalle mediante el uso de otras herramientas para confirmar dichas hipótesis.

II.2.2.3.2. Contaminación episódica aguda: superaciones del umbral horario de $O_3 \geq 150 \mu g m^{-3}$

Como se ha comentado más arriba, el umbral de información se supera con muy poca frecuencia en CyL (hasta 1-3 veces cada 10 años). Por ello, para estudiar los patrones de ocurrencia de eventos episódicos, en este informe se utiliza un umbral arbitrario de concentración, ‘umbral 150’ (promedio horario de $O_3 \geq 150 \mu g m^{-3}$), de superación más frecuente que el umbral de información. La Figura II 17 muestra los patrones de ocurrencia de situaciones episódicas a lo largo del periodo 2010-2019 en estaciones con un mínimo de 5 superaciones al año del umbral 150. En las tendencias interanuales (Figura II 17 a), se ha obviado la estación de Douro Norte en Portugal puesto que con sólo 6 años válidos de datos y más de 95 superaciones anuales, enmascararía los resultados de las estaciones de CyL y alrededores, con significativamente menos superaciones de promedio anuales (1-10 y 15-24 respectivamente). La línea punteada muestra las superaciones totales en el área de estudio normalizadas al número de estaciones con datos válidos para cada año. Se observa una gran variabilidad a lo largo del periodo con tendencia decreciente y máximos ocurridos en 2010, 2013 y 2016. Este patrón difiere del observado en otras zonas de España donde los máximos fueron más influenciados por las olas de calor, como por ejemplo en el Valle del Guadalquivir, donde se observaron máximos relativos en 2015 y 2017.



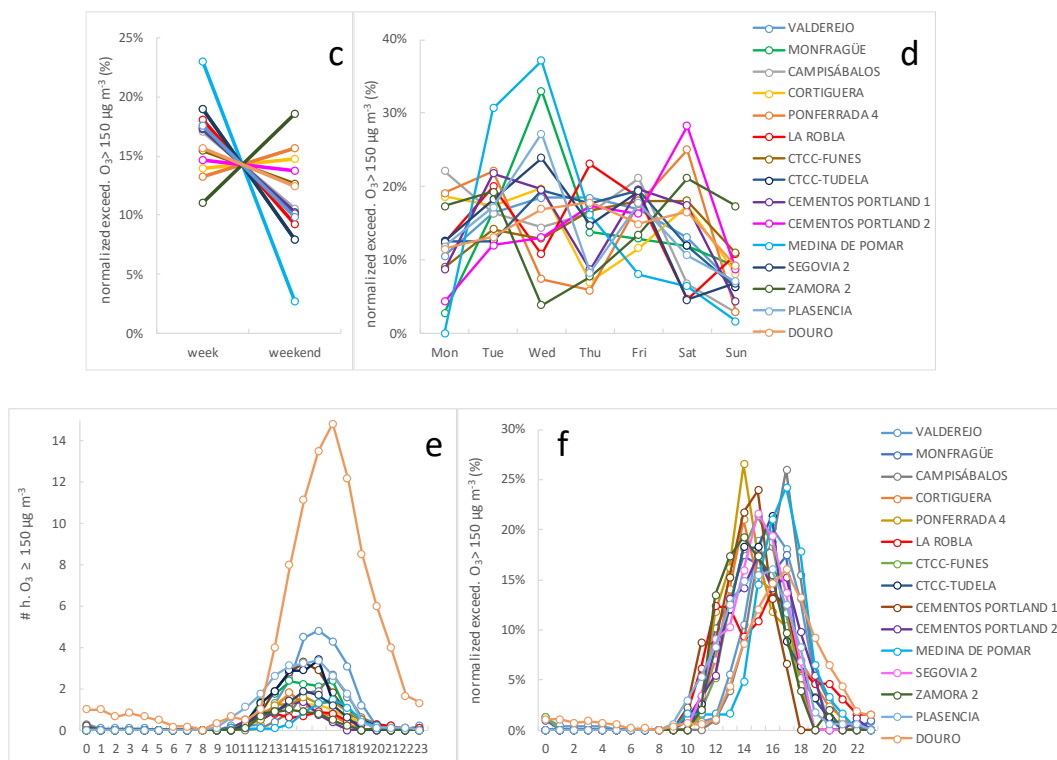


Figura II 17. Patrones de las superaciones del umbral 150 (concentración promedio horaria $O_3 \geq 150 \mu g m^{-3}$). (a) Tendencia anual durante el periodo 2010-2019. (b) Patrón mensual. (c) Patrón semanal clasificado según día laborable y fin de semana normalizado. (d) Patrón semanal según día de la semana normalizado. (e) Patrón horario y (f) patrón horario normalizado, horas en UTC. Las subfiguras c, d y f se han normalizado y se muestran en porcentaje para facilitar la comparación entre distintas estaciones.

Los patrones mensuales (Figura II 17 b) muestran básicamente que las superaciones ocurren sobre todo en julio (52%, y por tanto relacionadas con los patrones de circulación atmosférica citados anteriormente), seguidas de agosto, junio y setiembre respectivamente (19%, 14% y 8%). Destacan Segovia 2 y La Robla (en León) con las superaciones más concentradas en julio (75% y 69% respectivamente). Los patrones de superación semanales (Figura II 17 c y d) muestran menores ocurrencias en fin de semana (sábado-lunes) en la mayoría de estaciones. Sin embargo, las estaciones de Cortiguera, Ponferrada (de tipo industrial en el noroeste) y Zamora 2 (de tráfico, en el oeste) tienden a registrarse con más frecuencia durante los fines de semana, lo que sugiere ocurrencia del efecto fin de semana cuando hay situaciones episódicas, comportamiento distinto al observado en los patrones de las MDA8 (Figura II 12 b). La proporción de superaciones horarias (en UTC) está principalmente repartida entre las 13 y las 17h (11-17% de ocurrencias) (Figura II 17 f). Las estaciones del noroeste, todas de tipo industrial (Ponferrada, Cortiguera y La Robla), tienden a registrar las superaciones del umbral 150 a las 13-14h, antes que las otras estaciones de la Comunidad, lo que apuntaría a O_3 de origen local. Ello podría deberse, además de aportes de O_3 generado localmente, a eventos de fumigación tipo Hewson (Hewson, 1964) en los cuales los flujos convectivos de mediodía hacen descender a nivel de superficie contaminantes acumulados y estratificados por encima de la capa límite durante la noche y madrugada, especialmente en cuencas poco ventiladas como el Bierzo. Las superaciones en el sur-centro interior tienden a ocurrir más tarde: 14h en Zamora y 15h en Segovia, y Cementos Portland 1 & 2 (Palencia). Las estaciones extremeñas de Plasencia (SF) y Monfragüe (RF),

situadas en el suroeste muestran perfiles relativamente planos con superaciones entre las 14-17h. Por otro lado, las estaciones de fondo: en el noreste (Valderejo, Medina de Pomar), sureste (Campisábalos), Portugal (Douro Norte), registran el máximo de superaciones bien entrada la tarde (16-17h), lo que indica que pueden estar afectadas por un transporte de O_3 a más larga distancia, posiblemente del País Vasco (sur de Francia o a lo largo del Ebro), Madrid y Portugal, respectivamente.

II.2.3. Episodios de O_3 : modelo conceptual

Además de las contribuciones locales de O_3 formado en CyL y las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes, principalmente desde la Cuenca de Madrid por Segovia-Ávila, desde la región de Oporto por Douro, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:

- I) Las altas concentraciones mostradas en los diagramas polares de O_3 (rosas de vientos con concentración de O_3 que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
- II) La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de O_3 o de los episodios de contaminación más intensos.
- III) Los picos de concentración retrasados a lo largo de la tarde indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de O_3 entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

El modelo conceptual de la Figura II 18 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de O_3 durante los episodios en CyL. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior, así como los distintos aportes de O_3 ('a': transporte por superficie o 'b': transporte en altura y posterior fumigación).

Sin embargo, la literatura científica relevante respecto a los episodios de O_3 en España, muestra la gran importancia que tiene la inyección en altura (varios kms) de masas de aire cargadas en O_3 y precursores en las crestas de las cordilleras, y subsidencia en la parte anterior a la inyección para compensar el volumen de aire de masa ascendente. Una vez transportadas a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del W y NW a esas alturas recirculan hacia el Mediterráneo las masas inyectadas, donde posteriormente se hunden y se suman a la entrada de la brisa marina del día siguiente (Millán et al., 1997, 2002 y Gangoiti et al., 2001). En el caso de los aportes del penacho de Madrid este aporte es también posible, por el efecto de brisa de ladera de la Sierra de Guadarrama que tira del penacho y lo inyecta en altura, y cuando los vientos dominantes a la altura de la inyección 2000-2500 m s.n.m. son de dirección S o SE favorecen el transporte en capas altas de esas masas de aire enriquecidas en O_3 sobre CyL, que luego impactan en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local) (proceso 'b' en Figura II 18, al norte de Madrid). Además, hay indicios claros de aportes por superficie (proceso 'a'). La misma situación podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie.

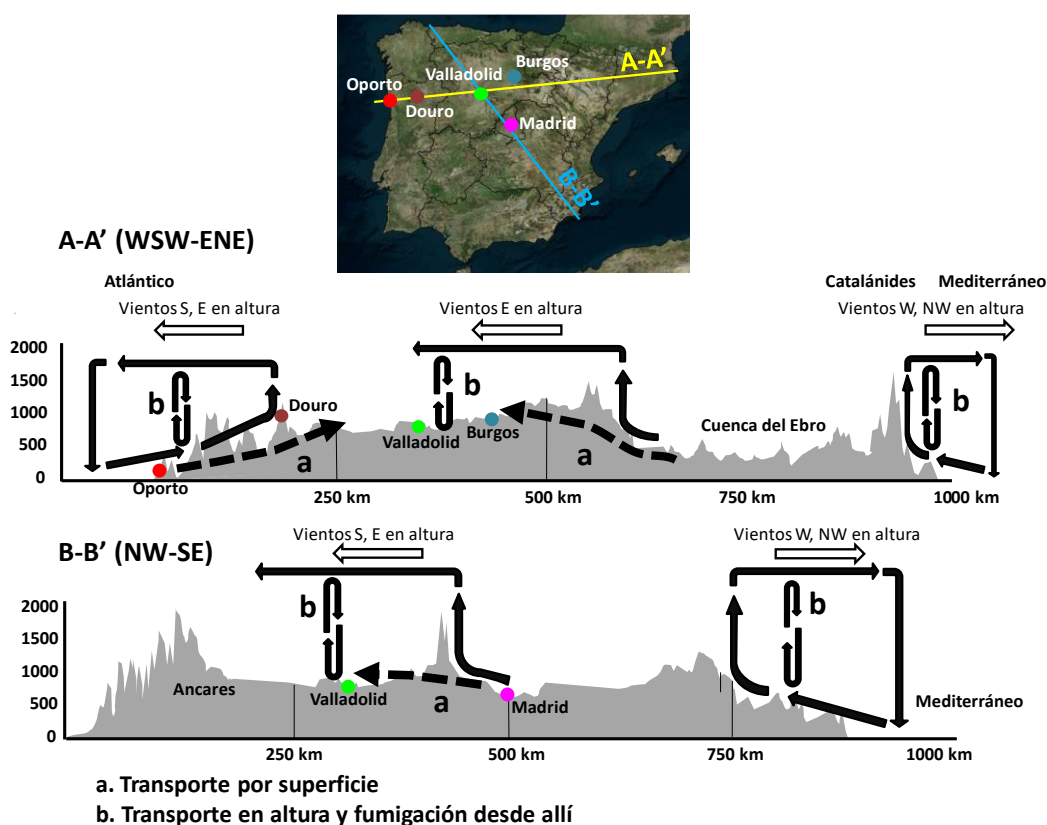


Figura II 18. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de O_3 durante los episodios en CyL. Las secciones A-A' y B-B' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en la parte inferior. Los procesos 'a' representan los distintos aportes de transporte por superficie y los 'b' representan los procesos de aporte por fumigación de O_3 en superficie proveniente de masas de aire en altura enriquecidas con O_3 .

La importancia y la fenomenología de los aportes de O_3 desde la Cuenca de Madrid fueron ya descritas por un muy interesante artículo de un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR como se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada cuenca que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia. Así, la Figura II 19 extraída de este artículo, muestra en el últimos días de la campaña la conexión a medio día entre los estratos a 2400 m, provenientes de Madrid e inyectados a esa altura por la Sierra de Guadarrama, mediante la convección causada por el crecimiento de la capa de mezcla.

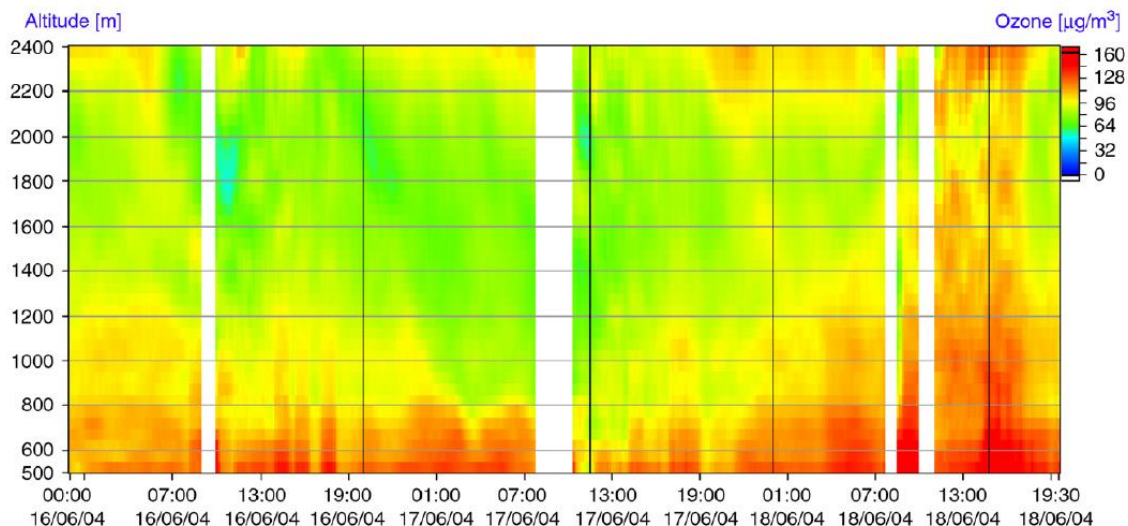


Figura II 19. Perfiles verticales de la concentración de O_3 entre 16-18 de junio de 2004 sobre Segovia, mostrando la conexión vertical diurna entre estratos de reserva a diferentes alturas y los niveles más bajos. Figura 4 de Sánchez et al. (2007).

En el caso de los accidentes orográficos que separan CyL de Portugal esta inyección se produce con masas de aire atlántico cargadas en O_3 y precursores desde Oporto, pero a la altura donde se inyectan, en las condiciones típicas de los episodios de O_3 , la dirección del viento en altura suele ser S, SE y E, por lo que las masas de aire ricas en O_3 se transportan hacia el Atlántico, y difícilmente pueden cubrir en altura a CyL para que sean fumigadas. Por tanto, de existir aporte desde esta región se produce con mucha probabilidad sólo por superficie en determinados episodios en donde la brisa marina atlántica, las brisas de laderas, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y probablemente bajas velocidades de viento a 1000-1500 m s.n.m. posibilitan el paso de masas de aire en superficie desde Portugal.

Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no poseemos perfiles de O_3 ni meteorológicos sobre CyL que las pudieran ratificar o descartar. En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- I) CyL registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de O_3 , pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.
- II) La formación de O_3 a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs medidos en la campaña de julio 2020.
- III) Aparte de unas posibles considerables contribuciones de O_3 de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de O_3 del penacho urbano de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, son importantes cuando los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Oporto en el oeste, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) en la parte noreste.

II.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES

1. Consideramos que la red para la vigilancia del O₃ troposférico podría optimizarse ya que se trata de una red diseñada para la vigilancia de contaminantes primarios, donde la mayoría de estaciones miden en entornos afectados por emisiones de origen urbano o industrial, lo que restringe la representatividad de las mismas por estar influenciadas por emisiones cercanas. Estas estaciones no son las más adecuadas para medir O₃ por su naturaleza de origen secundario, en la que los mayores niveles del contaminante se dan en localizaciones alejadas de focos emisores de precursores. Por ejemplo, hay una proporción relativamente elevada (20%) de las estaciones con monitor de O₃ con clasificación de tipo urbano de tráfico, entorno típicamente afectado por emisiones cercanas que tienden a destruir el O₃ presente. Si bien estas medidas reflejan la exposición de O₃ de la población muy próxima al tráfico, y por tanto son también necesarias, su número podría reducirse en vías de posibilitar medidas en amplias zonas sin vigilancia para este contaminante. Además, en algunos casos, existen varias estaciones de vigilancia con monitor de O₃ en áreas pequeñas que se pueden considerar redundantes, como, por ejemplo, en el área de Ponferrada, afectada por emisiones industriales, donde existen varias estaciones de O₃ en una superficie de pocos km². Por otro lado, en CyL existen pocas estaciones que se puedan considerar representativas de grandes áreas (de tipo regional). Se observan grandes extensiones de áreas rurales insuficientemente cubiertas con estaciones para la vigilancia de O₃, especialmente en la mitad norte de la meseta (delimitada por Valladolid, Zamora, Ponferrada, León y Burgos) y cerca de la frontera portuguesa. Recomendamos la realización de una campaña de medición con unidad móvil durante la temporada de O₃ para evaluar si sería necesaria la instalación de una estación automática en dichas zonas.
2. La orografía del área de estudio propicia la circulación de vientos que penetran desde el atlántico a través de la frontera portuguesa. En primavera y verano, predominan vientos a lo largo del eje SO-NE en gran parte de la meseta que conectan casi sin interrupciones orográficas Portugal con el País Vasco. En algunas zonas de la comunidad los patrones de viento están fuertemente influenciados por la orografía, efecto observable en localizaciones alrededor del Sistema Ibérico, o Sistema Central, donde este último aísla parcialmente la zona del gran foco de emisión de precursores que es el área metropolitana de Madrid. Puntualmente, el relieve del Sistema Central se suaviza ligeramente y parece ofrecer la posibilidad de paso a circulaciones en superficie que pueden influir en el transporte de precursores y/o O₃ de Madrid en estaciones del sur de CyL. A última hora de la tarde y por la noche las condiciones de estabilidad y los procesos de hundimiento del aire a la altura de las cumbres favorecen el paso de estas emisiones (precursores y ozono) con vientos del SSE en altura que pueden fumigar durante el día siguiente en zonas de la meseta superior e incluso en las estribaciones de la cordillera Cantábrica (Gangoiti et al., 2006). En la zona noreste, el Sistema Ibérico y la parte este de la Cordillera Cantábrica provocan una canalización con predominio de los vientos de componente NE (rango NNE-ENE) durante el día (convergencia peninsular). En el sur de Navarra se observa una importante componente SE, también durante el día, la cual podría implicar transporte superficial de O₃ y/o precursores a lo largo del Ebro,

que a su vez podría penetrar a la meseta desde el País Vasco o desde el entorno de Burgos (Valdenebro et al., 2010).

3. En la temporada de O₃, la variación espacial de NO y NO₂ muestra que los niveles más altos se registran en estaciones urbanas y en algunos casos industriales. Las mayores concentraciones de NO se registran en Soria (tráfico, 9 µg NO m⁻³) y Carracedelo (rural industrial, 6 µg NO m⁻³). En cuanto al NO₂, los mayores niveles se distribuyen en las mismas localizaciones que los de NO (19 y 13 µg NO₂ m⁻³ en Soria y Carracedelo) además de en dos estaciones urbanas de Valladolid (17-18 µg NO₂ m⁻³). Excepto en algunos *hotspots*, tanto los niveles de NO como de NO₂ son relativamente bajos comparado con otras zonas de España. Como es esperable, los niveles más bajos de NO (<1-2 µg m⁻³) y NO₂ (2-5 µg m⁻³), se observan en localizaciones remotas alejadas de núcleos poblacionales, dado el tiempo de residencia relativamente pequeño de estos contaminantes, que se emiten de fuentes de combustión (incluido tráfico) en zonas urbanas y vías de comunicación más transitadas.
4. Los mayores niveles de NO₂ de fondo medidos con satélite (OMI-NASA) durante verano se observan en el extremo noroeste de la comunidad, donde se encuentra el área metropolitana de León e industrial de Ponferrada. El área de Oporto también muestra niveles altos de NO₂ de fondo, que influyen, junto con otros precursores, en los muy altos niveles de O₃ en la sierra noreste de Portugal (Monteiro et al., 2012). Sin embargo, no se observan niveles elevados de NO₂ de fondo entre Portugal y CyL, y a priori se descarta el transporte directo de NO₂, dado el tiempo de residencia de este contaminante. Se observan también niveles relativamente altos de NO₂ de fondo en la mitad sur de CyL, área suroeste de Salamanca y especialmente el área determinada por el triángulo formado por Portugal-Salamanca, Valladolid y Madrid, probablemente debido a la influencia del tráfico en las vías de alta ocupación que unen dichas capitales de provincia, así como a las emisiones del área Madrid. El mapa de verano de 2019 de NO₂ TROPOMI-ESA, con mejor resolución que OMI, muestra mejor la relevancia de las emisiones de NO₂ en el centro de CyL, así como una gran asociación entre NO₂ y vías de comunicación, más que las emisiones industriales, mostrando niveles de NO₂ elevados en zonas con alta densidad de carreteras. De esta manera, destacan los niveles de NO₂ en el rectángulo Burgos-Madrid-Salamanca-León con centro en Valladolid, así como en la conexión del Salamanca con Portugal y la del sector Burgos con la Cuenca del Ebro a través del sur de Vitoria y la Rioja.
5. A modo cualitativo, los diagramas polares de NO₂ a partir de medidas en superficie, confirman en parte lo observado en los niveles de NO₂ de fondo por satélite. Éstos indican posible transporte de NO₂ superficial proveniente de fuentes próximas como el área metropolitana de Madrid en estaciones situadas cerca de la frontera sur. En el suroeste, los diagramas polares podrían indicar transporte de NO₂ de vías de comunicación con Portugal u otras fuentes próximas. En estaciones del interior de la meseta, se observa la influencia de fuentes próximas como vías de comunicación, u otros focos como ciudades y otros. En la estación navarra de Tudela, el diagrama polar de NO₂ sugiere transporte de NO₂ asociado a las vías de comunicación y focos industriales situados a lo largo del Ebro y, en Valderejo, transporte de NO₂ de la ciudad

- de Vitoria o autopistas cercanas a la ciudad, así como de otras fuentes en el sur y suroeste.
6. Los mayores niveles promedio de O_3 en primavera y verano ($\geq 75 \mu g O_3 m^{-3}$ durante abril a septiembre) se registran en estaciones de fondo (rural y regional) del sur de la comunidad, así como en las situadas en zonas limítrofes excepto en el norte y noroeste.
 7. La mitad sur de la comunidad tiende a registrar los mayores niveles crónicos de contaminación por O_3 (calculados mediante el percentil 93,2 de las concentraciones máximas octohorarias diarias, MDA8). El Maíllo (fondo regional) y Segovia 2 (tráfico), cerca de la frontera sur, superan los $120 \mu g O_3 m^{-3}$ de promedio del p 93,2 de las MDA8, lo que equivale a superación del valor objetivo de la directiva (VO). Considerando las regiones colindantes y obviando las de la cuenca aérea de Madrid, existen estaciones en el suroeste y noreste de la comunidad que registran valores del p93,2 de muy altos a altos (Douro Norte, en Portugal con $134 \mu g O_3 m^{-3}$) y dos estaciones de fondo extremeñas ($\sim 123 \mu g O_3 m^{-3}$ en el suroeste), Valderejo (regional de fondo), en el País Vasco y dos estaciones de fondo navarras ($120-123 \mu g O_3 m^{-3}$ en el noreste). En cuanto al valor objetivo a largo plazo de la directiva (VOLP, más de 1 día al año con MDA8 $> 120 \mu g O_3 m^{-3}$), prácticamente todas las estaciones de la comunidad registran superación. Así mismo, todas las estaciones superarían el valor guía propuesto por la OMS (MDA8 $> 100 \mu g O_3 m^{-3}$), situación generalizada en Europa, donde se estima que el 99% de la población urbana EU-28 está sometida a exposición de niveles que exceden dicho valor guía según la Agencia Europea Medioambiental. A pesar de ello la contaminación por O_3 es mucho menos aguda que en otras zonas españolas con contaminación crónica por O_3 significativamente más grave. Considerando el 10% de estaciones que tienen el mayor número de superaciones del VOLP en CyL, el promedio no llega a 25 días, en contraposición a los 60, 49 y 50 días al año de Madrid, Cataluña y Andalucía, respectivamente.
 8. La conexión de la cuenca de Madrid con CyL queda evidenciada con los niveles de NO_2 de fondo observados por satélite (OMI y TROPOMI). Se observa también la posible contribución de Portugal y Salamanca-Valladolid-Madrid en el suroeste. Ello explicaría en parte los niveles altos de O_3 registrados en El Maíllo y Segovia. Sin embargo, los elevados niveles de O_3 registrados en Douro (noreste de Portugal, próximo a CyL) no se corresponden con los bajos niveles de NO_2 observados por satélite en la zona, sino al transporte del mismo desde la costa (región de Oporto) como indicaron Monteiro et al. (2012). Llama la atención el caso de la estación 'Segovia 2' que, aun siendo una estación con clasificación urbana de tráfico, no registra valores particularmente altos de NO (contaminante asociado al tráfico) y es de las estaciones que registra los mayores niveles de O_3 , circunstancia atípica en estaciones de tráfico. Ello sugiere que probablemente la clasificación de esta estación debería ser otra. Como ya señalaba en numerosos estudios entre 1997-2014 el Dr. Millán Millán, del CEAM, la clasificación de estaciones para O_3 debería seguir criterios diferentes a los de los contaminantes primarios. Por ejemplo, una estación urbana de tráfico de una población de tamaño reducido que recibe la influencia de la contaminación de una ciudad de gran tamaño, para O_3 , su ubicación

debe referirse a una estación que recibe la contaminación de fondo incrementada por el efecto de la gran ciudad, teniendo en cuenta que el tráfico local de la ciudad pequeña reducirá probablemente los niveles de O_3 de este fondo incrementado.

