

2016

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del
Agua (IDÆA)



Consejo Superior de Investigaciones Científicas



CAMPAÑA INTENSIVA DE MEDIDAS DE UFP, O₃ Y SUS PRECURSORES EN EL ÁREA DE MADRID, JULIO 2016

[INFORME TÉCNICO]

NOVIEMBRE DE 2016



CONTENIDO

1. Antecedentes y justificación del estudio	1
2. Objetivos, actividades y participantes	3
3. Metrología y escenarios meteorológicos	4
3.1. Actividad 1. Variabilidad espacial y temporal de O₃ y O_x	4
3.1.1. <u>Selección de estaciones de calidad del aire para O₃ y NO₂</u>	
3.1.2. <u>Medidas con dosímetros de O₃ y NO₂</u>	
3.2. Actividad 2. Variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores	13
3.2.1. <u>Estación CSIC: fondo urbano</u>	
3.2.2. <u>CIEMAT. Fondo urbano-suburbano</u>	
3.2.3. <u>ISCI Majadahonda fondo sub-urbano</u>	
3.2.4. <u>Pista de atletismo de Majadahonda, fondo sub-urbano</u>	
3.2.5. <u>Análisis off-line de química de PM_{2.5}</u>	
3.3. Actividad 3. Interpretación de la variabilidad vertical de los valores de concentración de O₃ y UFP	21
3.4. Escenarios meteorológicos	24
4. Resultados de la actividad 1: Variabilidad espacial y temporal de O₃ y O_x	27
4.1. Variabilidad espacial en 29/06/2016 a 27/07/2016	27
4.2. Variabilidad Interanual (2016, 2015, 2014 y 2003)	38
4.2.1. <u>Niveles medios de O₃ para julio de 2003 y 2014-2016</u>	
4.2.2. <u>Niveles medios de O_x para julio de 2003 y 2014-2016</u>	
4.2.3. <u>Superaciones del umbral horario de información de O₃ para julio de 2003 y 2014-2016</u>	
4.2.4. <u>Análisis de tendencias de O₃, O_x, NO, NO₂, NO_x y algunos parámetros meteorológicos para 2006-2016</u>	
4.3. Variabilidad espacial e interanual (2016, 2015, 2014 y 2003): Resultados a destacar	49
5. Resultados de la actividad 2: Interpretación de la variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores	52
5.1. Niveles de contaminantes	52
5.1.1. <u>Niveles de NO, NO₂, y O₃</u>	
5.1.2. <u>Niveles de PM, BC y UFP</u>	
5.1.3. <u>Variabilidad espacial y ciclos diarios</u>	
5.1.4. <u>Análisis de las concentraciones en función de la dirección del viento: diagramas polares</u>	
5.2. Distribución granulométrica de UFP: Procesos de nucleación	63

5.3. Compuestos orgánicos volátiles	67
5.4. Química de PM	73
5.4.1. <u>Química de PM1 con alta resolución temporal: Niveles de compuestos no refractarios</u>	
5.4.2. <u>Química de filtros de PM2.5 con resolución temporal de 24h</u>	
5.5. Resumen de los resultados	80
5.6. Variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores: Resultados a destacar	83
6. Resultados de la actividad 3: variabilidad vertical de O₃ y UFP	85
6.1. Contexto regional respecto a niveles de O ₃ y UFP durante los sondeos	86
6.2. Variabilidad vertical de los niveles de O ₃ y UFP	90
6.2.1. <u>Día 14/07/2016</u>	
6.2.2. <u>Día 13/07/2016</u>	
6.2.3. <u>Días 11 y 12/07/2016</u>	
6.3. Variabilidad vertical de niveles de O ₃ y UFP en 11-14/07/2016: Resultados a destacar	102
7. Conclusiones y recomendaciones	109
8. Conclusiones y recomendaciones relacionadas con la gestión de la calidad del aire	114
9. Referencias	117
10. Anexos	120

1. Antecedentes y justificación del estudio

En materia de calidad del aire en España está vigente el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, que transpone lo contenido en las últimas directivas europeas de calidad del aire (Directiva 2008/50/CE, relativa a calidad del aire ambiente y a una atmósfera limpia en Europa y la Directiva 2004/107/CE). En esta legislación, se establece la obligatoriedad de cumplir unos estándares de calidad del aire para proteger la salud de los ciudadanos y de los ecosistemas. En el caso de que no se cumplan estos estándares, se hace necesaria la adopción de planes de mejora de la calidad del aire.

En España, a pesar de la mejora considerable que se ha producido en la última década, aún persisten incumplimientos de los valores legislados en la normativa de calidad del aire. En concreto, se superan los valores de dióxido de nitrógeno (NO₂), partículas en suspensión (PM₁₀ y PM_{2.5}) y ozono (O₃) troposférico. Por ello, en 2013 se elaboró Plan Nacional de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, 2013-2016: Plan AIRE, que fue aprobado por Acuerdo de Consejo de Ministros de 12 de abril de 2013.