9. Las estaciones de la comunidad registran raramente episodios agudos de O_3 . Se han registrado 1-3 superaciones del umbral horario de información de la directiva (UI, $180 \mu g O_3 m^{-3}$) fundamentalmente en estaciones cercanas a Valladolid-Palencia y la zona industrial de Ponferrada cada 10 años (1-2 anuales en estaciones fronterizas en el suroeste y noreste, Plasencia y Valderejo), en contraposición a las 11, 6 y 2 superaciones anuales en Cataluña, Madrid y Guadalquivir, respectivamente. Estas superaciones ocasionales del UI en la comunidad, se han relacionado en algunos casos a emisiones de incendios ocurridos durante olas de calor en zonas próximas. Cabe destacar la estación de Douro Norte (Portugal), que registra valores extremos de O_3 (38 días de $MDA8 > 120$ y hasta 25 superaciones anuales del UI). Su situación relativamente cercana a la comunidad, sin barreras orográficas significativas, y los patrones de viento observados, permiten conjeturar aportes de O_3 en las regiones noroeste de la comunidad cuando hay transporte en superficie de masas de aire desde Portugal. También caben destacar los altos niveles de O_3 de la zona cercana a la frontera sur de CyL, que, aunque separada físicamente por la barrera orográfica del sistema central, se supone posible transporte de O_3 y precursores desde el área de Madrid. Como ejemplo, destacan las estaciones de El Atazar o Guadalix de la Sierra, en el norte de Madrid, con 68 y 55 días de $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$ y hasta 9 y 4 superaciones anuales del UI, respectivamente. En la zona este-noreste de CyL, se supone también posible entrada de O_3 y precursores y destacan, con niveles de O_3 significativamente menores que los observados en Portugal y Madrid, las estaciones de Tudela (Navarra) y Valderejo (País Vasco) con 32 y 30 días de $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$ y hasta 0,3 y 2 superaciones anuales del UI, respectivamente.
10. En el caso del umbral horario arbitrario de $150 \mu g O_3 m^{-3}$, en CyL se registran 5-10 superaciones anuales (en 4 estaciones industriales de Ponferrada y Palencia, 2 urbanas de tráfico en Zamora y Segovia y la estación rural de fondo de Medina de Pomar, en el noreste), y entre 1-5 en el resto de la comunidad. Fuera de CyL las superaciones anuales del umbral 150 son significativamente mayores; en Valderejo se registran hasta 24, en las estaciones del sur de Navarra (cuenca del Ebro) 16, en las estaciones al norte de Madrid hasta 90 y en Douro Norte hasta 93.
11. Los niveles diurnos de oxidante ($O_x = O_3 + NO_2$) son mayores en la mitad sur de la comunidad (> 47 ppb), lo que indica una posible mayor influencia de los niveles de O_3 y precursores provenientes de Madrid/Portugal que de las regiones del norte de la comunidad. Así pues, se apunta Madrid/Portugal y Portugal-noroeste como zonas de posible aporte de O_3 y precursores a CyL, así como de País Vasco y Aragón-Navarra a través del Ebro en el noreste, que se suma al nivel de fondo de ozono y al generado en la propia Comunidad.
12. Los perfiles promedio diarios de las concentraciones de O_3 muestran comportamientos marcadamente diferenciados en función de la época del año. Se observa un claro

carácter estacional, en donde las máximas concentraciones anuales se dan en las horas centrales del día durante los meses de verano, de acuerdo a las condiciones de alta insolación y temperaturas que favorecen la producción de O_3 , y los mínimos en periodos nocturnos y/o épocas frías.

13. El análisis de los patrones semanales de las MDA8, muestra que, durante los meses cálidos, se registran los niveles más bajos de O_3 en todas las estaciones durante el fin de semana, lo que indica que una aportación significativa de O_3 en las mismas, proviene de transporte local/regional, de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábado y domingo. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de O_3 (efecto fin de semana), en donde los niveles de este contaminante son más elevados durante el fin de semana por una menor titración del mismo debido a las menores concentraciones de NO.
14. Los perfiles diarios de O_x en julio muestran distintos comportamientos en función de la tipología de estación o de la situación. En la mayor parte de las estaciones en el interior de la meseta, se observan aumentos abruptos de concentración desde las 6h con máximos relativos a las 12-13h, probablemente debidos a la fumigación de O_3 de capas superiores y formación local, siendo Valladolid y Segovia las estaciones con mayores concentraciones, lo que indica la importancia de la generación de O_3 dentro de la cuenca aérea de CyL. Probablemente, los relativamente altos niveles de NO_2 de fondo observados en el centro de la meseta (y potencialmente de otros precursores), influyen en esta generación de O_3 . Posteriormente, la concentración de O_x aumenta con menor pendiente hasta llegar a los máximos absolutos alrededor de las 15-16h (por transporte horizontal de O_3 de media/larga distancia). Las estaciones de fondo regional muestran crecimientos bruscos de concentración de O_x desde las 6h hasta las 8h y posteriormente con menor pendiente que las estaciones de otro tipo y muestran los máximos más tarde, aproximadamente a las 17h, indicando la influencia de transporte horizontal a larga distancia. La estación portuguesa de Douro Norte, muestra los mayores niveles de O_x de este grupo (~60ppb). No se observan niveles elevados de NO_2 en la propia estación ni de fondo al este de la misma lo que sugiere que el O_x que se registra en esta estación tiene componente mayoritario de O_3 . En el caso de La Robla y Cortiguera situadas en el noroeste, los máximos absolutos de O_x se registran a las 12h coincidiendo con los máximos relativos de la mayoría de estaciones, y son en general de menor concentración (51-54 ppb), lo que sugiere poca influencia o inexistencia de transporte de O_3 desde otras regiones.
15. Agrupando estaciones por perfiles mensuales de las MDA8, las estaciones localizadas en el norte de la comunidad, tienden a mostrar perfiles mensuales en los que existe poca variación de las MDA8 desde marzo a septiembre, con valores relativamente altos en primavera, probablemente bajo la influencia de altas emisiones de precursores biogénicos, intrusiones estratosféricas y/o transporte de largo alcance (Vingarzan, 2004). Durante la temporada de O_3 , los mínimos relativos se producen en mayo y junio y los máximos en abril o julio. En el noreste, los máximos absolutos se producen en abril (Valderejo y Medina de Pomar). Las estaciones de la parte central y sur de la meseta

tienden a mostrar los mínimos invernales más bajos que el primer grupo y los máximos muy marcados en julio. Estos máximos registrados en julio incrementan relativamente frente a los registrados en primavera en zonas en las que se producen circulaciones atmosféricas activadas por una intensa insolación, como brisas de mar, de ladera, o circulaciones características de la Meseta en periodos estivales, que producen recirculación vertical de masas de aire acumulando O_3 en la cuenca, o bien transportando O_3 externo hacia la Meseta, como las descritas por Millán et al. (1997, 2002) y Gangoiti et al. (2001). Las estaciones que muestran mayores niveles en julio son las situadas en el sur, probablemente bajo la influencia de las emisiones y/o O_3 proveniente de Madrid y/o Portugal. Existe otro tipo de perfiles mensuales, observado en las estaciones de fondo situadas mayormente en el suroeste y este que puede considerarse una combinación entre los dos tipos anteriores. Éstos, muestran perfiles más planos que los perfiles de las estaciones situadas en el interior durante la temporada de O_3 , con máximos absolutos en julio más moderados. Los mínimos invernales son más parecidos a los observados en las estaciones del norte, no excesivamente bajos. Las estaciones que muestran valores invernales más bajos son estaciones, aunque de tipo RF, cercanas a centrales de combustión (CTCC Funes y CTCC Tudela) probablemente afectadas por las emisiones de compuestos consumidores de O_3 .

16. Los diagramas polares de O_3 muestran que en días que existe superación del VOLP, los niveles de O_3 (nocturnos y diurnos) son altos de manera general en toda la región y las máximas concentraciones de O_3 ($>120 \mu g m^{-3}$) tienden a registrarse con viento sin direcciones predominantes en muchos casos, lo que puede indicar procesos de acumulación/recirculación. En otros casos se observan las mayores concentraciones de O_3 con patrones de viento que sugieren transporte de O_3 desde zonas interiores de la comunidad o desde Madrid y en algunos casos Portugal. En Segovia, una de las estaciones con mayores niveles de O_3 de la comunidad, se registran las mayores concentraciones de O_3 con vientos de componentes en el rango N-O-S, lo que podría indicar aporte de zonas interiores o del área de Madrid. En el sur de Navarra, el diagrama polar de O_3 indica posible transporte de O_3 a lo largo de la cuenca del Ebro como indicaron Valdenebro et al. (2010). En Burgos se dan las mayores concentraciones de O_3 en condiciones de viento proveniente del interior de la comunidad (SO) y en menor medida del NE. En Valderejo, situada en el noreste, se observan las mayores concentraciones de O_3 con viento de dirección S del interior de la meseta, además, de concentraciones intensificadas en direcciones N y NE, que pueden indicar aportes de O_3 en altura posiblemente del entorno de Bilbao o de concentraciones de fondo de Francia, que entran por la costa con los vientos NE ayudados por la convergencia N-S (Gangoiti et al., 2006; entre otros).
17. El estudio en detalle de los perfiles diarios de dirección y velocidad del viento en días de superación del VOLP en comparación con los días promedio en temporada de O_3 en algunas estaciones del sur que registran los mayores niveles de O_3 de CyL, muestran patrones de viento diferenciados que confirman las posibles aportaciones de O_3 del área de Madrid en el caso de Segovia y Portugal en el caso del El Maíllo. En Valladolid, los

patrones de viento los días de superación del VOLP, también apuntan a un posible aporte de O₃ del suroeste que podría provenir de Portugal. Sería necesario un estudio en detalle mediante el uso de otras herramientas para confirmar dichas hipótesis.

18. Utilizando el umbral arbitrario de concentración horaria de 150 µg m⁻³ (umbral 150) de superación más frecuente que el UI, para estudiar los patrones de ocurrencia de eventos de contaminación episódica aguda en CyL y estaciones limítrofes de interés, se observa una gran variabilidad en el número de superaciones a lo largo del periodo 2010-2019 con tendencia decreciente. El máximo número de ocurrencias se dio en 2010, 2013 y 2016, patrón distinto al observado en otras zonas de España donde los máximos fueron más influenciados por las olas de calor, como por ejemplo el Valle del Guadalquivir. Los patrones mensuales muestran básicamente que las superaciones ocurren sobre todo en julio (52%), seguidas de agosto, junio y septiembre respectivamente (19%, 14% y 8%). Destacan Segovia 2 y La Robla (en León) con las superaciones más concentradas en julio (75% y 69% respectivamente). Como ya se ha comentado, el máximo registrado en julio incrementa relativamente frente a abril en zonas en las que se producen circulaciones atmosféricas activadas por una intensa insolación, como brisas de mar, de ladera, o circulaciones características de la Meseta en periodos estivales, que producen recirculación vertical de masas de aire acumulando O₃ en la cuenca, o bien transportando O₃ externo hacia la Meseta (Millán et al., 1997, 2002) y Gangoiti et al., 2001). Los patrones de superación semanales muestran menores ocurrencias en fin de semana (sábado-lunes) en la mayoría de estaciones. Sin embargo, las estaciones de Cortiguera, Ponferrada (de tipo industrial, en el noroeste) y Zamora 2 (de tráfico, en el oeste) tienden a registrar más ocurrencias durante los fines de semana, lo que sugiere la influencia del efecto fin de semana cuando hay situaciones episódicas, comportamiento distinto al observado en los patrones de las MDA8. La proporción de superaciones horarias está principalmente repartida entre las 13 y las 17h (11-17% de ocurrencias). Las estaciones del noroeste, todas de tipo industrial (Ponferrada, Cortiguera y La Robla), tienden a registrar las superaciones del umbral 150 a las 13-14h, antes que las otras estaciones de la comunidad, lo que apuntaría a O₃ de origen local. Ello podría deberse a un mayor impacto del O₃ generado local/regionalmente, sumado a eventos de fumigación tipo Hewson, en los cuales los flujos convectivos de mediodía hacen descender a nivel de superficie contaminantes acumulados y estratificados por encima de la capa límite durante la noche y madrugada, especialmente en cuencas poco ventiladas. Las superaciones en sur-centro interior tienden a ocurrir más tarde: 14h en Zamora y 15h en Segovia, y Cementos Portland 1 & 2 (Palencia). Las estaciones extremeñas de fondo Plasencia y Monfragüe, situadas en el suroeste muestran perfiles relativamente planos con superaciones entre las 14-17h. Por otro lado, las estaciones de fondo: en el noreste (Valderejo, Medina de Pomar), sureste (Campisábalos), Portugal (Douro Norte), registran el máximo de superaciones bien entrada la tarde (16-17h), lo que indica que pueden estar afectadas por un transporte de O₃ a más larga distancia, posiblemente del País Vasco (sur de Francia o a lo largo del Ebro), Madrid y Portugal, respectivamente.

19. Las estaciones del área de estudio que registran más episodios agudos, no coinciden con las que tienen mayores niveles promedio de O_3 en primavera-verano, ni mayores niveles de exposición crónica. La comparación de superaciones de los umbrales de O_3 entre las distintas cuencas, indica que, en relación a las otras cuencas, CyL está más afectada por contaminación crónica que por episodios agudos.
20. Se propone un modelo conceptual para la generación de episodios de O_3 en el que, además de las contribuciones locales de O_3 formado en CyL y las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes, principalmente desde la Cuenca de Madrid por Segovia-Ávila, desde la región de Oporto por Douro, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:
 - Las altas concentraciones mostradas en los diagramas polares de O_3 (rosas de vientos con concentración de O_3 que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
 - La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de O_3 o de los episodios de contaminación más intensos.
 - Los picos de concentración retrasados a lo largo de la tarde indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de O_3 entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

En este modelo tienen especial importancia los aportes desde la Cuenca de Madrid, por inyección en altura (varios kms) de masas de aire cargadas en O_3 y precursores en las crestas de las cordilleras (Guadarrama). Una vez transportadas estas masas de aire a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del S o SE que favorecen el transporte en capas altas sobre CyL, impactan posteriormente en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local). Además, hay indicios claros de aportes por superficie. La misma situación, pero menos frecuente podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie, y desde Portugal por superficie.

La importancia y la fenomenología de los aportes de O_3 desde la Cuenca de Madrid fueron ya descritas por un muy interesante artículo de un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR como se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada cuenca que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia. En este estudio se muestra la conexión a medio día entre los estratos a 2400 m, provenientes de Madrid e inyectados a esa altura por la Sierra de Guadarrama, mediante la convección causada por el crecimiento de la capa de mezcla.

En el caso de los accidentes orográficos que separan CyL de Portugal esta inyección se produce con masas de aire atlántico cargadas en O_3 y precursores desde Oporto, pero a la altura donde se inyectan, en las condiciones típicas de los episodios de O_3 , la dirección

del viento en altura suele ser S, SE y E, por lo que las masas de aire ricas en O₃ se transportan hacia el Atlántico, y difícilmente pueden cubrir en altura a CyL para que sean fumigadas. Por tanto, de existir aporte desde esta región se produce con mucha probabilidad sólo por superficie en determinados episodios en donde la brisa marina atlántica, las brisas de laderas, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y probablemente bajas velocidades de viento a 1000-1500 m s.n.m. posibilitan el paso de masas de aire en superficie desde Portugal.

21. Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no poseemos perfiles de O₃ ni meteorológicos sobre CyL que las pudieran ratificar o descartar. En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- CyL registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de O₃, pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.
- La formación de O₃ a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs medidos en la campaña de julio 2020.
- Aparte de unas posibles considerables contribuciones de O₃ de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de O₃ del penacho urbano de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, son importantes cuando los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Oporto en el oeste, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) en la parte noreste.

III. CAMPAÑA DE MEDIDAS EN CASTILLA Y LEÓN 2020

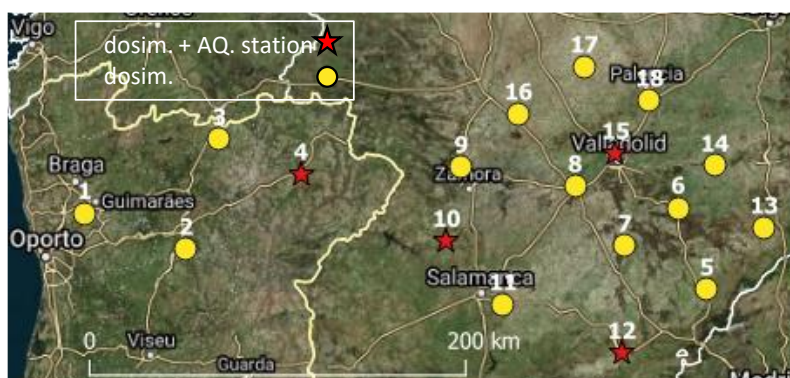
III.1. INTRODUCCIÓN

Para complementar el estudio de la fenomenología de los episodios de contaminación por O_3 en CyL, se realizó una campaña de mediciones en superficie durante el verano de 2020 con los objetivos de (i) determinar la distribución espacial y cuantificar los niveles promedio de O_3 y algunos de sus precursores (NO_2 y compuestos orgánicos volátiles, COVs) en localizaciones desde Oporto y desde Madrid hasta al área de influencia alrededor de Valladolid en julio, mes en el cual los niveles de O_3 son los más elevados en la región (ver secciones anteriores), y (ii) realizar una especiación detallada de COVs (oxigenados, OCOVs; e hidrogenados, HCOVs) para complementar las ya realizadas en otras cuencas aéreas como son Madrid, Cataluña (norte de Barcelona) y Valle del Guadalquivir.

III.2. METODOLOGÍA

III.2.1. Dosímetros pasivos

El muestreo se realizó entre el 13-14 y el 23-24 de julio (15 al 24 de julio en Portugal) en las localizaciones mostradas en la Figura III 1. Las concentraciones promedio de O_3 y NO_2 se midieron utilizando tubos difusivos (Gradko International Limited). Las concentraciones de HCOVs y OCOVs fueron medidas utilizando cartuchos adsorbentes instalados en cuerpos difusivos (Radiello RAD165 + RAD1201 y RAD145 + RAD1202, respectivamente).



Location	Name	Lat.	Lon.	OVOCs	HVOCs	NO_2	O_3	AQ. station
1	Guardizela	41.3809	-8.3663	2	2	2	2	
2	Guiães	41.1976	-7.6744	2	2	2	2	
3	Outeiro Seco	41.7565	-7.4477	1	1	2	2	
4	Santa Combinha	41.5796	-6.8902	2	2	2	2	Santa Combinha (RF)
5	Segovia	40.9903	-4.1205	1	1	2	2	
6	Cuéllar	41.4088	-4.3176	2	2	2	2	
7	Almenara de Adaja	41.2140	-4.6799	1	1	2	2	
8	Tordesillas	41.5183	-5.0196	2	2	2	2	
9	Montamarta	41.6165	-5.7961	2	2	2	2	
10	Peñausende	41.2386	-5.8969	2	2	2	2	Peñausende (EMEP)
11	Machacón	40.9142	-5.5092	1	1	2	2	
12	Ávila	40.6637	-4.7003	2	2	2	2	Ávila 2 (SF)
13	Sepúlveda	41.3067	-3.7293	2	2	2	2	
14	Bocos de Duero	41.6227	-4.0674	1	1	2	2	
15	Valladolid	41.6855	-4.7429	2	2	2	2	Energy Works-VA2 (SUI)
16	Villalpando	41.8847	-5.4064	2	2	2	2	
17	Herrín de Campos	42.1237	-4.9577	1	1	2	2	
18	Villamuriel de Cerrato	41.9530	-4.5104	2	2	2	2	

Figura III 1. Localización de los dosímetros y cantidad de unidades de los compuestos medidos. Las estrellas representan aquellas localizaciones donde coinciden dosímetros y estaciones de vigilancia de CA.