Las medidas para reducir eficazmente la contaminación por NO₂ y PM son relativamente sencillas de identificar. Sin embargo, reducir la contaminación por O₃ y otros contaminantes fotoquímicos es mucho más complejo, ya que se trata de contaminantes que no se emiten directamente, sino que son contaminantes secundarios, generados a partir de reacciones atmosféricas entre varios contaminantes primarios, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) e infinidad de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

La contaminación fotoquímica es un tema de gran relevancia ambiental en España debido a las características climáticas y geográficas de la región Mediterránea. Los sub-productos de este tipo de contaminación son muchos, pero a destacar son el O₃ troposférico, las partículas secundarias (nitratos, sulfatos y compuestos orgánicos secundarios), y la generación de procesos de nucleación de partículas ultra-finas (UFP).

La disminución de los niveles ambientales de O₃ es un reto de difícil solución debido a su origen, que puede ser local, regional o transfronterizo (Millán et al., 2000 y Millán, 2014) la complejidad de los escenarios meteorológicos que derivan en episodios de O₃ (Millán et al., 1997; 2000; EC, 2002 y 2004; Gangoiti et al., 2001, Dieguez et al., 2009 y 2014, y Millán, 2014), así como a la complejidad de las reacciones que dan lugar a su formación, las cuales no son lineales en muchos casos (Monks et al., 2014). Este complejo contexto ha dado lugar a que no se observe una mejora neta 'suficiente' en los niveles de O₃ tanto en España como en Europa; mientras que para contaminantes primarios específicos como SO₂ y CO, o bien PM₁₀ y PM_{2.5} (dominados por contaminantes secundarios) la mejora ha sido muy evidente. Así, las últimas evaluaciones de calidad del aire en Europa (EEA, 2015 y 2016) exponen que, aunque se observa una tendencia a disminuir los valores de concentración de en los últimos años, el problema de los episodios de O₃ es más acentuado en el sur de Europa que en el norte y centro. Así mismo, los niveles de O₃ son más elevados por lo general en zonas rurales que en urbanas, tanto debido al proceso de generación, que requiere de tiempo de formación desde la emisión de precursores urbanos e industriales y biogénicos, como a que el consumo de O₃ se produce en zonas urbanas. También se expone que se observa una tendencia generalizada a incrementar O₃ en zonas urbanas, incluso de tráfico, probablemente debido a la mayor reducción relativa de emisiones de NO respecto a las de NO₂, y por tanto a la menor titración del O₃ por NO, $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (Querol et al., 2014 y 2016a, EEA, 2015 y 2016). Se detecta también que los niveles de O₃ en fondo regional se

mantienen constantes en los últimos 15 años, pero que los episodios agudos parecen haberse reducido drásticamente respecto a finales de los 90, y que éstos incrementan muy marcadamente en olas de calor, como las del 2003 y 2015 (EEA, 2015 y 2016, Diéguez et al., 2009 y 2014 y Querol et al., 2016a).

El equipo de investigación del Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, de la Generalitat Valenciana (CEAM) ha realizado desde los 80 importantes estudios de investigación sobre el origen y los episodios de O₃, que han sido claves para entender el comportamiento de este contaminante en Europa, y para establecer las actuales pautas normativas vigentes en Europa (Millán et al., 1991, 1996a, 1996b, 1996c, 2000, 2002; Millán, 2002; EC, 2002 y 2004; Millán and Sanz, 1999; Mantilla et al., 1997; Salvador et al., 1997, 1999; Gangoiti et al., 2001; Stein et al., 2004, 2005; Doval et al., 2012; Castell et al., 2008a, 2008b, 2012; Millán et al., 2014). Más recientemente estudios del mismo centro (Diéguez et al., 2009 y 2014) describen en detalle la variación temporal y espacial de los niveles de O₃ en España, y en Madrid con mayor detalle. En estos estudios se destaca la baja variabilidad interanual en estaciones de fondo regional, así como la existencia de zonas determinadas, como son la cuenca de Madrid, el norte de Barcelona, cuenca de Puertollano o el interior de la Comunidad Valenciana, entre otras, en donde los episodios de O₃ son relativamente frecuente, y se apunta a las plumas urbanas e industriales de determinados *hot spots* de contaminación como relevantes a la hora de registrarse los episodios. Recientemente Querol et al. (2016), analizan la ocurrencia de los episodios generadores de superaciones del umbral horario de O₃ de información a la población (180 µg/m³) para 2000-2015, y demuestran que existen zonas en España en donde estas se registran preferencialmente, a saber:

- Valles y llanuras al norte de Barcelona (Vic, Tona, Manlleu)
- Cuenca de Madrid
- Cuenca Guadalquivir
- Cuenca de Puertollano
- Con menor intensidad en el sur de Cantabria, Extremadura, zona de Valladolid, Tarragona, Zaragoza, Murcia e interior de la Comunidad Valenciana.