Se utilizaron un total de 132 dosímetros (30 de OCOVS, 30 de HCOVS, 36 de NO₂ y 36 de O₃), repartidos en 18 localizaciones desde Oporto y desde Madrid al área de influencia alrededor de Valladolid. En muchos casos, se replicaron dosímetros para evaluar la reproducibilidad del método. Para comparar las medidas obtenidas mediante dosímetros con las obtenidas mediante analizadores de referencia, más precisas y exactas, cuatro de los puntos de medida se hicieron coincidir con localizaciones de estaciones de vigilancia de CA (ver Figura III 1). A posteriori, se calibraron, mediante regresión lineal, las mediciones de los niveles de NO₂ y O₃ de los dosímetros con las mediciones obtenidas en las estaciones.

La limitación más significativa del método empleado en este estudio para medida de niveles de COVS relevantes en la formación de O₃ es que no se puede determinar el isopreno correctamente ya que es un compuesto demasiado volátil para ser adsorbido por los dosímetros. La emisión de dicho compuesto en gran variedad de especies vegetales es muy característica.

En cuanto a las limitaciones propias de la metodología de muestreo sería: primero, el carácter pasivo de las muestras permite realizar una zonificación de los contaminantes, pero no tiene la resolución temporal necesaria para determinar procesos concretos y puntuales de contaminación ya que el tiempo de exposición es de 5 a 15 días; segundo, el muestreo pasivo por difusión se puede ver afectado por elevadas velocidades del viento y por elevadas humedades continuadas en el tiempo.

Por último, en cuanto a la metodología analítica, existen dos limitaciones. La primera, es que se determinan gran cantidad de COVs pero no todos ellos se calibran con su standard, sino con un isómero o semejante, bien por falta del standard o por falta de existencia en botellas de calibración; la segunda es que los factores de difusión Q (que tienen en cuenta tanto la difusión, como otros parámetros) no están determinados para todas las especies ni para todos los rangos de tiempos de exposición (7 o 14 días). En caso de no estar determinado experimentalmente, se ha utilizado el factor Q del compuesto estructuralmente más similar de los que sí tenían valor de Q experimental. En el caso de las cetonas, para las cuales no hay ningún valor de Q de referencia, se ha optado por realizar un promedio entre los aldehídos semejantes (por ejemplo, para la 2-pentanona se ha promediado entre el valor del isopentanal y el del pentanal).

III.2.2. Mediciones de estaciones y satélite

Además, para apoyar la interpretación de los datos obtenidos en el muestreo mediante dosímetros pasivos, se han utilizado los datos disponibles de todas las estaciones de CA⁷ de la región (AIRBASE, 2021), incluyendo Portugal con al menos 60% de disponibilidad durante los días de muestreo, así como datos de concentración de NO₂ en columna troposférica medidos por satélite. Para ello, como en secciones anteriores se han utilizado las observaciones del Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA).

⁷ Los datos se han obtenido de la base de datos pública de calidad del aire AIRBASE de la agencia europea de Medioambiente (EEA). <https://www.eea.europa.eu/themes/air/links/data-sources/airbase-public-air-quality-database>

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1. Análisis de COVs

Mediante los 60 dosímetros de COVs, se midieron las concentraciones de 115 COVs. De ellos 41 son HCOVs, y de estos, 39 se encontraron en concentraciones superiores a los respectivos límites de detección al menos en una muestra. Igualmente se midieron los niveles de 74 OCOVs de los que solamente 13 se encontraron en concentraciones detectables en al menos uno de los 18 emplazamientos de muestreo. En total se pudieron evaluar las concentraciones de 52 COVs (39 HCOVs y 13 OCOVs) en concentraciones superiores al límite de detección en la mayoría de las muestras. En el análisis que sigue se dispone de datos de los 18 emplazamientos.

La Tabla III 1 resume los resultados de las concentraciones medias superiores obtenidas (los 31 COVs con mayor concentración) y la Tabla III 2 las concentraciones medias para cada sector distinguido y COV analizado.

Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs es de 70-98 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los 4 emplazamientos de Portugal y 14-48 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los 14 de CyL, siendo Guardizela-Oporto, y Montamarta las localizaciones con mayores concentraciones, en ambos sectores, respectivamente, y Herrín la de menor concentración. Sin tener en cuenta las concentraciones de estireno y m,p-xileno (ver discusión posterior) los rangos de concentraciones se reducen muchísimo, con 12-33 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los emplazamientos de Portugal, y 7-15 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los de CyL, y 33 (Guardizela-Oporto) y 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Boco), como valores máximo y mínimo. En estudios realizados en el mes de julio en el Valle del Guadalquivir y Castelló-Interior la suma de COVs alcanzó 156, 52 y 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente; mucho mayores, en los dos primeros casos, que los 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ promedio en los 18 emplazamientos de la campaña de CyL+Portugal, y los 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ para los 14 españoles, sin tener en cuenta estireno y m,p-xileno (Figura III 2). Por tanto, cabe estimar los niveles de COVs como relativamente bajos.

Excluyendo los dos hidrocarburos citados, en promedio, el 67% de los COVs tienen origen antropogénico, mientras que solo el 13% son de origen biogénico. El resto (20%) puede tener ambos orígenes, especialmente los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provenientes de la oxidación de COVs muy diferentes. Estas proporciones son similares a las obtenidas en Barcelona y Castellón (60, 11, 29% y 71, 17 y 12%, respectivamente) pero bastante diferentes de las del Guadalquivir (83, 8 y 9%).

La Tabla III 1 muestra que el estireno (C_8H_8) y m,p-Xileno son los COVs con una concentración dominante, sin embargo creemos que ello se debe a un problema de concentración de las muestras, dato que el rango de concentración del primero suele estar por $<1 \mu\text{g m}^{-3}$, y en lugares muy contaminados cercanos a focos de emisión se han descrito hasta 22 $\mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2000). En nuestro estudio se registran valores muy elevados en algún entorno rural poco contaminado y muestra afección por equipos de muestreo (mucho más alto en las 4 localizaciones portuguesas, independientemente del tipo de emplazamiento). Lo mismo ocurre con m,p-xileno, el cual presenta además sin correlacionar con otros BTEX. Pensamos que estas concentraciones pueden deberse a contaminación durante el muestreo, quizás por haberse manipulado los absorbentes dentro de vehículos (con potencialmente elevados COVs derivados de polímeros del plástico. Por ello estos dos COVs se descartan en el análisis. Su contribución suele ser baja en concentraciones ambientales.

Tabla III 1. COVs con una concentración promedio superior a $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$, ordenados por la concentración media y comparados con resultados de campañas realizadas en el mes de julio en la Cuenca norte de Barcelona (BCN), Guadalquivir (GUA) y Castellón (CS). También se indican la fórmula molecular, el grupo funcional y el posible origen (A antrópico, B biogénico, A/B ambos).

Compuesto	Fórmula molecular	Campaña CyL		BCN	GUA	CS	Grupo func.	Origen
		Pt+CyL	CyL					
Estireno	C ₈ H ₈	25.01	15.49	0.51	0.25	0.71	Aromático	A
m,p-Xileno	C ₈ H ₁₀	5.21	5.05	1.12	1.76	0.37	Aromático	A
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	1.61	1.63	2.11	18.33	1.40	Aromático	A
Tolueno	C ₇ H ₈	1.24	0.69	5.36	10.42	2.84	Alcano	A
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	1.02	0.98	0.82	9.32	0.79	Alcano	A
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	0.69	0.56	1.10	2.31	0.48	Aromático	A
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	0.66	0.50	1.30	3.03	0.52	Aromático	A
Hexametildiclotrisiloxano	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si	0.60	0.52	0.49	2.22	0.64	Siloxano	A
Acetona	C ₃ H ₆ O	0.58	0.55	1.18	1.22	0.40	Cetona	A/B
Acetofenona	C ₈ H ₈ O	0.54	0.50	0.24	0.28	0.05	Cetona	A/B
a-pineno	C ₁₀ H ₁₆	0.48	0.44	1.47	2.54	0.15	Terpenoide	B
Camfeno	C ₁₀ H ₁₆	0.46	0.41	1.32	3.47	1.12	Terpenoide	B
4-Etiltolueno	C ₉ H ₁₂	0.39	0.23	0.24	1.47	0.12	Aromático	A
2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0.34	0.29	0.10	0.10	2.31	Alcano	A
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	0.34	0.24	1.61	13.15	0.92	Alqueno	A
Butanal	C ₄ H ₈ O	0.31	0.30	1.33	1.68	0.19	Aldehído	A/B
Trimetilbenceno isom_1	C ₉ H ₁₂	0.28	0.22	0.18	0.87	0.18	Aromático	A
Formaldehído	CH ₂ O	0.27	0.25	0.88	0.83	0.24	Aldehído	A/B
Nonano	C ₉ H ₂₀	0.25	0.23	0.29	2.94	0.24	Alcano	A
m-Cimeno	C ₁₀ H ₁₄	0.23	0.20	0.23	0.67	0.39	Terpenoide	B
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	0.21	0.21	0.69	0.76	0.20	Aldehído	A/B
Sabinaketona	C ₉ H ₁₄ O	0.19	0.19	0.13	0.51	0.39	Cetona	B
Propilbenceno	C ₉ H ₁₂	0.19	0.12	1.31	4.78	0.06	Aromático	A
1,3,5-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	0.19	0.16	0.40	1.82	0.11	Aromático	A
1,2,4-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	0.18	0.16	0.04	0.14	0.23	Aromático	A
Decano	C ₁₀ H ₂₂	0.18	0.16	1.03	8.49	0.12	Alcano	A
Butilacetato	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.16	0.13	4.28	4.17	0.29	Éster	A/B
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	0.14	0.14	0.38	2.76	0.09	Alcano	A
Octano	C ₈ H ₁₈	0.13	0.11	0.26	1.49	0.10	Alcano	A
Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	0.13	0.06	2.11	2.20	0.08	Halogenado	A
Trimetilbenceno isom_2	C ₉ H ₁₂	0.12	0.11	0.09	0.42	0.05	Aromático	A
Limoneno	C ₁₀ H ₁₆	0.12	0.10	0.00	0.22	0.11	Terpenoide	B
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	0.11	0.12	0.79	0.83	0.10	Aldehído	A/B
Valerolactona	C ₅ H ₈ O ₂	0.11	0.10	0.31	0.91	0.08	Cetona	B
Indano	C ₉ H ₁₀	0.11	0.07	0.06	0.24	0.03	Aromático	A
o-Tolualdehído	C ₈ H ₈ O	0.10	0.11	0.03	0.00	0.09	Aldehído	A/B
β-Pineno	C ₁₀ H ₁₆	0.10	0.08	0.10	0.27	0.55	Terpenoide	B
Propanal	C ₃ H ₆ O	0.10	0.10	0.03	0.09	0.08	Aldehído	A/B
Benceno	C ₆ H ₆	0.09	0.06	0.93	3.16	0.10	Aromático	A
Benzaldehído	C ₇ H ₆ O	0.09	0.09	0.03	0.09	0.08	Aldehído	A/B
Ácido pinónico	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	0.09	0.09	0.29	0.07	0.09	Ác. Carboxílico	A/B

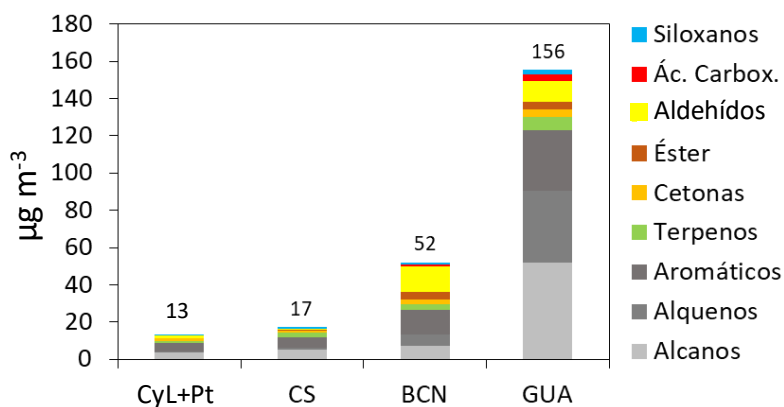


Figura III 2. Concentraciones de COVs totales y por grupos en las campañas de CyL (julio 2020), Castellón (CS, julio 2020), norte de Barcelona (BCN, julio 2019) y Valle del Guadalquivir (GUA, julio 2019). En el caso de CyL+Pt sin tener en cuenta estireno y m,p xileno.

Excluyendo estireno y m,p-xileno, la Tabla III 1 muestra que los diez COVs con mayor concentración son dodecano, tolueno, tetradecano, o-xileno, etilbenceno, hexametildiclotrisiloxano, acetona, acetofenona, a-pineno y camfeno, es decir 2 alcanos, 3 aromáticos, 1 siloxano, 2 cetonas y 2 terpenoides. La Figura III 3 resume los resultados de las mediciones de COVs según grupo de COV en cuanto a su contribución relativa al conjunto de COVs.

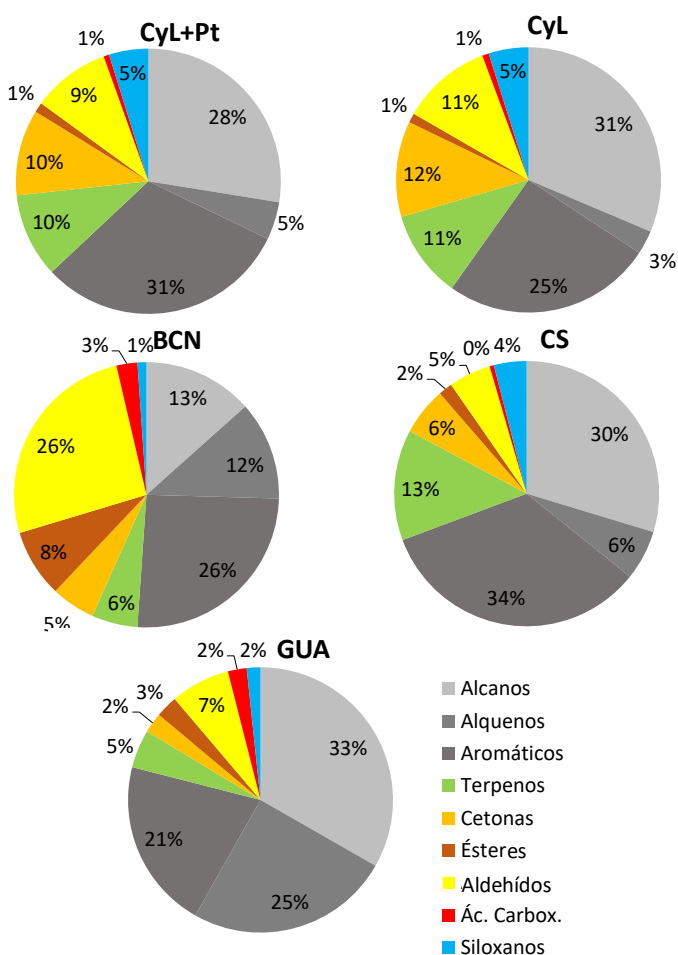


Figura III 3. Contribuciones relativas medias de grupos de COVs a las concentraciones totales obtenidas en las campañas de CyL (julio 2020), Castellón (CS, julio 2020), norte de Barcelona (BCN, julio 2019) y Valle del Guadalquivir (GUA, julio 2019). En el caso de CyL+Pt sin tener en cuenta estireno y m,p xileno.

El 64% de los COVs están constituidos por hidrocarburos antropogénicos (31% aromáticos, 28% alcanos y 5% alquenos en CyL+Pt; y 25, 31 y 3%, respectivamente si consideramos solo los 14 emplazamientos españoles). Seguidos de terpenoides (10 y 11% para los 18 y 14 emplazamientos), cetonas (10 y 12%) y aldehídos (9 y 11%), siloxanos, ésteres y ácidos carboxílicos se detectan con contribuciones de 5, 1, y 1%, respectivamente. Estas proporciones son similares a las obtenidas para la campaña de Castelló-Interior (70% hidrocarburos antrópicos, con dominio de alcanos y aromáticos, 13% terpenos, 17% OCOVs), pero marcadamente diferentes al Guadalquivir (79% hidrocarburos, con contribuciones similares de alcanos, alquenos y aromáticos, 5% terpenos, y un 16% de OCOVs) y Barcelona-Vic (51% hidrocarburos, dominados por los aromáticos, 6% terpenos y 43% OCOVs). Así pues CyL, junto con Castelló-Interior parecen tener una composición de COVs intermedia entre la del Valle del

Guadalquivir, claramente influenciada por las emisiones industriales del polígono industrial de Huelva (sobre todo el complejo petroquímico), con muy elevados niveles de HCOVs (alcanos, alquenos y aromáticos); y la de Barcelona-Vic, caracterizada por una alta concentración de OCOVs, probablemente generados por una atmósfera muy oxidante y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire.

Como muestra la Figura III 4 (izquierda), las concentraciones de hidrocarburos antropogénicos siguen una clara tendencia a decrecer de oeste (Oporto) a este (Sepúlveda). Esta tendencia es exponencial en el caso de alquenos (octeno y hepteno) y aromáticos (dominados por tolueno, o-xileno, etilbenceno, 4-etiltolueno, trimetilbenceno y propilbenceno, con valores altos en el emplazamiento más próximo a Oporto y descenso muy marcado hasta el borde de Portugal, y de allí niveles constantemente bajos hasta Sepúlveda) o lineal en el caso de alcanos (con descenso progresivo desde Oporto a Sepúlveda). En dirección N-S no se observan tendencias en los hidrocarburos antrópicos (Figura III 4 y III 5).

Los terpenoides (de origen natural biogénico y dominados por α -pineno, camfeno, m-cimeno, limoneno y β -pineno) presentan también una tendencia lineal decreciente de Oporto a Sepúlveda con picos en emplazamientos con grandes zonas boscosas, como también ocurre en el transecto N-S (Figura III 4 y III 5). Las cetonas (dominadas por acetona, acetofenona, sabinketona y valerolactona, las dos primeras antropogénicas y las dos restantes biogénicas) disminuyen de Oporto a Sepúlveda, e incrementan del norte hacia Ávila y Machacón (hacia Madrid); como es el caso también de los aldehídos (dominados por butanal, formaldehído, acetaldehído y hexanal) (Figura III 5 y III 6). Finalmente, el éster (butilacetato) y los siloxanos identificados presentan una tendencia muy similar a la descrita para aromáticos y alquenos.

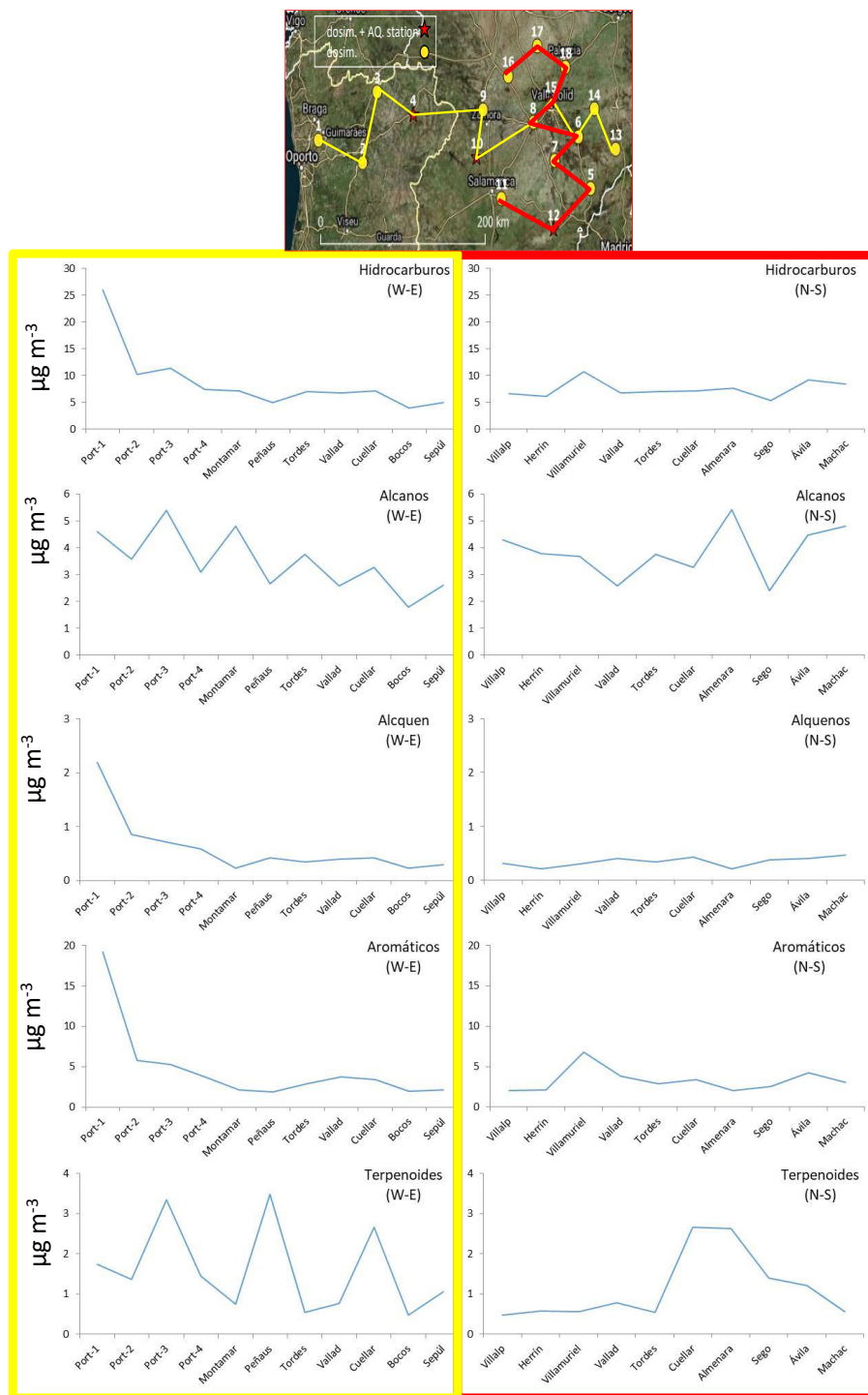


Figura III 4. Perfil W-E (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de HCOVs.

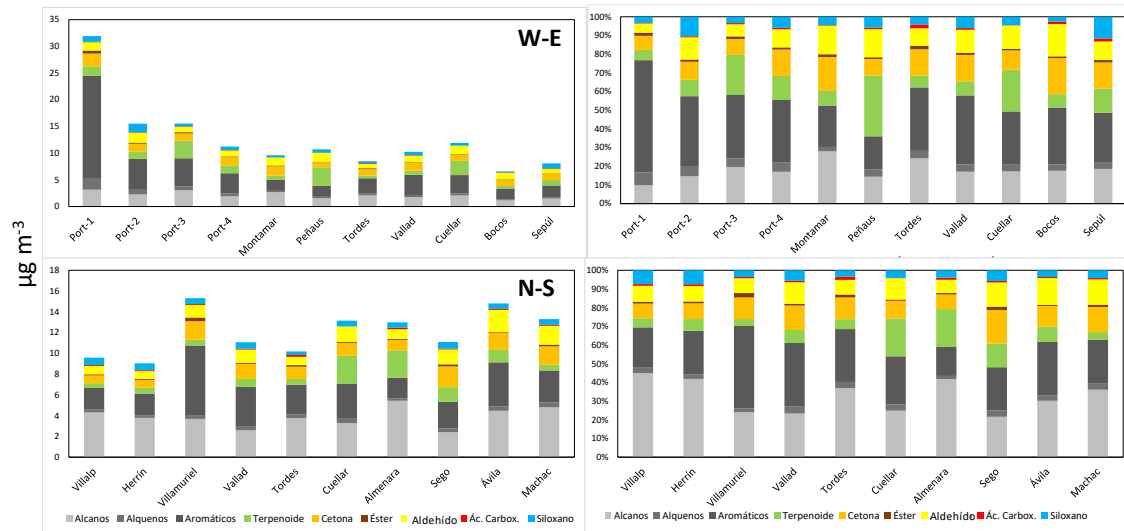


Figura III 5. Concentraciones de los grupos de COVs ($\mu\text{g m}^{-3}$ y %) para la campaña de Castilla y León (julio 2020) para el transecto W-E (superior) y el N-S (inferior) para cada emplazamiento de medida.