En estudios realizados en 2015 en la primera de las zonas se demuestra claramente que en los episodios más agudos de julio 2015, la contribución de O₃ de la pluma de contaminantes del área metropolitana de Barcelona es el principal aporte que causa la superación del umbral de información (Querol et al., 2016b en publicación). El transporte regional puede ser también muy relevante, pero en los casos más agudos de esta zona, el origen es principalmente local. También se demostró que la gran mayoría de estas superaciones se registran en el mes de julio de los años respectivos.

En el presente estudio se pretende evaluar la variabilidad temporal y espacial de O₃, uno de sus principales precursores (NO₂) y las UFP (también muy asociadas a la contaminación fotoquímica) en la cuenca aérea de Madrid, con el fin de obtener información de las causas generadoras de episodios agudos de contaminación de O₃ y UFP.

2. Objetivos, actividades y participantes

En el marco de colaboración con el Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA), la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM) y el Ayuntamiento de Madrid con la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), nos planteamos realizar una campaña intensiva de medida en el área de Madrid cuyo objetivo principal es obtener información de las causas que generan los episodios de contaminación fotoquímica que provocan las superaciones del umbral de información de O_3 y altos niveles de UFP, que sirva de base para evaluar si es posible o no la aplicación de medidas eficaces y rentables para reducir la contaminación fotoquímica y detectar posibles lagunas de información o de conocimiento que sería necesario cubrir en el futuro.

La campaña se ha llevado a cabo desde el 28/06/2016 al 27/07/2016 y ha consistido en tres actividades:

Actividad 1. Interpretación de la variabilidad espacial para 28/06/-27/07/2016 de las concentraciones de O_3 y NO_2 . Esta variabilidad se ha comparado con análisis similares, pero con muchas menos medidas disponibles para los meses de julio de 2003, 2008-2015.

Actividad 2. Interpretación de la variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O_3 , otros contaminantes fotoquímicos y precursores (NO_2).

Actividad 3. Interpretación de la variabilidad vertical de los valores de concentración de O_3 y UFP.

Han participado en esta campaña personal y/o material y/o vehículos de las siguientes instituciones:

- IDAEA-CSIC
- MAPAMA
- Ayuntamiento de Madrid
- CAM, Comunidad Autónoma de Madrid
- CUD, Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza
- Hanyang University, South Korea
- CIEMAT
- ISCIII, Instituto Salud Carlos III
- CNRS-University Aix Marseille
- IFQR-CSIC
- CEAM
- UPV
- UPM
- Birmingham University
- BSC, Barcelona Supercomputing Centre
- LAO-IC3
- AEMET
- AirModus
- Álava Ingenieros
- TSI

3. Metodología

3.1. Actividad 1. Variabilidad espacial y temporal de O₃ y O_x

3.1.1. Selección de estaciones de calidad del aire para O₃ y NO₂

Para el presente estudio se han seleccionado los datos de 47 estaciones de las redes de control y vigilancia de calidad del aire de la CAM, Ayuntamiento de Madrid, Castilla La Mancha, Castilla León y de MAPAMA-EMEP (Figura 3.1 y Tabla 3.1). Todas ellas miden las concentraciones de O₃ y NO₂ con los métodos de referencia del RD 102/2011, y generan datos que son utilizados oficialmente para informar a la Comisión Europea (CE) sobre la calidad del aire en España. Además, se han incluido datos de tres estaciones experimentales del CIEMAT (Tabla 3.1 y Figura 3.1). En total se han evaluado los datos de 50 estaciones que pueden resumirse de la siguiente manera:

Siete estaciones de fondo regional (RF) remotas (RFREM):

- Campisábalos
- El Atazar
- Orusco de T.
- Villar del Prado
- San Pablo de los Montes
- Cotos-CIEMAT
- Bola del Mundo-CIEMAT

Tres Estaciones de RF:

- Guadalix de la Sierra
- San Martín de Valdeiglesias
- Tres Cantos-CIEMAT

Veintiséis estaciones de fondo urbano (UF) y sub-urbano (SF):

- Ávila2
- Cuenca
- Azuqueca de Henares
- Guadalajara
- Alcorcón
- Algete
- Aranjuez
- Arturo Soria
- Villaverde
- Farolillo
- Casa de Campo
- Barajas - Pueblo
- P. del Carmenarmen
- Retiro
- Ensanche de Vallecas
- El Pardo

- Juan Carlos I
- Tres olivos
- Majadahonda
- Móstoles
- Rivas-Vaciamadrid
- Torrejón de Ardoz
- Valdemoro
- Estación de la Sagra (Illescas)
- Talavera de la Reina
- Toledo2

Dos estaciones de urbanas industriales (UI):

- Arganda del Rey
- Fuenlabrada

Doce estaciones urbanas de tráfico, una de ellas sub-urbanas de tráfico (la última):

- Alcalá de Henares
- Alcobendas
- Colmenar Viejo
- Collado Villalba
- Coslada
- Getafe
- Leganés
- Escuelas Aguirre
- Barrio del Pilar
- Fernández Ladreda
- Segovia
- Villarejo de Salvanes

Todas ellas han suministrado datos de NO₂ y O₃ para los meses de julio de 2014, 2015 y 2016, además aquellas subrayadas en la Tabla 3.1 lo han hecho para julio de 2003.

Tabla 3.1. Detalles de las estaciones de vigilancia y control de calidad del aire seleccionadas para el estudio de O₃ y NO₂ de 2014, 2015 y 2016. Las estaciones subrayadas eran ya operativas para O₃ en 2003 y las subrayadas en negrita para O₃ y NO₂ en dicho año. AM, Ayuntamiento de Madrid, CyL, Castilla y León, CLM, Castilla La Mancha, CAM, Comunidad de Madrid, MAPAMA (red EMEP). UF, urbana de fondo, SF, sub-urbana de fondo; RF regional de fondo; RFREM, RF-remota; UI, urbana industrial; UT urbana de tráfico.

NOMBRE	RED	TIPO	LATITUD	LONGITUD	ALTITUD
<u>ÁVILA 2</u>	CyL	SF	40.66	-4.70	1150
<u>CUENCA</u>	CLM	UF	40.06	-2.13	948
<u>AZUQUECA HENARES</u>	CLM	UF	40.57	-3.26	600
<u>CAMPISÁBALOS</u>	MAPAMA	RFREM	41.27	-3.14	1360
<u>GUADALAJARA</u>	CLM	UF	40.63	-3.17	620
<u>ALCALÁ DE HENARES</u>	CAM	UT	40.48	-3.38	589
<u>ALCOBENDAS</u>	CAM	UT	40.54	-3.64	671
<u>ALCORNÓN</u>	CAM	UF	40.34	-3.83	693
<u>ALGETE</u>	CAM	SF	40.59	-3.50	721
<u>ARANJUEZ</u>	CAM	UF	40.04	-3.59	512
<u>ARGANDA DEL REY</u>	CAM	UI	40.30	-3.46	584
<u>EL ATAZAR</u>	CAM	RFREM	40.91	-3.47	995
<u>COLMENAR VIEJO</u>	CAM	UT	40.67	-3.77	905
<u>COLLADO VILLALBA</u>	CAM	UT	40.63	-4.01	873
<u>COSLADA</u>	CAM	UT	40.43	-3.55	594
<u>FUENLABRADA</u>	CAM	UI	40.28	-3.80	674
<u>GETAFE</u>	CAM	UT	40.31	-3.72	622
<u>GUADALIX DE LA S.</u>	CAM	RF	40.78	-3.70	852
<u>LEGANÉS</u>	CAM	UT	40.34	-3.74	640
<u>ESCUELAS AGUIRRE</u>	AM	UT	40.42	-3.68	672
<u>ARTURO SORIA</u>	AM	UF	40.44	-3.64	698
<u>VILLAVERDE</u>	AM	UF	40.35	-3.71	593
<u>FAROLILLO</u>	AM	UF	40.39	-3.73	625
<u>CASA DE CAMPO</u>	AM	SF	40.42	-3.75	645
<u>BARAJAS – PUEBLO</u>	AM	UF	40.47	-3.58	631
<u>P. DEL CARMENARMEN</u>	AM	UF	40.42	-3.70	657
<u>BARRIO DEL PILAR</u>	AM	UT	40.48	-3.71	673
<u>RETIRO</u>	AM	UF	40.41	-3.69	672
<u>ENSANCHE VALLECAS</u>	AM	UF	40.37	-3.61	630
<u>FERNANDEZ LADREDA</u>	AM	UT	40.38	-3.72	605
<u>EL PARDO</u>	AM	SF	40.52	-3.77	700
<u>JUAN CARLOS I</u>	AM	SF	40.47	-3.61	669
<u>TRES OLIVOS</u>	AM	UF	40.50	-3.69	715
<u>MAJADAHONDA</u>	CAM	SF	40.45	-3.87	722
<u>MÓSTOLES</u>	CAM	UF	40.32	-3.88	650
<u>ORUSCO DE T.</u>	CAM	RFREM	40.29	-3.22	795
<u>RIVAS-VACIAMADRID</u>	CAM	SF	40.36	-3.54	610
<u>S. MARTIN VALDEIGLE</u>	CAM	RF	40.37	-4.40	707
<u>TORREJON DE ARDOZ</u>	CAM	SF	40.46	-3.48	581
<u>VALDEMORO</u>	CAM	SF	40.19	-3.68	610
<u>VILLAR DEL PRADO</u>	CAM	RFREM	40.25	-4.27	469
<u>VILLAREJO DE SALVANES</u>	CAM	ST	40.17	-3.28	761
<u>SEGOVIA 2</u>	CyL	UT	40.96	-4.11	952
<u>EST. LA SAGRA (ILLESCAS)</u>	CLM	SF	40.12	-3.83	548
<u>S. PABLO DE LOS MONTES</u>	MAPAMA	RFREM	39.55	-4.35	917
<u>TALAVERA DE LA REINA</u>	CLM	UF	39.96	-4.85	369
<u>TOLEDO2</u>	CLM	UF	39.87	-4.02	500
<u>TRES CANTOS</u>	CIEMAT	RF	40.59	-3.73	705
<u>COTOS</u>	CIEMAT	RFREM	40.82	-3.95	1850
<u>BOLA DEL MUNDO</u>	CIEMAT	RFREM	40.74	-3.97	2260