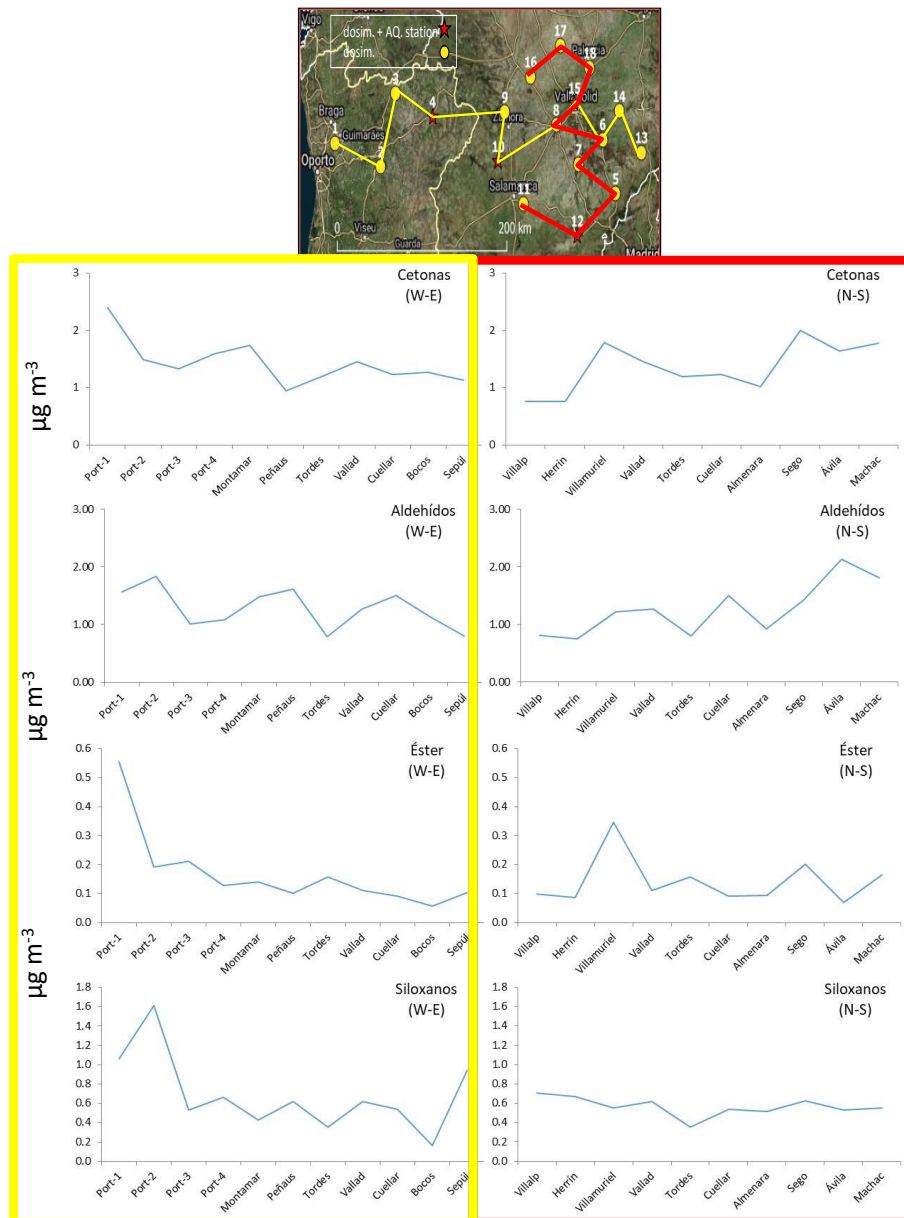


Figura III 6. Perfil W-E (izquierda) y N-S (derecha) de concentraciones de familias de COVs.

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

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

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

La Tabla III 2 resume otra vez los COVs detectados en el presente estudio pero esta vez con la concentración media, excluyendo estireno y m,p-xileno, los valores de reactividad máxima (MIR) y el potencial máximo de formación de O₃ (PMFO, en µgO₃ m⁻³) resultante de multiplicar la concentración por el MIR para cada COV. Así mismo las Figura III 7 y Figura III 8 muestran los resultados del cálculo del PMFO sumando los PMFOs de los COVs analizados para CyL, comparados con las campañas similares realizadas en julio de 2019 y 2020 en el norte de Barcelona, Castellón y Guadalquivir. La Tabla III 3 resume el origen de los COVs analizados más relevantes.

Tabla III 2. COVs detectados en la campaña de CyL, concentraciones medias, valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2009) y potenciales máximos de formación de O₃ (PMFO en µgO₃ m⁻³) calculados a partir de los valores MIR y las concentraciones medias de cada COV. A., antrópico; B, biogénico; Conc. Concentración de COV. P-CyL o CyL, indican si para las medias se consideran las estaciones de Portugal y CyL o solamente las de CyL, respectivamente.

COV	Grupo	Origen	Conc. µg		g g ⁻¹ MIR	PMFO µgO ₃ m ⁻³	
			Pt+CyL	CyL		Pt+CyL	CyL
Dodecano	Alcano	A	1.61	1.6	0.50	0.8	0.8
Tetradecano	Alcano	A	1.02	0.9	0.46	0.5	0.5
2,2-Dimetilbutano	Alcano	A	0.34	0.2	1.11	0.4	0.3
Nonano	Alcano	A	0.25	0.2	0.71	0.2	0.2
Decano	Alcano	A	0.18	0.1	0.62	0.1	0.1
Undecano	Alcano	A	0.14	0.1	0.62	0.1	0.1
Octano	Alcano	A	0.13	0.1	0.82	0.1	0.1
Heptano	Alcano	A	0.03	0.0	0.99	0.0	0.0
Hexano	Alcano	A	0.02	0.0	1.23	0.0	0.0
1-Hepteno	Alqueno	A	0.04	0.0	4.25	0.2	0.1
1-Octeno	Alqueno	A	0.34	0.2	3.12	1.1	0.8
Tolueno	Aromático	A	1.24	0.6	3.88	4.8	2.7
o-Xileno	Aromático	A	0.69	0.5	7.44	5.1	4.2
Etilbenceno	Aromático	A	0.66	0.5	2.93	1.9	1.5
4-Etiltolueno	Aromático	A	0.39	0.2	4.32	1.7	1.0
Trimetilbenceno isomero 1	Aromático	A	0.28	0.2	11.6	3.2	2.6
Propilbenceno	Aromático	A	0.19	0.1	1.95	0.4	0.2
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.19	0.1	11.4	2.1	1.8
1,2,4-Trimetilbenceno	Aromático	A	0.18	0.1	8.64	1.6	1.4
Trimetilbenceno isomero 2	Aromático	A	0.12	0.1	11.6	1.4	1.3
Indano	Aromático	A	0.11	0.0	3.20	0.3	0.2
Benceno	Aromático	A	0.09	0.0	0.69	0.1	0.0
m-Propiltolueno	Aromático	A	0.04	0.0	6.92	0.3	0.2
Tetracloretileno	Halogenad	A	0.13	0.0	0.04	0.0	0.0
a-pineno	Terpenoid	B	0.48	0.4	4.38	2.1	1.9
Camfeno	Terpenoid	B	0.46	0.4	4.51	2.1	1.9

m-Cimeno	Terpenoid	B	0.23	0.2	6.92	1.6	1.4
Limoneno	Terpenoid	B	0.12	0.1	4.40	0.5	0.4
β -Pineno	Terpenoid	B	0.10	0.0	3.38	0.3	0.3
Acetona	Cetona	A/B	0.58	0.5	0.35	0.2	0.2
Acetofenona	Cetona	A/B	0.54	0.5	N.A.	--	--
Sabinaketona	Cetona	B	0.19	0.1	4.48	0.9	0.8
Valerolactona	Cetona	B	0.11	0.1	N.A.	--	--
Butilacetato	Éster	A/B	0.16	0.1	0.58	0.1	0.1
Butanal	Aldehído	A/B	0.31	0.3	5.75	1.8	1.7
Formaldehído	Aldehído	A/B	0.27	0.2	9.24	2.5	2.3
Acetaldehído	Aldehído	A/B	0.21	0.2	6.34	1.3	1.4
Hexanal	Aldehído	A/B	0.11	0.1	4.18	0.5	0.5
o-Tolualdehído	Aldehído	A/B	0.10	0.1	-0.59	-0.1	-0.1
Propanal	Aldehído	A/B	0.10	0.1	6.83	0.7	0.7
Benzaldehído	Aldehído	A/B	0.09	0.0	-0.67	-0.1	-0.1
Acroleína	Aldehído	A/B	0.09	0.0	7.24	0.7	0.7
Otros COVs no analizados	MIR			MIR			
Buteno	9,42	Ácido acético	0.66				
Penteno	6.97	2-metil-3-buten-	4.73				
Isopreno	10.28	Metano	0.014				
Propionaldehído (<LD)	6.83	Etane	0.26				
Metanol	0,65	Propano	0.46				
Etanol	4.45	Butano	1.08				
Eteno	8.76	Pentano	1.23				
Propeno	11,37	Etino	0.93				
Ácido fórmico	0.062						

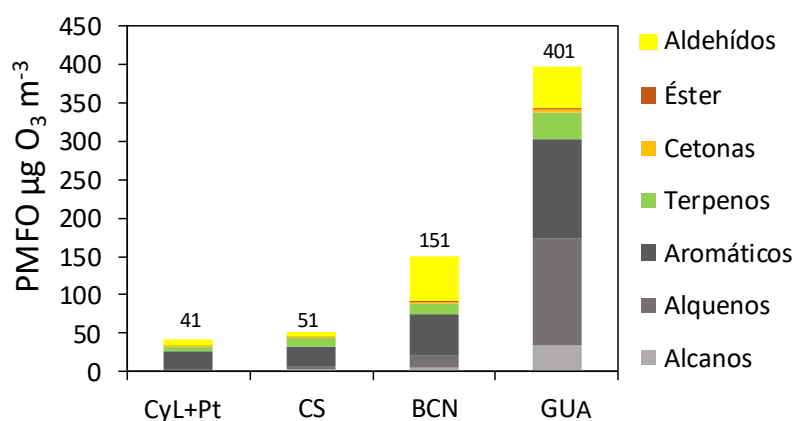


Figura III 7. Potencial máximo de formación de O₃ (PMFO en µgO₃ m⁻³) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2009) y las concentraciones medias de cada COV; para las campañas de CyL, Castellón, Barcelona y Guadalquivir realizadas en julio de 2020, 2020, 2019 y 2019.

La Figura III 7 muestra que el PMFO total obtenido para CyL es de 41 µg m⁻³ O₃ (con valores mínimo y máximo de 23 y 117 µg m⁻³ O₃ en Herrín y Oporto), algo inferior al obtenido para Castellón-Interior (51 µg m⁻³ O₃), y muy inferior a los del Barcelona-Vic y Guadalquivir (150 y 401 µg m⁻³ O₃, respectivamente) (ver comparación final). Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O₃, dado que el PMFO refleja el O₃ máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O₃ que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el Guadalquivir, con mayor PMFO que en Barcelona-Vic, la advección atlántica de masas de aire con bajo O₃, y una orografía y meteorología menos complejas que en la cuenca Barcelona-Vic, contribuyen a reducir el problema de acumulación de O₃. En cambio, en Barcelona-Vic, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y

los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO_x, contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Lo que nos indican los resultados del cálculo del PMFO total es que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O₃, como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O₃ con los COVs locales/regionales es mucho más baja que en las regiones indicadas.

Como muestran la Tabla III 2 y Figura III 8, el 63% del PMFO es atribuible a hidrocarburos antrópicos (alcanos, alquenos y aromáticos, pero dominados por los aromáticos con 55%), el 16% hidrocarburos biogénicos (terpenos), y el 21% OCOVs (18% aldehídos y 3% cetonas) si se incluyen todos los emplazamientos de muestreo. Si consideramos solamente los emplazamientos españoles, los resultados son muy similares, con una ligeramente mayor contribución al PMFO de los OCOVs y terpenos (24 y 18%, respectivamente) y menor de los hidrocarburos antrópicos (58%). Estas ligeras diferencias deben atribuirse a los mayores niveles de hidrocarburos antrópicos emitidos en la región de Oporto, y a los mayores niveles de aldehídos y cetonas derivados del transporte de masas desde la cuenca de Madrid y de más al sur de Oporto.

Estas contribuciones al PMFO de CyL para julio 2020 (63% hidrocarburos, 16% terpenos, 3% cetonas y 18% aldehídos) son similares a las obtenidas para periodos de julio 2019 y 2020 en Castelló-Interior (64% hidrocarburos, 21% terpenos, 4% cetonas y 11% aldehídos) pero marcadamente diferentes a las del Guadalquivir, con mayor peso de hidrocarburos (75% hidrocarburos, 8% terpenos, 1% cetonas y 14% aldehídos) y Barcelona-Vic, con mayor peso de aldehídos (49% hidrocarburos, 9% terpenos, 2% cetonas, 2% éster y 38% aldehídos).

Destacan por su mayor contribución a PMFO, o-xileno, tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno (aromáticos), camfeno y α-pineno (terpenoides) y formaldehído, con PMFO de entre 5.1 y 2.0 μg m⁻³ O₃ cada uno. Además, también destacan octeno (alqueno), trimetilbenceno isómero 2, 1,2,4-trimetilbenceno, 4-etiltolueno y etilbenceno (aromáticos), m-Cimeno (terpenoide), y acetaldehído y butanal (aldehídos), con PMFO de entre 2.0 y 1.0 μg m⁻³ O₃.

Como se ha descrito para las concentraciones de COVs, también para el PMFO se evidencia un mayor dominio de los hidrocarburos aromáticos en los emplazamientos portugueses, un mayor aporte de terpenos en zonas concretas boscosas, como Almenara y Peñausende, y un incremento de la contribución de PMFO de aldehídos hacia Ávila en dirección N-S (Figura III 9).

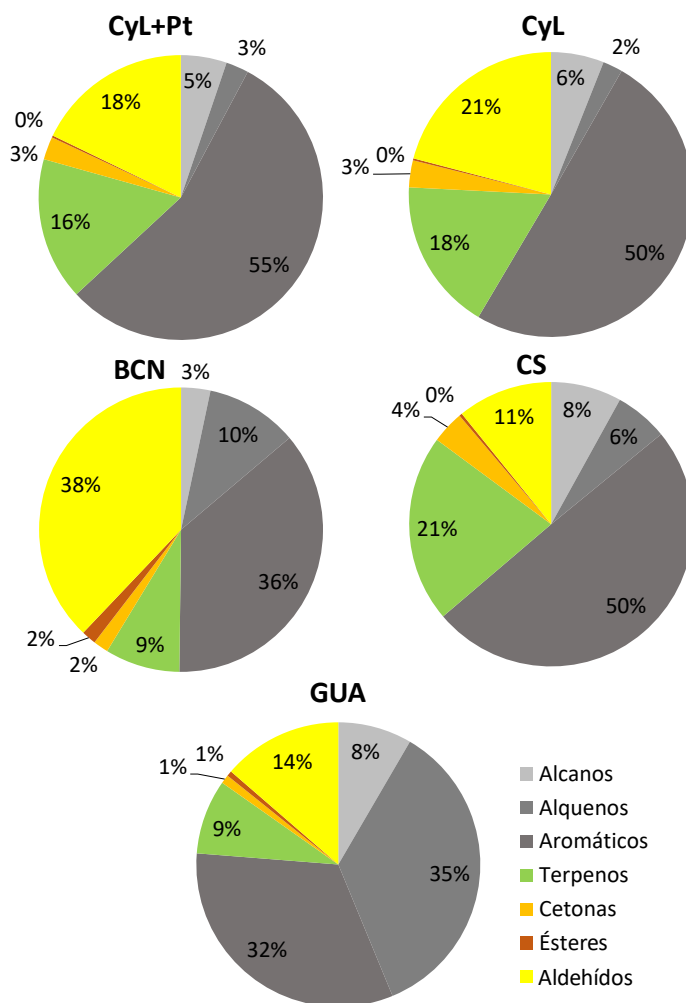


Figura III 8. Contribución relativa de los grupos de COVs al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO en µgO₃ m⁻³) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2009) y las concentraciones medias de cada COV; para las campañas de CyL, Castellón, Barcelona y Guadaluquivir realizadas en julio de 2020, 2020, 2019 y 2019.

Tabla III 3. Posibles fuentes de emisión de COVs analizados en el presente estudio.

Grupo de COVs	COV	Posible origen	Referencia
ALCANOS	C14	Fuel parafinado	Barbella et al., 1989.
	C9	Destilación/refino de petróleo	TCEQ, 2016
	C6	Petróleo	DAWE, 2020
	C12	Fracción parafinada de petróleos	Howard, 1997
	C11	Materiales de construcción, suelos de poliuretano, ambientadores	Finlayson-Pitts et al., 1999
	C8	Aditivo en gasolinas	Stolark, 2016
	C10	Refino de petróleo	NCBI 2020 ^a
ALQUENOS	C7	Productos de gasolina y petróleo, fracción parafinada del petróleo y gas natural	NCBI, 2020b
	C8	Disolventes y productos de suspensión en industria petroquímica reemplazando hexano	Rand, 2010
AROMATICOS	Propiltoluenos	Fabricación de polietileno, plastificantes y surfactantes, emisiones vehículos	NCBI, 2020c
	Propiltoluenos	Destilación de carbones y procesos petroquímicos	EWG's, 2019

	Etiltolueno	Materiales de construcción, vapores de gasolina, pinturas, humo de tabaco, vegetación y polímeros	Graedel et al., 2012
	Trimetilbencenos	Refino de petróleo, emisiones vehículos, humo de tabaco, procesos de combustión (tratamiento de residuos, centrales térmicas de carbón, emisiones industriales)	Sayers, 2014
	Indano	GLP, petroquímica	Griesbaum, 2002
	Propilbenceno	Destilados de petróleo y disolventes comerciales, alquilación del benceno, petróleo y carbón, emisiones de gasolina y diésel, emisiones de vertederos de residuos	Howard, 1997
	BTEX	Emisiones vehículos	Ueda et al., 2011
	Benzonitrilo	Cauchos, disolventes, baños de níquel, aditivo en combustibles aeronaves, aditivo para secar fibras acrílicas y eliminar tetracloruro de titanio oxitricloruro de vanadio del tetracloruro de silicio	Bishop et al., 2014
	Dimetil-estireno	Emisiones industriales de la fabricación o uso de estireno y derivados, emisiones vehículos, humo de tabaco y otras fuentes de combustión e incineración de polímeros de estireno	WHO, 2000
CICLOALCANOS	Metilciclohexanos	Petróleos craqueados	NCBI, 2020d
SILOXANOS	Metilcoiclotetrasiloxanos	Degradación térmica de siliconas, cosméticos y productos de uso personal en ambientes interiores	Dpt. of Health Australia, 2018
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	Propanoico	Emisiones vehículos, producción petroquímica de ácidos butírico y propanoico	Friedman et al., 2017
	Pirúvico	Oxidación del isopreno	Andreae et al., 1987
CETONAS	Hexanona	Pulpas de madera, gasificación de carbón, fraking, extracción y manipulación de petróleo (fuentes naturales desconocidas)	ATSDR, 1992
	2-butanona	Adhesivo y baños de materiales, emisiones vehículos, quema de polietileno y degradación petroquímica de hidrocarburos	ATSDR, 2019
	Benzoquinona	Combustión de combustibles fósiles y oxidación de HAP precursores	Wnorowski, 2017
	2,3, pentadion	Fragancias naturales y sintética, aditivos-sabores, producto de oxidación	Szabó, 2011
	Nopinona	Producto de oxidación del β -pineno	Alwedian, 2017 Hellén et al., 2018
	Acetona	Vegetación, erupciones volcánicas, incendios forestales, insectos y microbios, también producida de forma endógena y expirados en el aliento humano, fotoquímicamente a partir de materia orgánica disuelta en agua de mar), emisiones vehículos, fabricación de productos químicos, humo de tabaco, quema de madera y pulpa, residuos y combustión de polietileno, producción de petróleo, ciertos vertederos y uso de disolventes.	ATSDR, 1994
	Sabinaketona	Oxidación de sabineno un terpenoide biogénico emitido por vegetación	Almatarneh et al., 2018
	Valerolactona	Aditivos del biofuel derivados de biomasa lignocelulósica	Yang et al., 2017
	Methacroleína	Emitida por vegetación, oxidación isopreno	Zhou et al., 2009
ALDEHÍDOS-CETONAS	Endolim	Ozonólisis del limoneno	Calogiroi et al., 1997
ALDEHÍDO	Formaldehído	Principalmente de la oxidación de isopreno en verano y de hidrocarburos antrópicos en invierno, en parte fuentes primarias urbanas	Leucken et al., 2012
	Acetaldehído	Similar formaldehído, Oxidación de gran variedad de COVs antrópicos y biogénicos	Millet et al., 2010

	Butanal	Fabricación de plastificantes, caucho, disolventes y polímeros, quema de biomasa, emisiones vehículos	NCBI, 2020e
	Pivaldehído-neopentanal-trimetilacetaldeído	Derivado de oxidación de COVs antropogénicos y biogénicos y en menor proporción primario de fuentes antropogénicas y biogénicas	Le Crâne et al., 2004
	Octanal	Combustión, evaporación y oxidación de productos de limpieza, embalajes y suelos de plástico. Incrementa emisión con incremento de O ₃	Koppmann 2008
	Hexanal	Natural, vegetación, frutas, aditivos a maderas, fabricación plastificantes, caucho, tintes, resinas y cosmética	NCBI, 2020f
	Glicolaldehído Gloxal	Oxidación de isopreno	Zhou et al., 2009
TERPENOIDES	Limoneno	Vegetación, aceites, frutas, solvente, productos limpieza, cosmética	NCBI 2020g Wolkoff et al., 2013
	o-cimeno	Vegetación, aceites, aditivo para sabores en alimentos	NCBI, 2020h
	pinene, canfeno	Vegetación, aceites, productos limpieza, cosmética aditivos alimentos	NCBI, 2020i

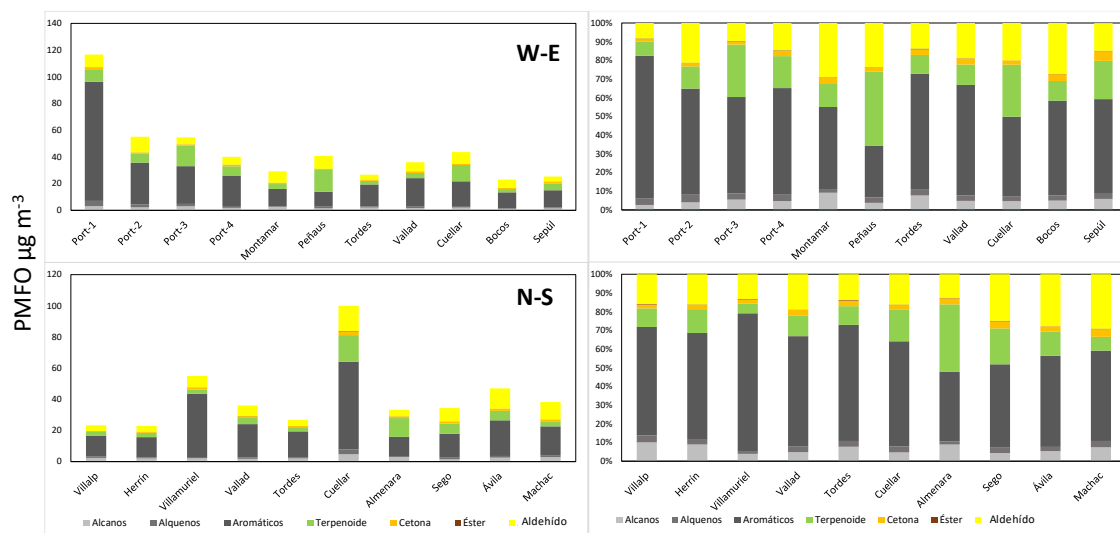


Figura III 9. Contribución relativa de los grupos de COVs al potencial máximo de formación de O₃ (PMFO en $\mu\text{gO}_3 \text{ m}^{-3}$ y %) total calculado a partir de los valores de reactividad máxima incremental (MIR, en g O₃ potencialmente formado por g COV en condiciones de formación de O₃ sensitivas a los COVs) según Carter (2009) y las concentraciones medias de cada COV; para la campaña de Castilla y León (julio 2020) para el transecto W-E (superior) y el N-S (inferior) en cada emplazamiento de medida.