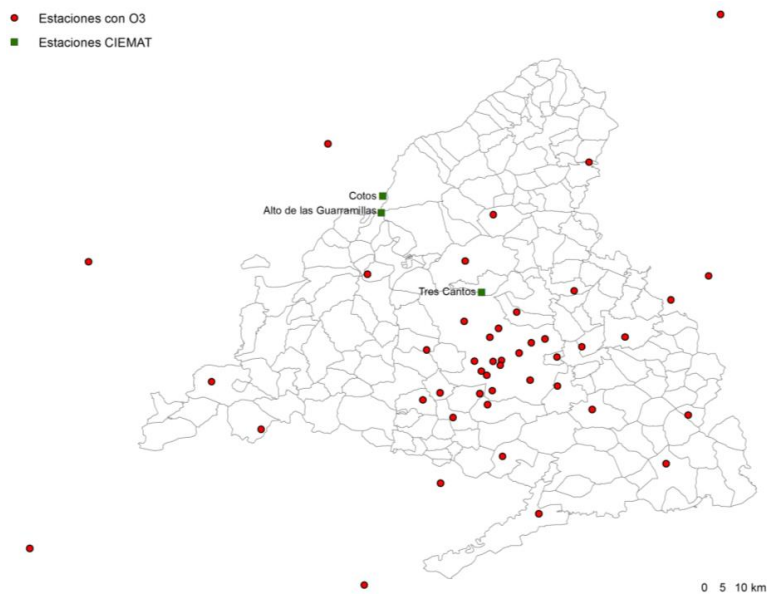


Figura 3.1. Distribución espacial de las estaciones de medida de O_3 y NO_2 seleccionadas para el presente estudio (ver detalles en Tabla 1). Las estaciones marcadas en verde corresponden a las 3 estaciones experimentales del CIEMAT.

3.1.2. Medidas con dosímetros de O_3 y NO_2

Durante la campaña se han instalado en la zona de estudio un total de 200 dosímetros de O_3 y 200 de NO_2 (100 de cada contaminante, por quincena de campaña). De acuerdo a criterios de calidad y criterios económicos, finalmente se seleccionaron los tubos pasivos GRADKO.

Además de los dosímetros, se han instalado tres sensores de O_3 (CAPTOR) que permiten estudiar la variabilidad espacial con mayor resolución temporal (minutal / horaria). Estas medidas se complementarán con las obtenidas en las estaciones de la red de vigilancia ambiental de la CAM y del Ayuntamiento de Madrid.

La selección de los puntos de muestreo fue realizada por el IDAEA-CSIC y consensuada con el resto de equipos participantes (MAPAMA, CAM, Ayuntamiento, CIEMAT, CSIC, ISCIII, y UPM). Para la instalación de los dosímetros se crearon grupos de 1 a 3 personas y se colocaron y recogieron los dosímetros en un corto periodo de tiempo. Ello fue posible gracias a la participación abundante personal de los equipos involucrados, especialmente de aquellos ubicados en Madrid.

La adquisición fue realizada por el IDAEA CSIC. Los tubos pasivos fueron identificados y repartidos en 10 paquetes correspondientes a cada grupo de instaladores. Una vez clasificados se remitieron se procedió a distribuirlos a los equipos participantes. Ello

En la Tabla 3.2 y Figura 3.2, se muestran los detalles de las ubicaciones de los dosímetros.

Se realizaron dos muestreos consecutivos, que permiten integrar las concentraciones de NO_2 y O_3 en los periodos 29/06 a 13/07/2016 y 13/07 a 27/07/2016.

El primer set de dosímetros se instaló el día 29/07/2016. El día 13/07/2016 se recogió el primer set de dosímetros y se procedió a instalar el segundo en los mismos puntos. El porcentaje de tubos recogidos respecto a los colocados fue >95%.

Una vez recogidos los tubos muestreados en las dos campañas, los dosímetros se realizan las determinaciones analíticas y posteriormente se ha producido al cálculo de las concentraciones finales en aire ambiente para los dos periodos.

Tabla 3.2. Coordenadas de las localizaciones de los puntos de medida con dosímetros de O₃ y NO₂

Cod	Long	Lat	Cod	Long	Lat	Cod	Long	Lat
M68	-3.10	40.36	M29	-3.57	40.74	M28	-3.76	40.74
M40	-3.29	40.66	M56	-3.31	40.43	M81	-3.77	40.18
M32	-3.31	40.78	M48	-3.38	40.54	M35	-3.87	40.63
M31	-3.38	40.76	M39	-3.39	40.63	M36	-3.68	40.61
M22	-3.40	40.83	M38	-3.51	40.62	M45	-3.88	40.55
M23	-3.25	40.82	M46	-3.59	40.59	M75	-3.68	40.24
M17	-3.35	40.94	M47	-3.43	40.54	M74	-3.81	40.25
M11	-3.25	41.01	M65	-3.38	40.34	M63	-3.93	40.35
M5	-3.23	41.13	M64	-3.51	40.33	M55	-3.95	40.45
M4	-3.31	41.11	M76	-3.59	40.26	M44	-3.99	40.55
M3	-3.42	41.11	M26	-3.98	40.78	M25	-4.04	40.73
M10	-3.44	41.01	M97	-3.98	40.83	M33	-4.05	40.64
M21	-3.48	40.83	M98	-3.73	40.59	M41	-4.24	40.56
M95	-3.68	40.00	M86	-3.28	40.17	M42	-4.15	40.54
M83	-3.60	40.16	M80	-3.22	40.29	M43	-4.09	40.55
M57	-3.26	40.42	M77	-3.46	40.30	M54	-4.05	40.42
M66	-3.32	40.36	M94	-3.59	40.03	M53	-4.17	40.44
M67	-3.25	40.35	M16	-3.47	40.91	M52	-4.24	40.45
M87	-3.10	40.23	M1	-3.60	41.10	M51	-4.30	40.46
M79	-3.32	40.25	M2	-3.46	41.08	M62	-4.04	40.36
M78	-3.45	40.26	M6	-3.73	40.99	M61	-4.14	40.35
M88	-3.06	40.16	M7	-3.67	41.01	M60	-4.25	40.38
M96	-3.78	39.94	M8	-3.59	41.03	M73	-3.93	40.27
M93	-3.15	40.11	M9	-3.47	41.03	M72	-4.03	40.30
M92	-3.24	40.07	M12	-3.85	40.92	M71	-4.13	40.28
M91	-3.38	40.10	M13	-3.74	40.91	M59	-4.33	40.37
M90	-3.45	40.08	M14	-3.70	40.94	M70	-4.44	40.26
M85	-3.42	40.15	M15	-3.60	40.93	M69	-4.51	40.26
M84	-3.50	40.15	M18	-3.84	40.84	M58	-4.40	40.37
M89	-3.51	40.06	M19	-3.76	40.83	M82	-3.68	40.19
M37	-3.58	40.64	M20	-3.61	40.82	M24	-3.70	40.78
M30	-3.49	40.75	M27	-3.90	40.74			

Un número considerable de dosímetros se colocaron por duplicado en estaciones de control de calidad del aire con el fin de comparar los valores de concentración obtenidos con los registrados por analizadores de referencia, pues la dosimetría no es método de referencia y es mucho menos exacto y preciso que los métodos de referencia. Con esta inter-comparación se corrigen los datos de dosimetría para replicar el método de referencia lo más aproximadamente posible. Así mismo en otro número considerable de puntos de medida se ubicaron replicados para evaluar la reproducibilidad del método GRADKO. Las

Tablas 3.3 y 3.4 y Figuras 3.3 y 3.4 muestran los resultados de la inter-comparación y de la reproducibilidad.