III.3.2. Análisis de O₃ y NO₂

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones de NO₂ y O₃ realizadas con dosímetros pasivos durante el periodo de muestreo. En todas las localizaciones se instalaron dosímetros por duplicado. Por un lado, la Tabla III 4, muestra la numeración, código, tiempo de exposición y las medidas obtenidas por los dosímetros, así como el error relativo, calculado a partir de las medidas duplicadas, indicador de la reproducibilidad del método de medida. Los resultados son parecidos entre dosímetros NO₂ y O₃, y en general satisfactorios, donde las medias de los errores relativos fluctúan en el rango $\pm 8\text{-}10\%$. Sin embargo, para interpretar los

resultados, hay que tener en cuenta que en algunas localizaciones el error relativo entre medidas es mayor al $\pm 20\%$.

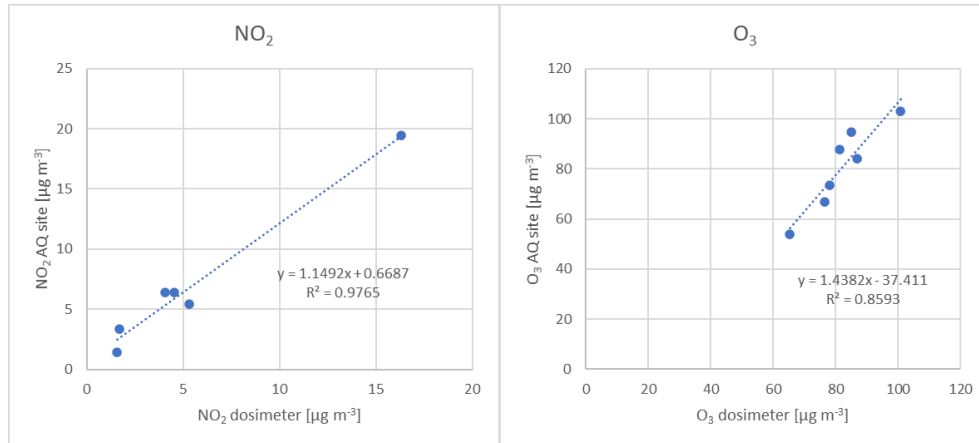
Tabla III 4. Resultados de las mediciones de NO₂ y O₃ realizadas con los dosímetros. Para cada localización, se muestra, el código numérico, nombre, los instantes de puesta y retirada, el tiempo total de exposición, los resultados promedio de las mediciones con el error relativo y los valores corregidos con la metodología expuesta unas líneas más abajo. Las filas sombreadas muestran los dosímetros utilizados para la comparación con las mediciones realizadas en estaciones de CA para la posterior corrección de los datos muestreados mediante rectas de regresión.

localiz. number dosim.	Name	start date	local time	finish date	local time	total time (s)	measured NO ₂ avg. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Error rel. (\pm)	measured O ₃ avg. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Error rel. (\pm)	NO ₂ corrected ($\mu\text{g m}^{-3}$)	O ₃ corrected ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1	Guardizela	15/07/2020	12:45	24/07/2020	15:25	787200	16.3	8%	65.3	9%	19.4	56.5
2	Guiães	15/07/2020	9:27	24/07/2020	9:00	775980	2.0	17%	100.3	4%	3.0	106.9
3	Outeiro Seco	15/07/2020	15:20	24/07/2020	12:25	767100	8.4	7%	66.1	1%	10.3	57.7
4	Santa Combinha	15/07/2020	11:30	24/07/2020	10:30	774000	1.7	8%	85.0	3%	2.6	84.8
5	Segovia	13/07/2020	17:50	23/07/2020	17:31	862860	3.2	2%	84.3	9%	4.4	83.9
6	Cuellar	14/07/2020	17:50	24/07/2020	17:14	861840	5.7	3%	86.7	11%	7.2	87.3
7	Almenara de Adaja	13/07/2020	19:00	23/07/2020	18:35	862500	4.1	3%	70.1	13%	5.4	63.4
8	Tordesillas	13/07/2020	20:15	23/07/2020	19:27	861120	3.2	3%	85.9	13%	4.3	86.1
9	Montamarta	13/07/2020	21:50	23/07/2020	21:05	861300	3.6	22%	61.9	25%	4.7	51.6
10	Peñausende	14/07/2020	8:55	24/07/2020	8:45	863400	1.6	23%	86.9	10%	2.5	87.6
11	Machacón	14/07/2020	10:18	24/07/2020	9:45	862020	16.1	9%	65.4	16%	19.2	56.6
12	Ávila	14/07/2020	11:15	24/07/2020	11:00	863100	5.3	7%	81.2	0%	6.7	79.4
13	Sépúlveda	14/07/2020	14:15	24/07/2020	13:48	862380	2.2	7%	89.3	23%	3.2	91.0
14	Bocos de Duero	14/07/2020	16:58	24/07/2020	16:30	862320	2.0	6%	66.2	12%	3.0	57.8
15	Valladolid	14/07/2020	19:00	24/07/2020	18:04	860640	4.5	4%	76.6	4%	5.9	72.7
16	Villalpando	13/07/2020	21:05	23/07/2020	20:20	861300	1.8	7%	98.0	6%	2.7	103.5
17	Herrín de Campos	13/07/2020	9:45	23/07/2020	17:55	893400	1.7	4%	72.1	8%	2.6	66.3
18	Villamuriel de Cerrato	13/07/2020	10:30	23/07/2020	8:55	858300	4.1	4%	78.2	17%	5.3	75.0

La Figura III 10 muestra las comparaciones entre las mediciones de NO₂ y O₃ obtenidas con los dosímetros y con las estaciones de CA (durante el periodo de muestreo), para obtener las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y poder así corregir los valores obtenidos en todos los dosímetros. De esta manera, se pueden aproximar los valores de concentración mediante dosimetría que se podrían obtener con equipos de referencia (estaciones de CA). Los resultados ya corregidos se muestran en las columnas de la derecha de la Tabla III 4.

Aparte de los datos de las cuatro estaciones de CA propuestas inicialmente para la comparación entre ambos métodos de medición, se han añadido los datos de otras tres estaciones, suficientemente cercanas a los dosímetros, para incrementar el número de puntos de comparación y mejorar el análisis. Concretamente, se han añadido los datos de las tres estaciones sombreadas en la Figura III 10 inferior, cercanas a los dosímetros 1, 2 y 18.

Los resultados de la comparación entre ambos métodos de medición (Figura III 10 superior), muestran resultados satisfactorios, ya que existe una buena correlación con mejores resultados para los dosímetros de NO₂ ($R^2 = 0,98$, con pendiente de regresión de 1,15 y una constante de tan solo 0,7) que para los de O₃ ($R^2 = 0,86$, con pendiente de regresión de 1,4 y constante de -37). Estos resultados son comparables a experiencias anteriores.



AQ station	code AQ station	type AQ station	localiz. number dosim.	NO ₂ (μg m ⁻³) AQ station	O ₃ (μg m ⁻³) AQ station	NO ₂ (μg m ⁻³) dosim.	O ₃ (μg m ⁻³) dosim.
Santa Combinha	PT01100	RF	4	3.3	94.6	1.7	85.0
Peñausende	ES0013r	RFREM	10	1.5	84.0	1.6	86.9
Ávila 2	ES2029a	SF	12	5.4	87.7	5.3	81.2
Energy-Works - va2	ES1597a	SUI	15	6.4	67.0	4.5	76.6
Burgaes - Santo Tirso	PT01052	UF	1	19.4	53.9	16.3	65.3
Douro Norte	PT01048	RF	2		103.1		100.9
Palencia 3	ES1922a	UT	18	6.4	73.4	4.1	78.2

Figura III 10. Superior: Resultado de la comparación entre medidas realizadas con dosímetros replicados y medidas realizadas en estaciones de CA (método de referencia) y rectas de regresión para obtener las ecuaciones de calibración de las medidas obtenidas con los dosímetros. Inferior: Mediciones de O₃ y NO₂ mediante dosímetros y estaciones de CA. Las tres primeras columnas muestran las características básicas de las estaciones utilizadas para la comparación y la cuarta columna muestra el código numérico de localización de los dosímetros correspondientes.

La variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros corregidas mediante las ecuaciones de regresión se muestra en la Figura III 11. Para complementar las medidas obtenidas con dosimetría, se han añadido en la figura los datos de O₃ y NO₂ medidos en las estaciones de CA de la región con un mínimo del 60% de disponibilidad dentro del periodo de muestreo (13/07/2020 al 24/07/2020). Se muestra la misma escala de concentraciones para las medidas realizadas con dosimetría y con estaciones de CA. Además, en la figura superior se han añadido las observaciones de NO₂ troposférico realizadas por satélite TROPOMI en el periodo de muestreo.

Se observa una concordancia generalizada entre las medidas realizadas por dosimetría y las de estaciones de CA, con la excepción del NO₂ medido en la localización “11”, al sureste de Salamanca, cuyo valor de NO₂ medido en dosímetro es significativamente más alto que el medido en la estación suburbana de fondo cercana (6 respecto 19 μg NO₂ m⁻³). La imagen de TROPOMI parece mostrar un incremento de los niveles de NO₂ de una fuente no identificada al sureste de la localización que podría tener influencia en esta diferencia. En nuestra área de interés, las mediciones de TROPOMI, dosímetros y estaciones muestran los mayores niveles de NO₂ alrededor de Oporto (16–35 μg NO₂ m⁻³) y la localización “3”, a medio camino entre Oporto y CyL (10 μg NO₂ m⁻³). El resto de localizaciones muestra valores bajos (2–4 μg NO₂ m⁻³), y ligeramente incrementados (4–8 μg NO₂ m⁻³), en varias localizaciones en la diagonal Salamanca-Valladolid-Palencia y dirección Madrid.

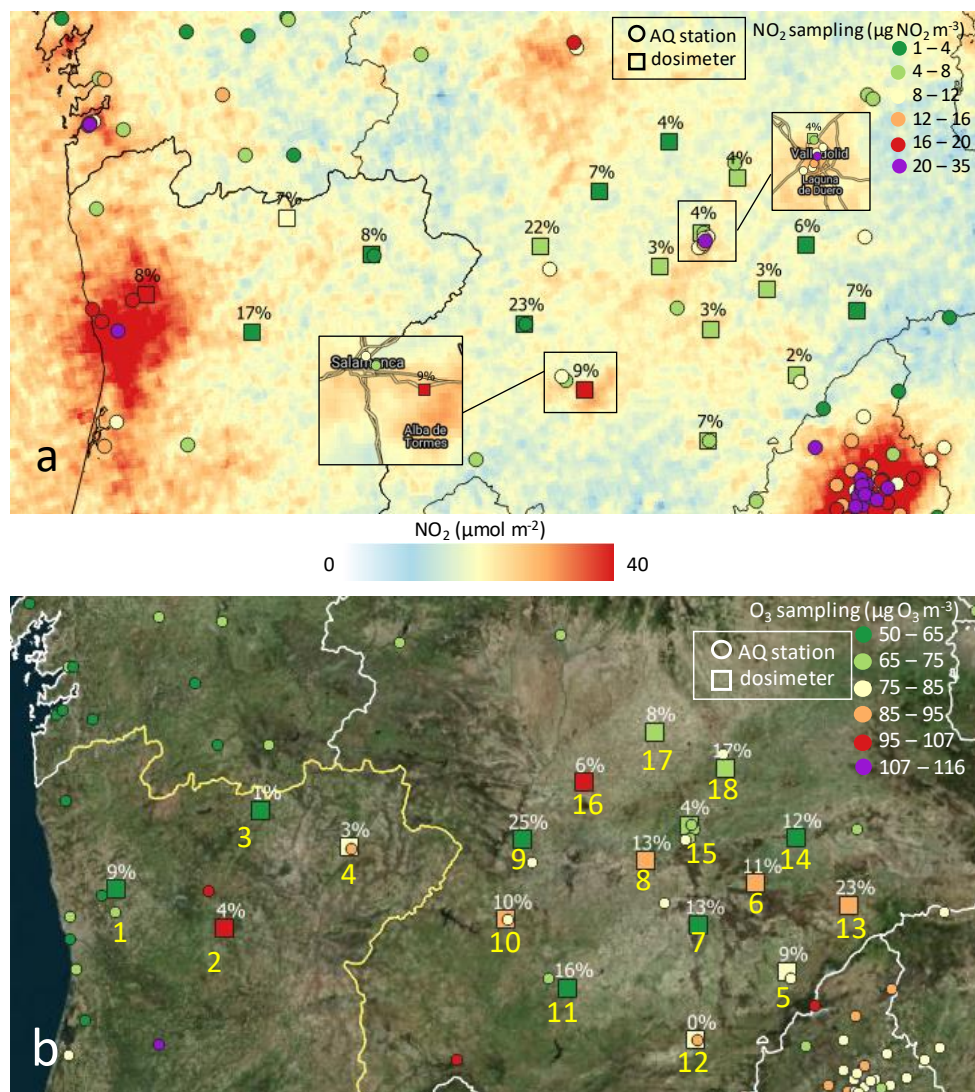


Figura III 11. Variabilidad espacial de las mediciones de dosímetros (símbolos cuadrados con numeración en color amarillo en el mapa inferior, válida para ambos mapas) corregidas de NO₂ (a) y O₃ (b) durante el muestreo (13/07/2020 al 24/07/2020). En la figura superior se han añadido las observaciones de TROPOMI de NO₂ troposférico para complementar la información de NO₂. Los porcentajes mostrados en cada localización corresponden a los errores relativos de cada medida de los dosímetros. En ambas figuras se han añadido los resultados de todas las estaciones de CA de zonas cercanas (círculos) con al menos un 60% de disponibilidad de datos durante el periodo de muestreo.

En cuanto al O₃, se observan valores más altos a unos 100 km al este de la costa portuguesa (hasta 107 μg O₃ m⁻³ en dosímetros localizados en “2” y 100–115 μg O₃ m⁻³ en dos estaciones de CA cercanas, siendo una de ellas Douro Norte, (estación con habituales altas concentraciones de O₃ como se detalla en apartados anteriores). En el área entre Madrid y Valladolid y este de Oporto y Valladolid, varios dosímetros midieron en general niveles más elevados (75–95 μg O₃ m⁻³), excepto la localización “9”, cercana a Zamora (51 μg O₃ m⁻³, aunque con máximo error relativo, 25%) y “3” en Portugal (localización con valores relativamente elevados de NO₂). Sin embargo, en Villalpando (localización “16”), los valores de O₃ fueron los máximos en la comunidad (104 μg O₃ m⁻³), lo que podría indicar una confluencia de O₃ + precursores transportados de Madrid + Valladolid y Portugal.

Cabe resaltar que estos niveles medios de quince días para O₃ no sólo están influenciados por los máximos diurnos sino por los máximos nocturnos registrados en emplazamientos de

montaña, en donde por la noche al registrarse bajos niveles de NO la titración del O₃ no reduce sus niveles y por tanto se mantienen mucho más altos y elevan los niveles promedio medidos.

III.4. CONCLUSIONES DE LA CAMPAÑA

III.4.1. COVs

1. Mediante los 60 dosímetros de COVs, se midieron las concentraciones de 115 COVs. De ellos 41 son HCOVs, y de estos 39 se encontraron en concentraciones superiores a los respectivos límites de detección al menos en una muestra. Igualmente se midieron los niveles de 74 OCOVs de los que solamente 13 se encontraron en concentraciones detectables en al menos uno de los 18 emplazamientos de muestreo. En total se pudieron evaluar las concentraciones de 52 COVs (39 HCOVs y 13 OCOVs) en concentraciones superiores al límite de detección en la mayoría de las muestras. En el análisis que sigue se dispone de datos de los 18 emplazamientos.
2. Considerando todas las localizaciones, el promedio de la concentración total de COVs (excluyendo estireno y m,p-xileno, por problemas en el muestreo) es de 12-33 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los emplazamientos de Portugal, y 7-15 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los de CyL; con 33 (Guardizela-Oporto) y 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Boco), como valores máximo y mínimo.
3. Comparando los niveles totales de COVs medios en CyL (13 $\mu\text{g m}^{-3}$ como media de los 18 emplazamientos de CyL+Portugal, y 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ para los 14 españoles) con los de estudios realizados en el mes de julio en el Valle del Guadalquivir (2019), norte de Barcelona (2019) y Castellón (2020), los niveles de COVs obtenidos en CyL merecen ser calificados como relativamente bajos, dado que en los citados estudios se alcanzaron 156, 52 y 17 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.
4. Los diez COVs con mayor concentración en CyL son dodecano, tolueno, tetradecano, o-xileno, etilbenceno, hexametildisiloxano, acetona, acetofenona, a-pineno y camfeno, es decir 2 alcanos, 3 aromáticos, 1 siloxano, 2 cetonas y un 2 terpenoides.
5. En promedio, el 67% de los COVs tienen origen antropogénico, mientras que solo el 13% son de origen biogénico. El resto (20%) pueden tener ambos orígenes, especialmente los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos provenientes de la oxidación de COVs muy diferentes. Estas proporciones son similares a las obtenidas en Barcelona y Castellón (60, 11, 29% y 71, 17 y 12%, respectivamente) pero bastante diferentes de las del Guadalquivir (83, 8 y 9%).
6. El 64% de los COVs están constituidos por hidrocarburos antropogénicos (31% aromáticos, 28% alcanos y 5% alquenos en CyL y Portugal; 25, 31 y 3%, respectivamente si consideramos solo los 14 emplazamientos españoles). Seguidos de terpenoides (biogénicos, 10 y 11% para los 18 y 14 emplazamientos), cetonas (10 y 12%) y aldehídos (9 y 11%), siloxanos, ésteres y ácidos carboxílicos se detectan con contribuciones de 5, 1, y 1%, respectivamente (26 y 30% OCOVs). Estas proporciones son similares a las obtenidas para la campaña de Castelló-Interior (70% hidrocarburos antrópicos, con dominio de alcanos y aromáticos, 13% terpenos, 17% OCOVs), pero marcadamente diferentes al Guadalquivir (79% hidrocarburos, con contribuciones similares de alcanos, alquenos y

aromáticos, 5% terpenos, y un 16% de OCOVs) y Barcelona-Vic (51% hidrocarburos, dominados por los aromáticos, 6 % terpenos y 43% OCOVs).

7. Así pues CyL, junto con Castellón parecen tener una composición de COVs intermedia entre la del Valle del Guadalquivir, claramente influenciada por las emisiones industriales del polígono industrial de Huelva (sobre todo el complejo petroquímico), con muy elevados niveles de HCOVs (alcanos, alquenos y aromáticos); y la del norte de Barcelona, caracterizada por una alta concentración de OVOs, probablemente generados por una atmósfera muy oxidante y envejecida por recirculaciones verticales de masas de aire.
8. Las concentraciones de hidrocarburos antropogénicos siguen una clara tendencia a decrecer de oeste (Oporto) a este (Sepúlveda). Esta tendencia es exponencial en el caso de alquenos (octeno y hepteno) y aromáticos (dominados por tolueno, o-xileno, etilbenceno, 4-etiltolueno, trimetilbenceno y propilbenceno, con valores altos en el emplazamiento más próximo a Oporto y descenso muy marcado hasta el borde de Portugal, y de allí niveles constantemente bajos hasta Sepúlveda) o lineal en el caso de alcanos (con descenso progresivo desde Oporto a Sepúlveda). En dirección N-S no se observan tendencias en los hidrocarburos antrópicos. El éster (butilacetato) y los siloxanos identificados presentan una tendencia muy similar a la descrita para aromáticos y alquenos.
9. Los terpenoides (de origen natural biogénico y dominados por α -pineno, camfeno, m-cimeno, limoneno y β -pineno) presentan también una tendencia lineal decreciente de Oporto a Sepúlveda con picos en emplazamientos con grandes zonas boscosas, como también ocurre en el transecto N-S.
10. Las cetonas (dominadas por acetona, acetofenona, sabinketona y valerolactona, las dos primeras antropogénicas y los dos restantes biogénicas) disminuyen de Oporto a Sepúlveda, e incrementa del norte hacia Ávila y Machacón (hacia Madrid); como es el caso también de los aldehídos (dominados por butanal, formaldehído, acetaldehído y hexanal).
11. El potencial máximo de formación de O_3 (PMFO) total, obtenido para CyL al multiplicar los valores de reactividad máxima (MIR, Carter, 2009) de cada COV por su concentración, es de $41 \mu g m^{-3} O_3$, es algo inferior al obtenido para Castellón ($51 \mu g m^{-3} O_3$), y muy inferior a los del norte de Barcelona y Guadalquivir (150 y $401 \mu g m^{-3} O_3$, respectivamente).
12. Teniendo en cuenta lo expuesto, el 63% del PMFO en CyL es atribuible a hidrocarburos antrópicos (alcanos, alquenos y aromáticos), el 16% hidrocarburos biogénicos (terpenoides), y el 21% OCOVs (18% aldehídos y 3% cetonas) si se incluyen todos los emplazamientos de muestreo. Si consideramos solamente los emplazamientos españoles los resultados son muy similares, con una ligeramente mayor contribución al PMFO de los OCOVs y terpenoides (24 y 18%, respectivamente) y menor de los hidrocarburos antrópicos (58%, respectivamente). Estas ligeras diferencias deben atribuirse a los mayores niveles de hidrocarburos antrópicos emitidos en la región de Oporto, y a los

mayores niveles de aldehídos y cetonas derivados del transporte de masas desde la cuenca de Madrid y de más al sur de Oporto.