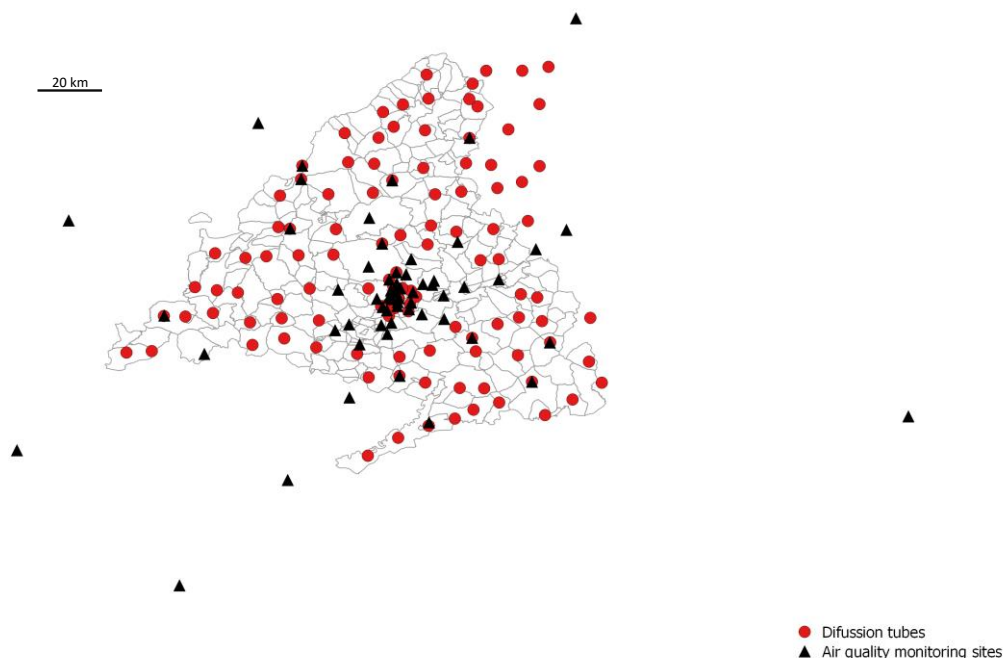


Figura 3.2. Distribución espacial de los puntos de medida con dosímetros de O_3 y NO_2 seleccionados para el presente estudio (ver detalles en Tabla 3.2). Hay puntos coincidentes donde se colocaron dosímetros en las estaciones de calidad del aire.

Los resultados de las inter-comparaciones y reproducibilidad muestran mejores resultados para los dosímetros GRADKO de NO_2 que para los de O_3 , tanto en proximidad a los valores de los equipos de referencia ($R^2=0.95$ con una pendiente de regresión, próxima a 1.0, de 0.93, y una constante de tan solo $0.64 \mu g/m^3$), como en la reproducibilidad ($R^2=0.99$, pendiente de regresión de 0.95, y una constante $0.60 \mu g/m^3$). En el caso del O_3 , la comparación de los dosímetros con los equipos de referencia dio lugar a una $R^2=0.65$, con una pendiente de regresión de 0.30, y una constante de $52.5 \mu g/m^3$, mientras que el test de reproducibilidad dio lugar a una $R^2=0.62$, con una pendiente de regresión de 0.60, y una constante de $43.1 \mu g/m^3$. Estos resultados eran esperables de experiencias anteriores y cabe recordar que por ello el método no se considera de referencia sino indicativos. No obstante, los valores obtenidos con los dosímetros GRADKO han sido corregidos con las respectivas ecuaciones de inter-comparación para dar los valores más aproximadamente posibles a aquellos obtenidos con equipos de referencia. Así pues, todos los valores expuestos en los resultados de este estudio son valores corregidos respecto a los de referencia.

Tabla 3.3. Resultados de la inter-comparación de medidas con dosímetros GRADKO replicados con equipos de referencia de las estaciones de calidad del aire seleccionados a tal fin. Chem, método de referencia de quimi-luminiscencia para NO₂; UV, método de referencia de espectrometría ultravioleta para O₃.

Estación	Periodo		Cod	NO ₂ µg/m ³				O ₃ µg /m ³			
				Réplica-1	Réplica-2	Media	Chem	Réplica-1	Réplica-2	Media	UV
Villarejo de Salvanes	13/07/2016	27/07/2016	M86	12	10	11	8	85	87	86	87
Orusco de T.	13/07/2016	27/07/2016	M80	3	3	3	3	109	90	100	.
Arganda del rey	13/07/2016	27/07/2016	M77	14	14	14	15	90	74	82	82
Aranjuez	13/07/2016	27/07/2016	M94	10	10	10	10	83	93	88	82
Barrio del Pilar	13/07/2016	27/07/2016	M50	34	34	34	31	84	90	87	82
Tres Olivos	13/07/2016	27/07/2016	M49	21	22	21	22	92	102	97	
El Atazar	13/07/2016	27/07/2016	M16	3	3	3	4	145	112	129	101
San Martin de Valdeiglesias	13/07/2016	27/07/2016	M58	7	7	7	7	114	115	114	92
Valdemoro	13/07/2016	27/07/2016	M82	19	18	18	17	111	103	107	80
Collado Villalba	13/07/2016	27/07/2016	M34	26	29	28	32	87	84	86	70
Guadalix de la Sierra	13/07/2016	27/07/2016	M24	7	8	8	8	115	110	112	82
Villarejo de Salvanes	29/06/2016	13/07/2016	M86	12	12	12	11	195	185	190	
Orusco de T.	29/06/2016	13/07/2016	M80	4	4	4	6	158	132	145	102
Arganda del rey	29/06/2016	13/07/2016	M77	16	15	16	17	124	102	113	86
Aranjuez	29/06/2016	13/07/2016	M94	13	13	13	12	121	119	120	81
Barrio del Pilar	29/06/2016	13/07/2016	M50	45	42	43	35	88	88	88	73
Tres Olivos	29/06/2016	13/07/2016	M49	29	30	29	29	103	106	104	85
El Atazar	29/06/2016	13/07/2016	M16	3	3	3	4	208	146	177	105
San Martin de Valdeiglesias	29/06/2016	13/07/2016	M58	8	7	7	7	127	154	141	93
Valdemoro	29/06/2016	13/07/2016	M82	19	19	19	16	108	108	108	84
Collado Villalba	29/06/2016	13/07/2016	M34	25	25	25	29	131	104	118	
Guadalix de la Sierra	29/06/2016	13/07/2016	M24	8	8	8	8	125	123	124	84
CIEMAT Tres cantos	29/06/2016	13/07/2016	M98			11	11				
CIEMAT Cotos	29/06/2016	13/07/2016	M97			4	2				
CIEMAT Bola del mundo	29/06/2016	13/07/2016	M26			3	2				