13. Destacan por su mayor contribución a PMFO, o-xileno, tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno (aromáticos), camfeno y α -pineno (terpenoides) y formaldehído, con PMFO de entre 5.1 y 2.0 $\mu\text{g m}^{-3} \text{ O}_3$ cada uno. Además, también destacan octeno (alqueno), trimetilbenceno isómero 2, 1,2,4-trimetilbenceno, 4-etiltolueno y etilbenceno (aromáticos), m-Cimeno (terpenoide), y acetaldehído y butanal (aldehídos), con PMFO de entre 2.0 y 1.0 $\mu\text{g m}^{-3} \text{ O}_3$.
14. Estas contribuciones al PMFO de CyL para julio 2020 (63% hidrocarburos, 16% terpenos, 3% cetonas y 18% aldehídos) son similares a las obtenidas para periodos de julio 2019 y 2020 en Castelló-Interior (64% hidrocarburos, 21% terpenos, 4% cetonas y 11% aldehídos) pero marcadamente diferentes a las del Guadalquivir, con mayor peso de hidrocarburos (75% hidrocarburos, 8% terpenos, 1% cetonas y 14% aldehídos) y Barcelona-Vic, con mayor peso de aldehídos (49% hidrocarburos, 9% terpenos, 2% cetonas, 2% éster y 38% aldehídos).
15. Los resultados muestran pues que coincidiendo con los resultados de los apartados sobre los niveles de O_3 alcanzados en CyL (que aun registrándose en algunas estaciones superaciones de los valores objetivos para la protección a la salud humana, los niveles son muy inferiores a los de las cuencas mediterráneas y la de Madrid o el Guadalquivir), los niveles de COVs y su PMFO son también relativamente bajos. También hay que aclarar que no hemos podido medir isopreno (biogénico en su mayoría) y otros COVs con alto MIR en los estudios citados ni en CyL. Obviamente estos valores de PMFO no son proporcionales a los problemas reales de contaminación por O_3 , dado que el PMFO refleja el O_3 máximo que es capaz de generar los COVs de una masa de aire sin tener en cuenta su envejecimiento en el tiempo, ni tampoco la competencia entre COVs, ni los importantes aportes de O_3 que se producen en la vertical (por fumigación desde capas altas), ni en la horizontal (por aportes de regiones limítrofes o de larga distancia), ni el acumulado por recirculación vertical de masas de aire. Así en el Guadalquivir con mayor PMFO que el norte de Barcelona, la advección atlántica de masas de aire con bajo O_3 y una orografía y meteorología menos compleja que la mediterránea contribuyen a reducir el problema de acumulación de O_3 , mientras que en el norte de Barcelona, la frecuente recirculación de masas de aire, el estancamiento de las mismas y los aportes regionales desde el SE de Francia y de la región industrial de Tarragona, además de los muy elevados niveles de NO_x , contribuyen a generar los episodios más intensos y frecuentes de España. Lo que nos indican los resultados del cálculo del PMFO total es que, teniendo en cuenta que no hemos podido incluir en el estudio COVs con alta reactividad para O_3 , como isopreno, buteno o propeno, la capacidad máxima de generación de O_3 con los COVs locales/regionales es mucho más baja en CyL y Castellón, más elevada en Barcelona y muy superior en el Guadalquivir.
16. Como han reflejado los estudios del equipo de I+D del Dr. Millán Millán a lo largo de décadas, el transporte regional de O_3 desde otras zonas, y la acumulación local/regional por episodios de acumulación por recirculación vertical en las cuencas mediterráneas occidentales, juegan un papel clave en el problema de la contaminación por O_3 en España. Sobre esta contaminación se añade el O_3 generado a partir de COVs y NO_x emitidos en un

día en concreto y causar problemas más restringidos espacialmente e intensos en contaminación.

III.4.2. Niveles de O₃

1. Las medidas con dosímetros pasivos muestran niveles más altos a unos 100 km al este de la costa portuguesa (hasta 107 µg O₃ m⁻³ en dosímetros localizados en “2” y 100–115 µg O₃ m⁻³ en dos estaciones de CA cercanas, siendo una de ellas Douro Norte, estación con habituales altas concentraciones de O₃). En el área entre Madrid y Valladolid y este de Oporto y Valladolid, varios dosímetros midieron en general niveles más elevados (75–95 µg O₃ m⁻³). Sin embargo, en Villalpando, los valores de O₃ fueron los máximos en la comunidad (104 µg O₃ m⁻³), lo que podría indicar una confluencia de O₃ + precursores transportados de Madrid + Valladolid y Portugal.
2. Cabe resaltar que estos niveles medios de quince días para O₃ no solo están influenciados por los máximos diurnos sino por los máximos nocturnos registrados en emplazamientos de montaña, en donde por la noche al registrarse bajos niveles de NO la titración del O₃ no reduce sus niveles y por tanto se mantienen mucho más altos y elevan las medias de los quince días.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de (i) series temporales de 2010 a 2019 en Castilla y León (CyL) y zonas colindantes de O₃, (ii) algunos de sus precursores provenientes de estaciones de vigilancia de la calidad del aire (CA), (iii) de observaciones por satélite, (iv) parámetros de estaciones meteorológicas, así como de (v) los datos obtenidos en una campaña de mediciones durante julio de 2020, permiten concluir:

CIRCULACIONES

- La orografía de CyL tiene una gran influencia en los patrones de viento y propicia la circulación de vientos SO-NE en temporada de O₃ que penetran desde el Atlántico a través de la frontera portuguesa y conectan Portugal con el País Vasco. Aunque el Sistema Central aísla la meseta norte de las emisiones de Madrid, las condiciones de estabilidad y procesos de hundimiento de aire a la altura de las cumbres a últimas horas del día, pueden favorecer el paso de O₃ y precursores a través del mismo hacia CyL con vientos SSE en altura. Al día siguiente éstos pueden fumigar en superficie con el crecimiento de la capa límite (Gangoiti et al., 2006). Procesos similares de aporte en altura y fumigación al día siguiente pueden darse a través de la zona noreste con la Cuenca del Ebro. Además, en determinadas condiciones puede existir el aporte adicional de O₃ y precursores en superficie, tanto desde Madrid, a través del Sistema Central como en el noreste desde la Cuenca del Ebro (Valdenebro et al., 2010). En el caso de aportaciones desde Portugal, de existir, se producen con mucha probabilidad sólo por superficie en determinados episodios, posibilitadas por la brisa marina atlántica, las brisas de laderas, el efecto de succión de la baja térmica ibérica y bajas velocidades de viento a 1000-1500 m s.n.m.

PRECURSORES

- En CyL, las mayores concentraciones de NO_x en superficie se registran en estaciones urbanas e industriales (6-9 µg NO m⁻³: Soria, Carracedelo y 13-19 µg NO₂ m⁻³ Carracedelo, Soria y Valladolid), y no son muy elevadas en comparación a otras zonas del país.
- Las mayores concentraciones de NO₂ de fondo (OMI-NASA y TROPOMI-ESA) se observan en Madrid y Oporto fuera del área de estudio. En CyL, el NO₂ de fondo predomina en zonas urbanas e industriales del noroeste y mitad sur, además de la zona delimitada por Burgos-Madrid-Salamanca-León con centro en Valladolid, conexión de Salamanca con Portugal, y sector Burgos con la Cuenca del Ebro a través del sur de Vitoria. En estas zonas, se observa una gran asociación entre NO₂ y vías de comunicación más que con emisiones industriales.
- Los diagramas polares, indican a modo cualitativo NO₂ proveniente de fuentes próximas como, principalmente, vías de comunicación entre capitales de provincia, así como, entre otras, de i) área metropolitana de Madrid en estaciones situadas cerca de la frontera sur y Portugal en el suroeste, ii) ciudades u otros focos en estaciones del interior de CyL, iii) actividades industriales u otros focos situados a lo largo del Ebro en el sur de Navarra y iv) ciudad de Vitoria/otras, en estaciones del noreste.
- La concentración total promedio de COVs en la campaña de CyL es 13 µg m⁻³, muy inferior a las obtenidas en el Guadalquivir y Barcelona-Vic (julio 2019) con 156 y 52 µg m⁻³, y similar a Castelló (julio 2020), con 17 µg m⁻³. El 64% de los COVs están constituidos por hidrocarburos antropogénicos (31% aromáticos, 28% alcanos y 5% alquenos); seguidos de terpenos

biogénicos (10%), cetonas (10 %) y aldehídos (9%), con menores proporciones de siloxanos, ésteres y ácidos carboxílicos (5, 1, y 1%). Las concentraciones de hidrocarburos antropogénicos siguen una clara tendencia decreciente de oeste (Oporto) a este (Sepúlveda). Las cetonas y los aldehídos incrementan del norte hacia Ávila y Machacón (hacia Madrid).

- El potencial máximo de formación de O_3 (PMFO) obtenido en CyL es de $41 \mu g m^{-3} O_3$, también muy inferior a Barcelona-Vic y Guadalquivir (150 y $401 \mu g m^{-3} O_3$), y similar a Castelló ($51 \mu g m^{-3} O_3$). En CyL destacan como mayores generadores potenciales de O_3 : o-xileno, tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno (aromáticos), camfeno y α -pineno (terpenos) y formaldehído, con PMFO de entre 5 y $2 \mu g O_3 m^{-3}$ cada uno. También destacan octeno (alqueno), trimetilbenceno isómero 2, 1,2,4-trimetilbenceno, 4-etiltolueno y etilbenceno (aromáticos), m-cimeno (terpeno), y acetaldehído y butanal (aldehídos), con PMFO de entre 2.0 y $1.0 \mu g O_3 m^{-3}$.

O_3 Y O_x

- Las mayores concentraciones ($\geq 75 \mu g O_3 m^{-3}$) se registran en estaciones de fondo del sur de CyL y en zonas limítrofes excepto en el norte y noroeste.
- Los perfiles promedio diarios de las concentraciones de O_3 muestran un fuerte carácter estacional, en donde las máximas concentraciones anuales se dan en las horas centrales del día durante los meses de verano, de acuerdo a las condiciones de alta insolación y temperaturas que favorecen la producción de O_3 .
- Los patrones semanales en temporada de O_3 , muestran un efecto inverso al típico 'efecto fin de semana', con menores concentraciones durante el fin de semana, indicando una aportación significativa de O_3 transportado a nivel local/regional en la mayoría de estaciones.
- Los perfiles mensuales de O_3 indican poca variación de concentraciones en primavera-verano en las estaciones del norte, con valores altos relativamente en primavera, probablemente bajo la influencia de precursores biogénicos y/o intrusiones estratosféricas (Vingarzan, 2004). En las estaciones del centro y especialmente sur de CyL, se registran máximos de O_3 marcados en julio debido a circulaciones atmosféricas activadas por intensa insolación, como brisas de mar, de ladera, o circulaciones características de la Meseta en periodos estivales, que producen recirculación vertical de masas de aire acumulando O_3 en la cuenca, o bien transportando externo O_3 hacia la Meseta, como las descritas por Millán et al. (1997, 2002) y Gangoiti et al. (2001).
- Los niveles diarios de oxidante ($O_x = O_3 + NO_2$) son mayores en la mitad sur de la comunidad (>47 ppb), lo que indica una posible mayor influencia de los niveles de O_3 y precursores provenientes de Madrid/Portugal que de las regiones del norte de la comunidad.
- Los perfiles diarios promedio de O_x en julio muestran distintos comportamientos en función de la tipología de estación o de la situación. En la mayor parte del interior de CyL, se observan aumentos abruptos de concentración desde las 6h con máximos relativos a las 12-13h, probablemente debidos a la fumigación de O_3 de capas superiores y formación local, siendo Valladolid y Segovia las estaciones con mayores concentraciones (hasta 60 ppb), lo que indica la importancia de la generación de O_3 dentro de la cuenca aérea de CyL, probablemente influenciada por los relativamente altos niveles de NO_2 de fondo observados (y potencialmente de otros precursores). Posteriormente, la concentración de O_x aumenta con menor pendiente hasta llegar a los máximos absolutos alrededor de las 15-16h (por transporte horizontal de O_3 de media/larga distancia). En estaciones del noroeste, los

máximos absolutos de O_x se registran a las 12h, coincidiendo con los máximos relativos de la mayoría de estaciones, y son en general de menor concentración (51-54 ppb), lo que sugiere poca influencia o inexistencia de transporte de O_3 .

CONTAMINACIÓN CRÓNICA POR O_3

- Para evaluar la contaminación crónica, se consideran las superaciones del valor objetivo (VO; equivalente al percentil 93,2 de las concentraciones 8-h diarias máximas (MDA8) en un año $> 120 \mu g O_3 m^{-3}$) y valor objetivo a largo plazo (VOLP; más de 1 día al año con MDA8 $> 120 \mu g O_3 m^{-3}$). En CyL, las estaciones de la mitad sur son también las que registran los mayores niveles de contaminación crónica por O_3 . Sólo dos estaciones superan ligeramente el VO, sin embargo, en zonas colindantes (excepto en el norte y noroeste) se registran niveles en algunos casos de mucho a moderadamente más elevados de dicho indicador, como es el caso de, en el oeste (Douro en Portugal, $134 \mu g O_3 m^{-3}$), sur (Madrid-norte $> 130 \mu g O_3 m^{-3}$), y zonas suroeste, este y noreste ($121-124 \mu g O_3 m^{-3}$). Utilizando otro indicador de contaminación crónica, umbral todavía no en vigor, el VOLP es superado en prácticamente todas las estaciones de la comunidad. Así mismo, todas las estaciones superarían el valor guía propuesto por la OMS (MDA8 $> 100 \mu g O_3 m^{-3}$), situación generalizada en Europa, donde se estima que el 99% de la población urbana EU-28 está sometida a niveles superiores. A pesar de ello, la contaminación por O_3 es mucho menos aguda en CyL que en otras zonas españolas. Considerando el 10% de estaciones que registran más O_3 de CyL, el promedio no llega a 25 días, en contraposición a los 38 días de la estación portuguesa o los 60, 49 y 50 días al año en las cuencas de Madrid, Cataluña y Andalucía, respectivamente.
- Los diagramas polares de O_3 corroboran procesos de acumulación y recirculación durante los días de superación del VOLP en varias estaciones de la meseta y, en algunas del sur, indican posible aporte de O_3 del área de Madrid y en algunos casos de Portugal. En el sur de Navarra, éstos parecen corroborar el transporte de O_3 a lo largo del Ebro en días de VOLP. En una estación en la frontera noreste (Valderejo), los diagramas indican posible aporte del interior de la meseta además de aportes del norte y noreste, posiblemente del entorno de Bilbao o de concentraciones de fondo de Francia, que entran por la costa con los vientos NE ayudados por la convergencia N-S (Gangoiti et al., 2006; entre otros).
- Los perfiles diarios de condiciones de viento y O_3 obtenidos en estaciones del sur, (Segovia y El Maíllo, las únicas que superan el VO) durante días de superación del VOLP, parecen corroborar dichos aportes en superficie de Madrid/Portugal, en días de superación del VOLP.

EPISODIOS AGUDOS DE O_3

- En cuanto a episodios extremos de O_3 , en CyL se registran 0,1-0,3 superaciones anuales del umbral horario de información de la directiva (UI, $180 \mu g O_3 m^{-3}$), fundamentalmente en estaciones cercanas a Valladolid-Palencia y la zona industrial de Ponferrada y en algunos casos atribuidas a emisiones provocadas por incendios. Por otro lado, fuera de la comunidad, en estaciones de fondo fronterizas en el suroeste y noreste, las superaciones anuales del UI son 1-2, en comparación a las 11, 6 y 2, respectivamente de Cataluña, Madrid y Guadalquivir. Una vez más destaca la estación portuguesa cercana con 25 superaciones anuales del UI.
- Dada la poca frecuencia de ocurrencia de superaciones del UI en CyL, para estudiar la fenomenología de episodios agudos, utilizamos un umbral horario de menor concentración

que el UI, pero de superación más frecuente ('umbral 150', $150 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$). A lo largo del periodo, estas superaciones muestran gran variabilidad interanual, así como una tendencia decreciente en CyL y estaciones limítrofes consideradas, y muestran patrones de ocurrencia anuales distintos a otras cuencas estudiadas, más influenciadas por las olas de calor. En CyL este umbral se supera entre 5-10 veces al año en estaciones industriales de Ponferrada, Palencia y estaciones de tráfico en Zamora y Segovia y entre 1-5 en el resto de la comunidad. Fuera de la comunidad, se registran hasta 24 superaciones en el noreste, 16 en el sur de Navarra en estaciones situadas en la cuenca del Ebro, hasta 90 en estaciones del norte de Madrid o 93 en la estación portuguesa cercana.

- Las superaciones del umbral 150 en CyL se dan mayoritariamente: i) en julio (destaca Segovia, donde el 75% de las superaciones se dan en este mes), lo cual indica, como expuesto más arriba, la influencia de acumulación de O_3 por recirculación vertical de masas de aire o bien transporte de O_3 externo hacia la cuenca (Millán et al., 1997, 2002 y Gangoiti et al., 2001) en situaciones episódicas; ii) en días laborables (efecto contrario al efecto fin de semana), indicando aportación significativa de O_3 transportado a nivel local/regional en la mayoría de estaciones en situaciones episódicas; y iii) entre las 13 y las 17h. En las estaciones del noroeste, los máximos más tempranos (13-14h) apuntan a O_3 de origen local sumado a eventos de fumigación de tipo Hewson. En el sur y centro de CyL, las superaciones tienden a darse más tarde (14-15h) y las estaciones del suroeste, sureste y noreste bien entrada la tarde (16-17h), indicando aportes de O_3 transportado de más larga distancia, posiblemente de Portugal, Madrid y País Vasco (sur de Francia o a lo largo del Ebro) en situaciones episódicas.
- La comparación de superaciones de los umbrales de O_3 entre las distintas cuencas, indica que, en relación a las otras cuencas, CyL está más afectada por contaminación crónica que por episodios agudos. Además, los episodios agudos muestran distinta variabilidad espacial que la contaminación crónica.

Consideramos además que la red de estaciones de la calidad del aire en CyL, podría optimizarse para la vigilancia del O_3 troposférico con la instalación de estaciones de fondo regional en áreas rurales poco vigiladas en la actualidad, especialmente en la mitad norte de la Meseta, así como en la zona oeste, frontera con Portugal. Ello podría llevarse a cabo sin aumentar el número de monitores de O_3 , mediante el cambio de localización de monitores de O_3 que actualmente miden en entornos urbanos de tráfico o en entornos donde resultan redundantes. Recomendamos la realización de una campaña de medición con unidad móvil durante la temporada de O_3 , para evaluar si sería necesaria la instalación de una estación automática en dichas zonas.

MODELO CONCEPTUAL DE EPISODIOS AGUDOS DE O_3

Se propone un modelo conceptual para la generación de episodios de O_3 en el que, además de las contribuciones locales de O_3 formado en CyL y las de fondo, se evidencian unos aportes en superficie de regiones colindantes, principalmente desde la Cuenca de Madrid por Segovia-Ávila, desde la región de Oporto por Douro, y desde la Cuenca del Ebro, por el noreste (Burgos). Estas contribuciones se detectan por:

- Las altas concentraciones mostradas en los diagramas polares de O₃ (rosas de vientos con concentración de O₃ que en los emplazamientos indicados muestran las mayores concentraciones en dirección a los aportes citados).
- La dirección del viento promedio en los días de episodios de superación de umbrales de O₃ o de los episodios de contaminación más intensos.
- Los picos de concentración retrasados a lo largo de la tarde indican aportes superficiales. Los episodios de contaminación con máximo de O₃ entre las 17 y 20 h local (15-18 h solar) con dirección de viento apuntando a las regiones citadas indican el efecto de penachos transportados en superficie, mientras que picos próximos a las 12 h solar se deben sobre todo a fumigación de capas altas y formación local.

En este modelo tienen especial importancia los aportes desde la Cuenca de Madrid, por inyección en altura (varios kms) de masas de aire cargadas en O₃ y precursores en las crestas de las cordilleras (Guadarrama). Una vez transportadas estas masas de aire a determinadas alturas atmosféricas, los vientos dominantes del S o SE que favorecen el transporte en capas altas sobre CyL, impactan posteriormente en superficie por fumigación al crecer la capa de mezcla con máximos entre 12 y 13 h solar (14-15 h local). Además, hay indicios claros de aportes por superficie. La misma situación, pero menos frecuente podría darse con la Cuenca del Ebro, con aportes tanto en altura como en superficie, y desde Portugal por superficie.

La importancia y la fenomenología de los aportes de O₃ desde la Cuenca de Madrid fueron ya descritas por un muy interesante artículo de un grupo de I+D de la Universidad de Valladolid (Sánchez et al., 2007) quienes mostraban con medidas LIDAR como se formaban estratos de reserva en altura procedentes de la citada cuenca que luego con el crecimiento de la capa de mezcla fumigaban la superficie, en este caso sobre Segovia. En este estudio se muestra la conexión a medio día entre los estratos a 2400 m, provenientes de Madrid e inyectados a esa altura por la Sierra de Guadarrama, mediante la convección causada por el crecimiento de la capa de mezcla.

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

Estos procesos identificados se pueden considerar como hipótesis interpretativas de los episodios, dado que no poseemos perfiles de O₃ ni meteorológicos sobre CyL que las pudieran ratificar o descartar. En base a los resultados de las series temporales y a las interpretaciones realizadas, teniendo en cuenta que las de los procesos origen de los episodios son nuestras hipótesis más plausibles, concluimos que:

- CyL registra episodios de superación del umbral de protección a la salud de O₃, pero con una frecuencia e intensidad muy inferior a las de Madrid, Cataluña, y Guadalquivir, entre otras.

- La formación de O_3 a nivel de la región contribuye a dichas superaciones, pero no parece ser la causa principal, tanto por las condiciones meteorológicas, como por los relativamente bajos niveles de COVs medidos en la campaña de julio 2020.
- Aparte de unas posibles considerables contribuciones de O_3 de fondo (europeo y hemisférico) y formado en la región, los aportes de O_3 del penacho urbano de Madrid, tanto en altura y posterior fumigación como en superficie por corredores orográficos, son importantes cuando los episodios son intensos. También contribuyen, posiblemente con menor relevancia, aportes por superficie desde la región de Oporto en el oeste, y desde la Cuenca del Ebro (tanto en altura como en superficie) en la parte noreste.

V. BIBLIOGRAFIA

- AEMET: Sede electrónica Agencia Estatal de Meteorología. Petición de datos meteorológicos. <https://sede.aemet.gob.es/AEMET/es/GestionPeticones/home>, último acceso: 11 marzo de 2021, 2020.
- APA. Agência Portuguesa do Ambiente: Qualar, Informação sobre qualidade do ar. <https://qualar.apambiente.pt/>, último acceso: 5 febrero de 2020, 2019.
- Almatarnah, M. H., Elayan, I. A., Altarawneh, M. and Hollett, J. W.: Hydration and Secondary Ozonide of the Criegee Intermediate of Sabinene, *ACS Omega*, 2417-2427, 2018.
- Álvarez, E., de Pablo, F., Tomás, C. et al. Spatial and temporal variability of ground-level ozone in Castilla-León (Spain). *Int J Biometeorol* 44, 44–51. <https://doi.org/10.1007/s004840050137>, 2000
- Alwedian, F.: A new look at the β -pinene–ozone reaction using the atmospheric pressure reactor, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 10, Supplement 1, S665-S670, 2017.
- Andreae, M. O., Talbot, R. W. and Li, S.: Atmospheric Measurements of Pyruvic and Formic Acid, *Journal of Geophysical Research*, Volume 92, no. D6, 6635-6641, 1987.
- ATSDR: Public health statement 2-hexanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=736&tid=134>, último acceso: 16 de enero de 2020, 1992
- ATSDR: Public health statement acetone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp21-c5.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 1994
- ATSDR: Toxicological profile for 2-butanone. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp29.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2019
- Barbella, R., Ciajolo, A., D'Anna, A. and Bertoli, C.: Effect of fuel aromaticity on diesel emissions, *Combustion and Flame*, Elsevier, Volume 77, Issues 3–4, 267-277, 1989.
- Bergin, M.S, Russell, A.G., Milford, J.B.: Effects of Chemical Mechanism Uncertainties on the Reactivity Quantification of Volatile Organic Compounds Using a Three-Dimensional Air Quality Model. *Environmental Science & Technology* 1998, 32 (5), 694-703. <https://doi.org/10.1021/es9704489>, 1998.
- Calogiroi, A., Duane, M., Kotzias, D., Lahaniati, M. and Larsen, B. R.: Polyphenylenesulfide, NOXON®, an ozone scavenger for the analysis of oxygenated terpenes in air, *Atmos. Environ.*, Volume 31, 17, 2741-2751, 1997.
- Carlsaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.
- Carter, W.P.L.: Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Assessment, vol. 1, no. June 2000, p. 329, 1999.
- Carter, W.P.L.: Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, *Calif. Air Resour. Board Contract*, no. 2000, pp. 07–339, 2009.
- Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 40, pp. 5324–5335, 2010.
- CE: Directiva 2008/50/EC of 21 May 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa,. Off. J. Eur. Union 11.6.2008, L152/1. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, último acceso: 5 febrero de 2020, 2008.
- DAWE, National Pollutant Inventory: n-Hexane, Australian Government. <http://www.npi.gov.au/resource/n-hexane-sources-emissions>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020.
- DEFRA: Department for Environment Food & Rural Affaris, Conversion Factors Between ppb and $\mu\text{g m}^{-3}$ and ppm and mg m^{-3} , available at: https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat06/0502160851_Conversion_Factors_Between_ppb_and.pdf (last access: 11 February 2018), 2014.

- Diéguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009.
- Diéguez J.J., Calatayud V., Mantilla E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014.
- Dpt. Of Health: Cyclic volatile methyl siloxanes - Environment tier II assessment, Australian Government. <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/imap-assessments/imap-assessments/tier-ii-environment-assessments/cvms>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2018.
- 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
- Evtyugina, M. G., Nunes, T., Pio, C., & Costa, C. S.: Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmospheric Environment*, 40(33), 6277–6293. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.046>, 2006
- EWG's Tap Water Database, p-isopropyltoluene. <https://www.ewg.org/tapwater/contaminant.php?contamcode=2030>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2019
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, Elsevier, 853, 1999.
- Friedman, B., Link, M. F., Fulgham, S. R., Brophy, P. Galang, A., Brune, W. H. Jathar, S. H. and Farmer, D. K.: Primary and Secondary Sources of Gas-Phase Organic Acids from Diesel Exhaust, ACS Publications, 10872-10880, 2017.
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001.
- Gangoiti, G., 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. In *Atmos. Chem. Phys* (Vol. 6). www.atmos-chem-phys.net/6/1469/2006/, 2006
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., de Torre, B. Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain, *Science of The Total Environment*, Volume 348, Issues 1–3, 135-150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.049>, 2005
- Graedel, T. E., Hawkins, D. T. and Claxton, L. D.: Atmospheric Chemical Compounds - Sources, Occurrence and Bioassay, 178, 2012.
- Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. and Höke, H.: "Hydrocarbons" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- Hellén, H., Praplan, A. P., Tykkä, T., Ylivinkka, I., Vakkari, V., Bäck, J., Petäjä, T., Kulmala, M. and Hakola, H.: Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry of a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 18, 13839–13863, 2018.
- Hewson, E. W.: Industrial Air Pollution Meteorology, Meteorological Laboratories of the College of Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, MI, 191 pp., 1964
- Howard, P. H.: Handbook of Environmental Fate and Exposure Data For Organic chemicals, Volume 5, solvents 3, Lewis publishers, New York City, 182-188, 1997.
- Jacob, D., Winner, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63, 2009.
- Junta de Castilla y León, Consejería de Fomento y Medio ambiente. Dirección General de Calidad y Sostenibilidad Ambiental. Red de Calidad del Aire de Castilla y León. Informe de calidad del aire en Castilla y León, año 2016, 2017

<https://medioambiente.jcyl.es/web/es/calidad-ambiental/informes-anuales-calidad-aire.html>

- Junta de Castilla y León, Consejería de Fomento y Medio ambiente. Dirección General de Calidad y Sostenibilidad Ambiental. Red de Calidad del Aire de Castilla y León. Informe de calidad del aire en Castilla y León, año 2017, 2018
- Junta de Castilla y León, Consejería de Fomento y Medio ambiente. Dirección General de Calidad y Sostenibilidad Ambiental. Red de Calidad del Aire de Castilla y León. Informe de calidad del aire en Castilla y León, año 2019, 2020
- Kley, D. and Geiss, H.: Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe, *Atmospheric Environment*, 8, 149–158, 1994.
- Koppmann, R.: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, John Wiley & Sons, 300-301, 2008.
- Krotkov, N. and Veefkind, P.: OMI/Aura Nitrogen Dioxide (NO₂) Total and Tropospheric Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC), <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2017>, 2016.
- Le Crâne, J.P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., Nishida, S., Takahashi, K., Matsumi, Y.: Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of (CH₃)₃CC(O) and (CH₃)₂CHC(O) Radicals, and Self-Reaction Kinetics of (CH₃)₃CC(O)O₂ and (CH₃)₂CHC(O)O₂ Radicals. *J. Phys. Chem. A*, Volume 108, 5, 795-805, 2004.
- Luecken, D.J., Hutzell, W.T., Strum, M.L., Pouliot, G.A.: Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. *Atmospheric Environment*, 47, 2012, 477-490, 2012
- Logan, J. A.: Tropospheric ozone—seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 10463– 10482, 1985.
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., Querol, X.: 2005-2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7445–7465. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019.
- McLinden, C. A., Olsen, S. C., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J., and Sundet, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000.
- MITERD: Evaluación de la calidad del aire en España, 2019. https://www.miteco.gob.es/images/es/informeevaluacioncalidadaireespana2019_tcm30-510616.pdf, último acceso: 20noviembre de 2020, 2020.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., and Kallos G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823, 1997.
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiiti G., and Navazo M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487-508, 2000.
- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002.
- Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel E., Riemer, D. D., Palmer, P. I. and Barkley, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume 10, 3405–3425, 2010.

- MITMA, 2020. Áreas Urbanas en España, 2019. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agencia Urbana, DG de Vivienda y Suelo. NIPO: 796-20-112-X
- Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973, 2015.
- Monteiro, A., Strunk, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Miranda, A. I., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., Souto, J., Casares, J., Friese, E., & Elbern, H. Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environmental Pollution*, 162, 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.008>, 2012
- NCBI, Summary of data for chemical selection: Decane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/decane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020a.
- NCBI, Summary of data for chemical selection: n-heptane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane#section=TSCA-Test-Submissions>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020b.
- NCBI, Summary of data for chemical selection: 1-octene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-octene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020c.
- NCBI, Summary of data for chemical selection: Methylcyclohexane, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylcyclohexane>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020d.
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Butyraldehyde, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/261>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020e.
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Hexanal, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexanal#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020f.
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Limonene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22311#section=Natural-Pollution-Sources>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2020g.
- NCBI: Summary of data for chemical selection: O-cymene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-cymene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020h.
- NCBI: Summary of data for chemical selection: Camphene, Pubchem Database 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Camphene#section=Artificial-Pollution-Sources>, último acceso: 16 de enero de 2020, 2020i.
- Olson, J. R., Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Avery, M. A., Barrick, J. D. W., Sachse, G. W., Vay, S. A., Sandholm, S. T., Tan, D., Brune, W. H., Faloon, I. C., Heikes, B. G., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Blake, D. R.: Seasonal differences in the photochemistry of the South Pacific: A comparison of observations and model results from PEM-Tropics A and B, *Journal of Geophysical Research*, 106, 32749–32766, 2001.
- OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf, último acceso: 5 febrero de 2020, 2012.
- PRTR, 2020. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). <http://www.prtr-es.es/informes/gis.aspx#>
- Querol X., Alastuey A., Orío A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Science of the Total Environment*, 572, 379-389, 2016.

- R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>
- Rand, S. J.: Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM International, 29, 2010.
- Royal Society: Ground-level Ozone in the 21st Century: Future Trends, Impacts and Policy Implications. Sci. Policy Rep. 15/08. R. Soc., London, 2008.
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García M.A., Pérez, I.A.: Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmospheric Environment*, 41, 1302–1314, 2007.
- Sánchez, M.L., García, M.A., Pérez, I.A., de Torre, B.: Evaluation of surface ozone measurements during 2000–2005 at a rural area in the upper Spanish plateau *J Atmos Chem*, 60, pp. 137–152, 2008.
- Sayers, B. C.: NTP Research Concept: C9 Alkylbenzenes, NIEHS/DNTP/Toxicology Branch, https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/bsc/2014/june/alkylbenzenes_concept_508.pdf, último acceso 21 de enero de 2020, 2014.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., and Szopa, S.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006.
- Stolark, J.: A brief history of octane in gasoline: from lead to ethanol, Environmental and energy study institute. <https://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-a-brief-history-of-octane>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2016
- Szabó, E., Djehiche, M. and Riva, M.: Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals, *The journal of chemistry A*, 2011.
- TCEQ: Fact sheet Nonane, all isomers. <https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/tox/dsd/facts/nonane.pdf>, último acceso: 17 de enero de 2020, 2016
- Ueda, A. C. and Tomaz, E.: BTEX concentrations in the atmosphere of the metropolitan area of Campinas (São Paulo, Brazil), *School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Brazil*, Volume 147, 211, 2011.
- US-EPA: Air Quality Criteria For Ozone And Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006), EPA 600/R-05/004aF, Volumes I, II & III, 2006.
- Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., García, J. A., Iza, J., & Millán, M. M.: Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France - An inter-regional transport analysis. *Atmospheric Environment*, 45(8), 1591–1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>, 2011
- 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, air quality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70–83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012.
- Venecek, M.A., Carter, W.P.L., Kleeman, M.J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 68, no. 12, pp. 1301–1316, 2018.
- Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.*, 38, pp. 3431–3442, [10.1016/j.atmosenv.2004.03.030](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.030), 2004
- WHO: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.

- Global update 2005.
https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=B3E8D689A3A41767E63E0929E4C8016D?sequence=1, último acceso 5 febrero de 2020, 2005.
- WHO Regional Office for Europe, Styrene, Copenhagen, Denmark, 2000. (as visited 25/01/2020)
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0018/123066/AQG2ndEd_5_12Styrene.pdf?ua=1, último acceso 13 enero de 2020, 2000
- WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution—REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 302 pp.,
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1, último acceso 5 febrero de 2020, 2013.
- Wnorowski, A. and Charland, J. P.: Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada), *Chemosphere*, Volume 189, 55-66, 2017.
- Wolkoff, P., Larsen, S. T., Hammer, M. and Nielsen, G. D.: Human reference values for acute airway effects of five common ozone-initiated terpene reaction products in indoor air, *Toxicology Letters*, 2013.
- Yang, T., Li, H., He, J., Liu, Y., Zhao, W., Wang, Z., Ji, X. and Yang, S.: Porous Ti/Zr Microspheres for Efficient Transfer Hydrogenation of Biobased Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone, *ACS Omega*, 1047-1054, 2017.
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R. B., Shindell, D. T., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: Preindustrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063–2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013.
- Zhou, X., Hang, G., Civerolo, K. and Schwab, J.: Measurement of atmospheric hydroxyacetone, glycolaldehyde and formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, Volume 43, Issue 8, 2753-2759, 2009.

VI. ANEXO I

Este apartado tiene por objetivo realizar una comparación de los niveles de O_3 a nivel nacional y cuantificar las diferencias en algunas de las cuencas aéreas españolas donde se registran mayores concentraciones de O_3 , además de Castilla y León.

Para ello, se han considerado datos diarios de O_3 de aquellas estaciones de calidad del aire automáticas con un mínimo de siete años de disponibilidad (al menos un 75% de abril a setiembre) en el periodo 2010-2019 y que hayan medido por lo menos en 2018 o 2019. Que cumplan estos requisitos, existen 332 estaciones de las cuales se han considerado distintos indicadores, (i) promedio de los percentiles 93,2 de los promedios diarios máximos de las medias móviles octohorarias (MDA8), equiparables a la superación del valor objetivo (VO) si $\geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$, (ii) promedio de los días en los que $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$, lo que equivaldría a cuantificar los días anuales en los que el valor objetivo a largo plazo (VOLP) es superado, (iii) promedio de las superaciones horarias de un umbral horario de $150 \mu g O_3 m^{-3}$, umbral arbitrario que utilizamos para estudiar los episodios agudos de O_3 y es más frecuente que el umbral de información (UI) y (iv) promedio de las superaciones horarias del UI ($\geq 180 \mu g O_3 m^{-3}$). La Figura A 1 muestra gráficamente estos indicadores considerados a nivel estatal.

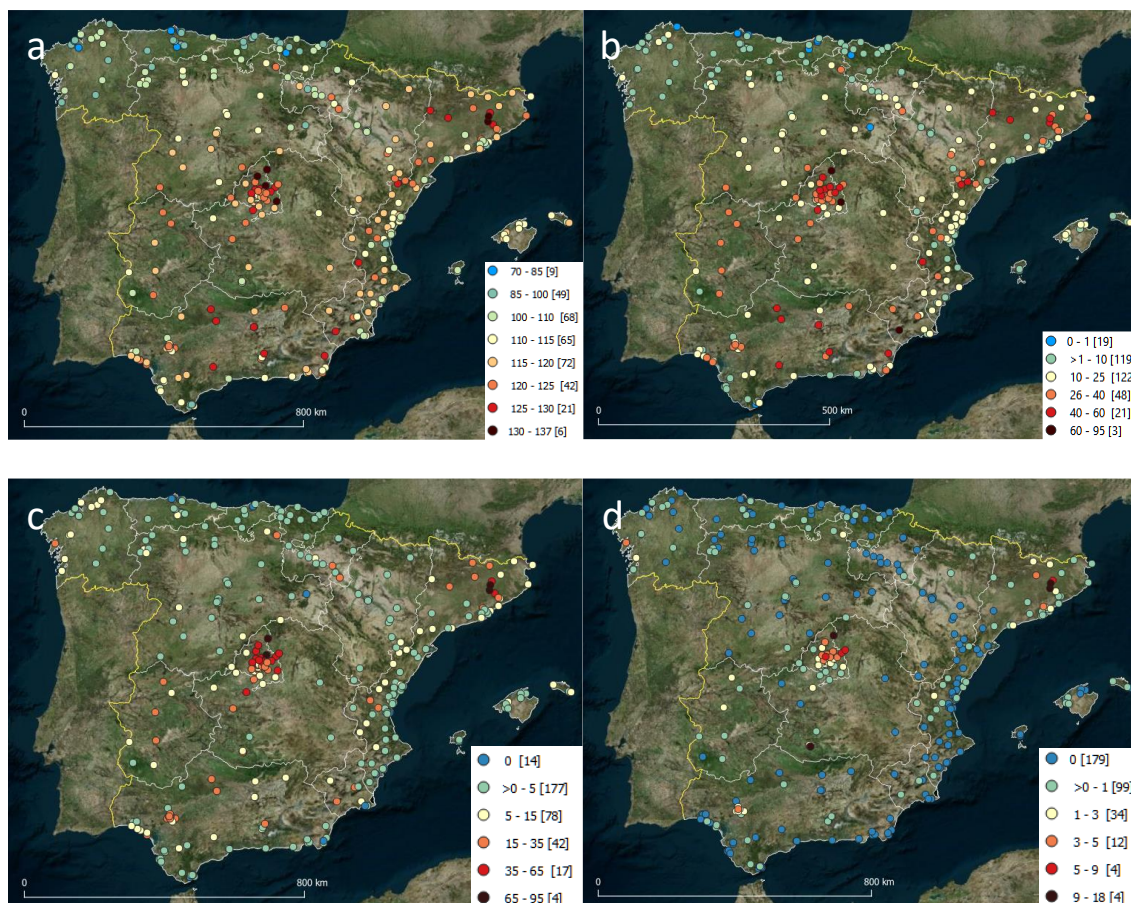


Figura A 1. Comparación gráfica de los distintos indicadores de O_3 , promediados en el periodo 2010-2019. (a) Percentil 93,2 de las MDA8, equiparables a superación del VO si $\geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$, (b) promedio de los días en los que $MDA8 \geq 120 \mu g O_3 m^{-3}$, equiparable al número de días al año anuales en los que el VOLP es superado, (c) superaciones horarias del umbral horario de $150 \mu g O_3 m^{-3}$ y (d) superaciones horarias del UI ($\geq 180 \mu g O_3 m^{-3}$).

Se observa como grandes áreas del territorio superan sistemáticamente el VO (Figura A 1, a), especialmente el litoral mediterráneo, comunidad andaluza, comunidad de Madrid, algunas estaciones en Extremadura, Castilla la Mancha, sur de Castilla León y sur de Navarra. Los mayores niveles se registran en Cataluña (norte de Barcelona) y Madrid. Todo el país está afectado por contaminación crónica de O_3 ; sólo algunas estaciones (19) situadas en el norte peninsular registran menos de 1 día de superación del VOLP (Figura A 1, b). En cuanto a las situaciones episódicas extremas (Figura A 1 d), representadas por el promedio anual de superaciones del UI, destacan varias estaciones de la comunidad de Madrid, norte de Barcelona, Puertollano, y en menor medida, Sevilla.

Con el objetivo de comparar más en detalle algunas cuencas aéreas, se ha realizado una cuantificación de los indicadores de O_3 de Madrid, Cataluña, Andalucía y Castilla y León. Se ha establecido un método reproducible para poder cuantificar dichos indicadores en distintas zonas del territorio. En cada comunidad autónoma considerada, se han tomado aquellas estaciones que registran el 10% superior de cada indicador definido más arriba y posteriormente, se han promediado dichos indicadores. La Tabla A 1 muestra un resumen de la comparativa realizada.

Tabla A 1. Comparativa de los indicadores de O_3 . Las columnas indican, de izquierda a derecha: número de estaciones (aproximadamente el 10% de las operativas que cumplen las condiciones) consideradas en cada comunidad, y el promedio de las estaciones que registran el 10% superior de: los percentiles 93,2 de las MDA8, de los días de superación del VOLP, de las superaciones horarias del umbral 150 y de las superaciones del UI.

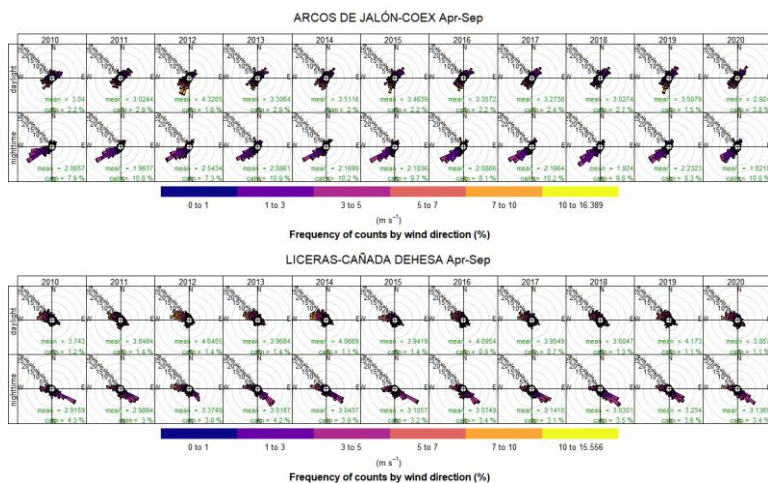
	num. sites	avg. p93.2 MDA8 ($\mu g\ m^{-3}$)	avg. days MDA8 $\geq 120\ \mu g\ m^{-3}$	avg. $h \geq 150\ \mu g\ m^{-3}$	avg. $h \geq 180\ \mu g\ m^{-3}$
Madrid	4	132.9	60.0	68.9	6.0
Catalunya	4	130.2	48.8	71.3	11.3
Andalucía	6	127.2	50.2	22.9	1.8
Castilla y León	4	119.7	24.6	8.4	0.3

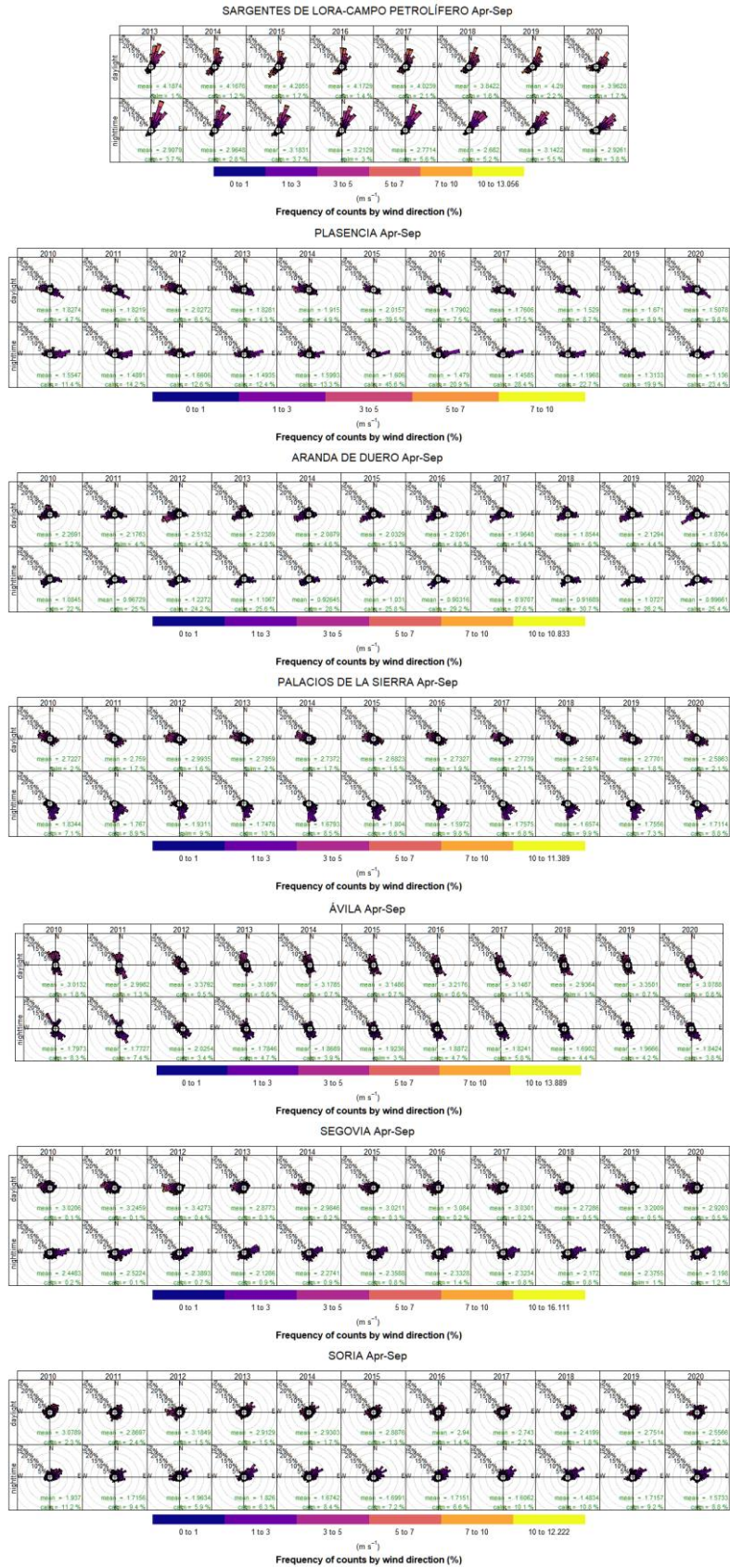
En esta sección cuantificamos la contaminación crónica con aquellos indicadores que utilizan las MDA8 y la contaminación episódica mediante las superaciones horarias de los umbrales arriba descritos.

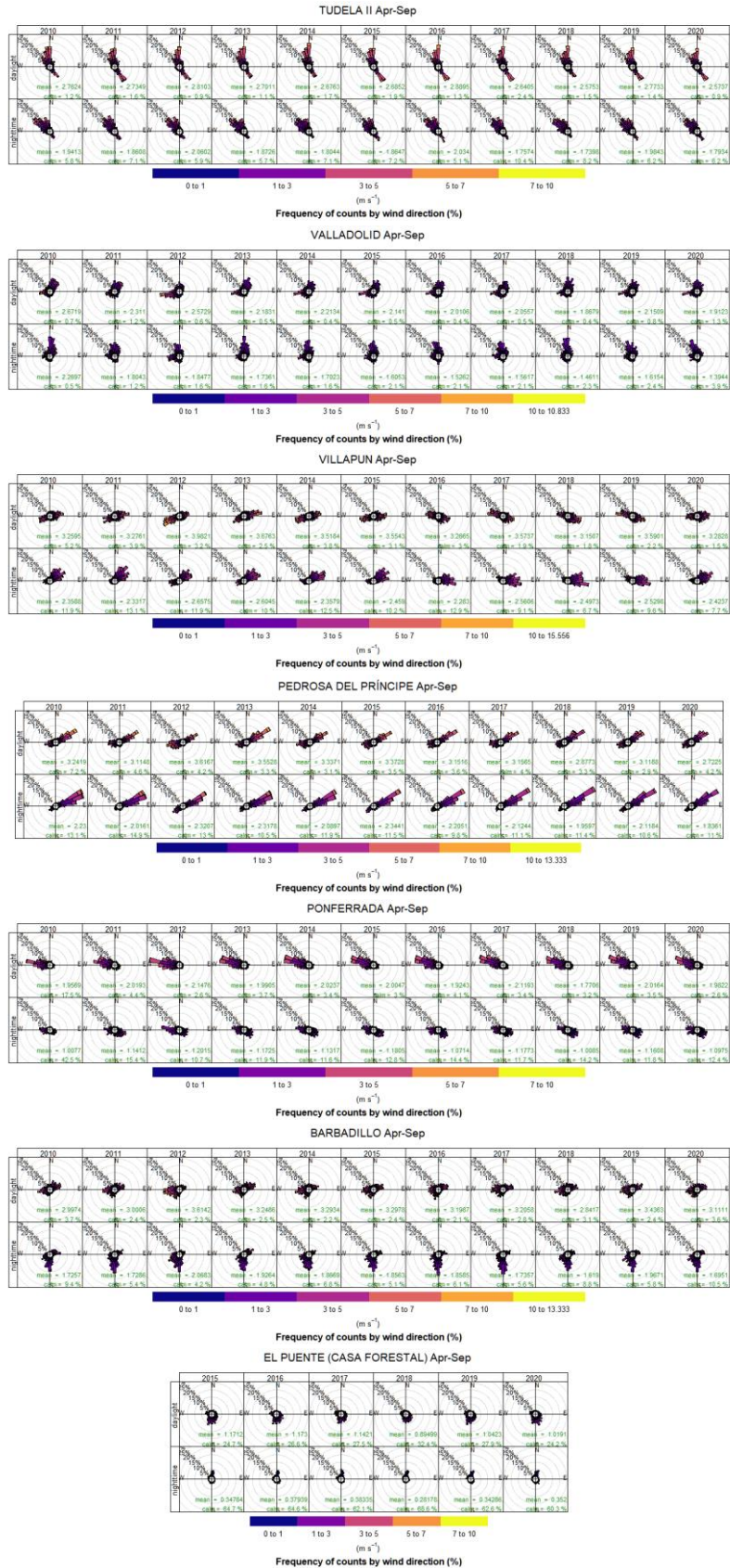
Las estaciones que registran niveles más altos de contaminación crónica están en la cuenca aérea de Madrid, Andalucía y Cataluña, que registran concentraciones promedio claramente por encima del VO ($127 - 133\ \mu g\ O_3\ m^{-3}$), con más de 50 días de superación del VOLP en Madrid y Andalucía. En cuanto a situaciones episódicas, Cataluña y Madrid prácticamente registran el mismo número de superaciones (~ 70) del umbral de $150\ \mu g\ O_3\ m^{-3}$. Sin embargo, Cataluña prácticamente dobla (11) el número de superaciones anuales del UI de Madrid (6).

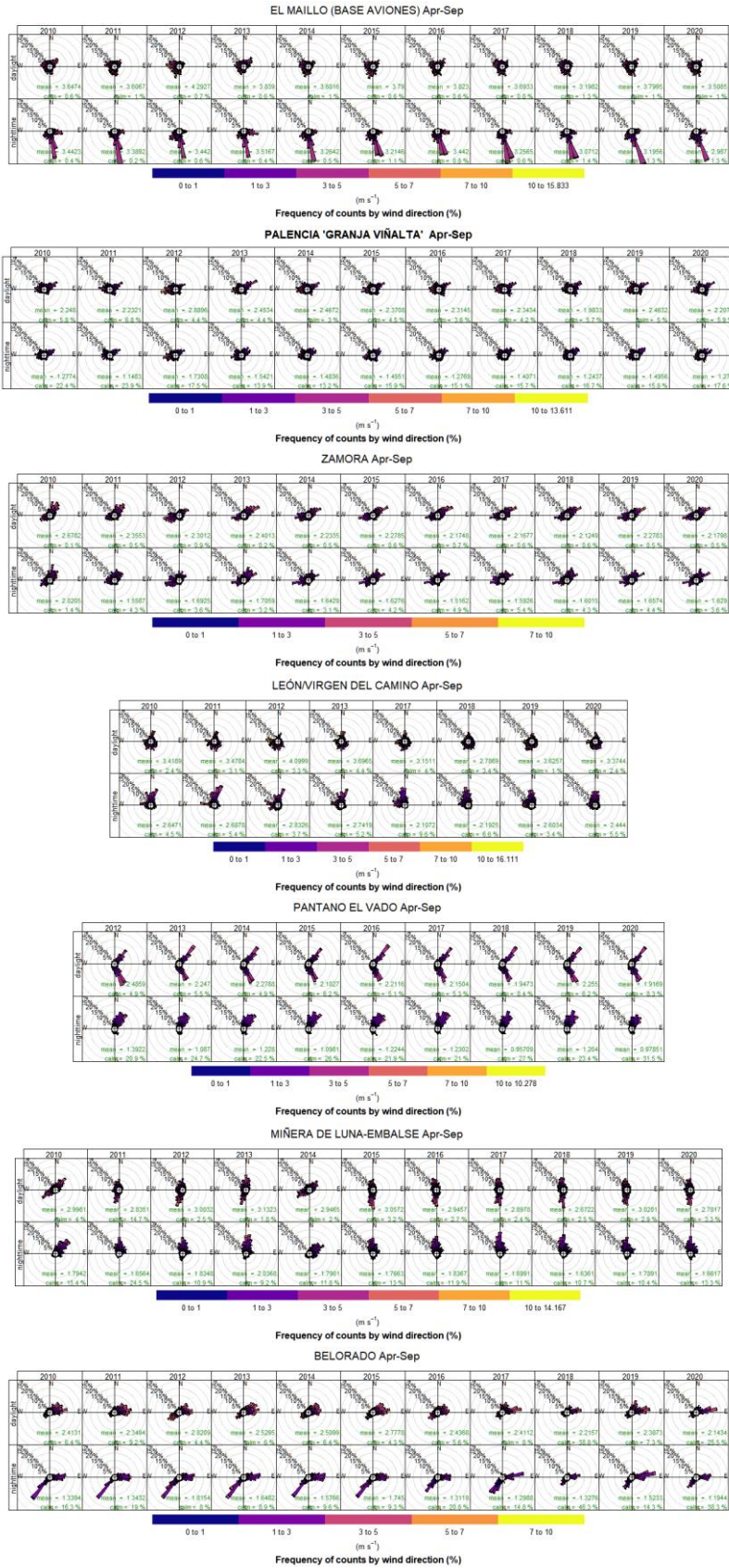
Por su parte, Castilla y León registra niveles de O_3 significativamente inferiores a las otras cuencas aéreas: p93,2 alrededor del VO, casi 25 días de superación del VOLP y superaciones ocasionales (1 cada 3 años) del UI.

SALAMANCA	EL MAILLO	ES1990A	RB	-6.224	40.570	985	NO	45.7	93.9	89.8	93.9	92.8	97.6	97.9	97.2	97.4	98.7	9
							NO ₂	45.7	93.9	89.9	93.9	92.8	97.6	97.9	97.2	97.4	99.2	9
							O ₃	40.1	92.8	89.6	93.8	92.6	97.5	98.4	97.2	96.4	99.0	9
SALAMANCA	SALAMANCA 6	ES1889A	SB	-5.640	40.961	743	NO		98.9	99.7	98.9	99.7	51.8	95.2	99.4	96.5	98.8	6
							NO ₂		98.9	99.7	98.9	99.7	51.8	95.2	99.4	96.5	98.8	6
							O ₃	98.5	95.6	99.6	97.6	97.0	57.0	95.2	98.1	95.7	98.8	9
SEGOVIA	SEGOVIA 2	ES1967A	UT	-4.111	40.956	952	NO	97.0	99.5	99.4	99.4	99.6	99.6	99.5	99.5	97.4	96.8	10
							NO ₂	97.0	99.5	99.4	99.4	99.6	99.6	99.5	99.5	97.4	96.8	10
							O ₃	96.1	99.0	98.0	96.7	99.6	96.6	99.5	98.1	99.1	84.5	10
SORIA	MURIEL DE LA FUENTE	ES1991A	RB	-2.857	41.724	1017	NO	95.4	99.5	99.6	98.9	88.3	98.1	99.5	99.4	99.0	99.6	10
							NO ₂	95.4	99.5	99.6	98.9	88.3	98.1	99.5	99.4	99.0	99.6	10
							O ₃	99.6	99.7	99.7	99.7	83.9	98.0	98.4	99.4	99.0	98.4	10
SORIA	SORIA	ES1643A	UT	-2.467	41.767	1090	NO	99.6	99.6	99.7	99.7	99.5	97.7	91.5	99.5	99.5	99.2	10
							NO ₂	99.6	99.6	99.7	99.7	99.5	97.7	91.5	99.5	99.5	98.9	10
							O ₃	99.6	97.5	97.8	99.5	93.6	90.0	99.0	99.3	99.5	97.1	10
VALLADOLID	ENERGYWORKS-VA 1	ES1596A	UIN	-4.715	41.666	694	NO	99.4	72.7	93.6	92.8	98.3	96.4	96.9	99.5	95.4	99.5	9
							NO ₂	99.4	72.7	93.6	92.8	98.3	96.5	96.9	99.5	95.4	99.5	9
							O ₃	97.2	79.5	95.9	94.3	97.8	93.6	88.1	98.4	89.9	97.6	10
VALLADOLID	ENERGYWORKS-VA 2	ES1597A	SI	-4.741	41.683	753	NO									99.1	96.4	2
							NO ₂									96.4	96.4	1
							O ₃	99.6	97.6	98.9	96.2	98.0	98.8	99.6	99.1	99.2	96.4	10
VALLADOLID	MEDINA DEL CAMPO	ES1162A	SI	-4.909	41.316	721	NO	99.1	95.2	99.7	83.4	99.6	99.2	98.2	99.5	99.3	99.3	10
							NO ₂	99.1	95.2	99.7	83.4	99.6	99.2	98.2	99.5	99.3	99.3	10
							O ₃	95.4	99.6	99.4	83.2	99.6	98.7	98.0	99.5	99.3	98.4	10
VALLADOLID	RENAULT 1	ES1354A	SI	-4.733	41.600	706	NO									98.9	92.7	2
							NO ₂									92.7	92.7	1
							O ₃	95.0	99.5	99.5	92.5	89.2	99.4	97.6	98.6	97.8	93.4	10
VALLADOLID	VALLADOLID SUR	ES2042A	UT	-4.772	41.614	200	NO									90.4	97.7	2
							NO ₂									97.7	97.7	1
							O ₃									97.7	97.7	1
VALLADOLID	VEGA SICILIA	ES1632A	UT	-4.747	41.621	690	NO	97.2	96.6	93.1	98.1	96.4	95.6	98.3	97.3	77.0	92.9	10
							NO ₂	97.2	96.6	93.1	98.1	96.4	95.6	98.3	97.3	77.0	92.9	10
							O ₃	100.0	99.6	92.5	93.9	97.2	97.5	98.9	97.9	93.2	94.9	10
ZAMORA	PEÑAUSENDE	ES0013R	RFREM	-5.898	41.239	985	NO	99.2	99.3	98.3	97.8	90.5	92.8	98.8	98.8	97.6	97.7	10
							NO ₂	99.5	99.3	98.3	97.8	90.5	92.8	98.8	98.8	97.6	97.7	10
							O ₃	99.7	99.4	98.0	98.9	93.5	97.2	98.7	99.0	98.3	97.6	10
ZAMORA	ZAMORA 2	ES1927A	UT	-5.746	41.510	720	NO	95.5	99.5	90.3	99.6	96.3	99.6	99.5	99.2	99.3	99.3	10
							NO ₂	96.0	99.5	87.8	99.6	96.3	99.6	99.5	99.2	99.3	99.3	10
							O ₃	98.5	99.5	87.9	99.6	99.5	99.6	97.4	99.2	99.3	99.3	10
CÁCERES	MONFRAGÜE	ES1616A	RB	-5.940	39.849	376	NO	89.7	99.1	99.3	94.8	97.6	97.5	98.8	78.3	50.7	90.9	9
							NO ₂	89.5	99.1	99.3	94.7	93.8	97.5	98.8	79.4	50.7	91.6	9
							O ₃	89.5	99.1	99.3	96.0	97.5	96.8	99.9	79.4	50.6	74.1	8
CÁCERES	PLASENCIA	ES1997A	SB	-6.147	40.078	181	NO		96.6	93.1	93.9	99.3	95.0	96.5	63.3	90.6	95.9	8
							NO ₂		96.6	93.1	94.0	99.3	99.7	96.5	60.5	90.6	95.9	8
							O ₃		93.6	93.2	94.5	99.2	99.5	96.5	62.8	97.0	92.2	8
LUGO	O SAVIÑAO	ES0016R	RFREM	-7.705	42.635	506	NO	93.3	98.4	98.8	88.3	97.4	96.8	98.2	96.7	96.8	94.5	10
							NO ₂	93.5	98.4	98.8	88.3	97.4	96.8	98.2	96.7	96.8	94.5	10
							O ₃	94.9	95.3	99.1	98.7	98.3	97.7	98.5	97.8	98.2	97.3	10
NAVARRA	CTCC-FUNES	ES1662A	RB	-1.808	42.308	460	NO	94.6	96.6	99.8	99.5	97.1	98.8	98.5	94.7	99.0	98.5	10
							NO ₂	95.7	96.6	99.8	99.5	97.1	98.8	98.5	94.7	99.0	98.5	10
							O ₃	97.0	99.4	99.7	98.5	99.0	98.8	98.5	93.2	99.0	98.5	10
NAVARRA	CTCC-TUDELA	ES1661A	RB	-1.627	42.075	383	NO	98.6	96.3	99.5	98.4	96.4	98.6	99.2	96.4	92.2	96.8	10
							NO ₂	98.7	96.3	99.5	98.4	96.4	98.6	99.2	96.4	92.2	96.8	10
							O ₃	99.2	99.8	99.6	98.5	99.1	99.3	97.5	99.1	86.5	95.2	10
ÁLAVA	VALDEREJO	ES1489A	RFREM	-3.231	42.875	911	NO	95.9	97.8	98.6	98.4	99.1	99.0	95.5	88.8	99.0	97.1	10
							NO ₂	95.9	97.8	98.5	98.4	99.1	99.0	95.4	88.8	99.0	97.1	10
							O ₃	93.7	95.7	86.7	87.8	94.2	94.7	94.3	91.4	94.6	93.4	10
Fundão	FUNDAO	PT02021	RB	-7.302	40.233	473	NO	53.3	99.7	97.9	99.8	97.1	99.8	99.9	98.4	8.4		7
							NO ₂	53.3	99.7	97.9	99.8	97.1	99.8	99.9	98.4	8.4		7
							O ₃	92.0	99.8	99.8	99.9	99.4	79.9	100.0	98.9	94.4		9
Vila Real	DOURO NORTE	PT01048	RB	-7.791	41.371	1086	NO	86.0	88.2	94.9	98.9	99.9	8.2		65.2	84.0		6
							NO ₂	86.0	88.2	94.9	98.9	99.9	8.2		65.2	84.0		6
							O ₃	88.3	89.8	94.9	98.3	94.5	8.3	43.8	61.8	99.5		6
Vouzela	FORNELO DO MONTE	PT02021	RB	-8.101	40.641	741	NO	39.7			90.8		92.8	100.0	100.0	99.9	100.0	6
							NO ₂	39.7			90.8		92.8	100.0	100.0	99.9	100.0	6
							O ₃	49.7	61.8	93.6	98.9	89.0	95.8	95.8	96.0	95.9		7









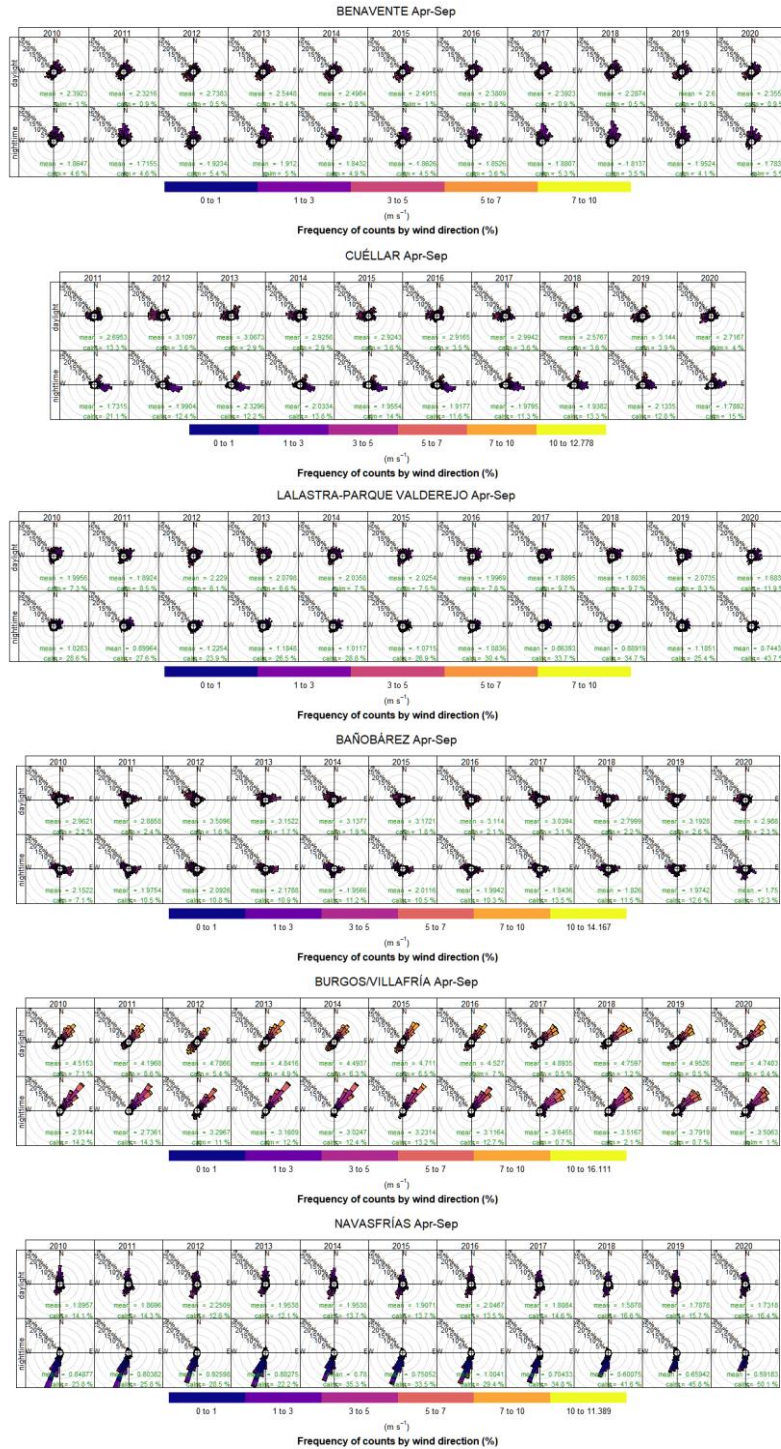


Figura S 1. Rosas de viento de primavera-verano (abril a septiembre) de las estaciones meteorológicas de la AEMET seleccionadas. En la parte superior se muestra el periodo diurno y en la inferior el periodo nocturno calculados según coordenadas geográficas para cada localización. Las velocidades de viento están repartidas en los intervalos mostrados en la escala de color inferior, los círculos concéntricos muestran el porcentaje de frecuencias (5% cada uno) de ocurrencia de cada dirección de proveniencia de viento.