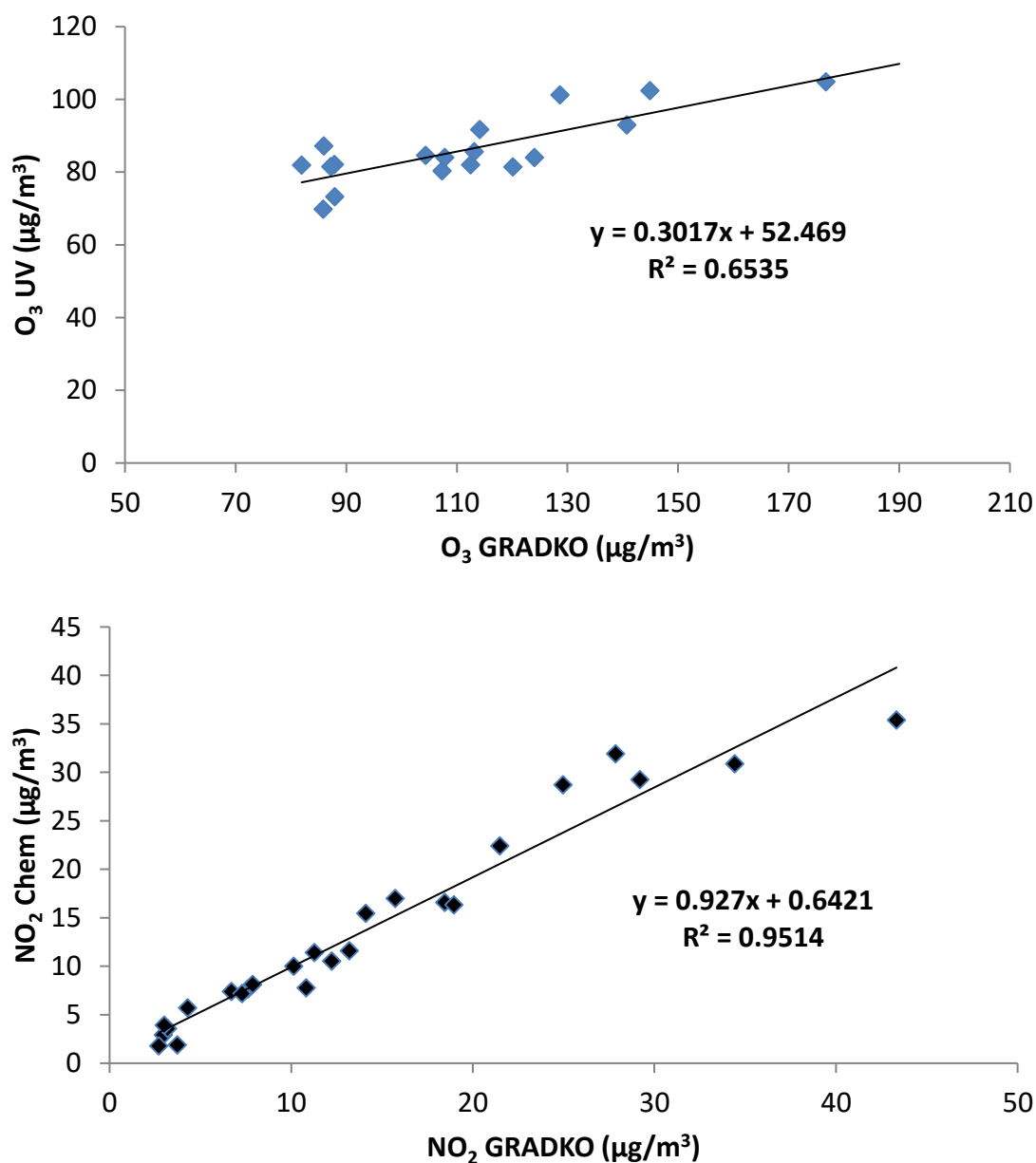


Figura 3.3. Resultados de la inter-comparación de medidas con dosímetros GRADKO replicados con equipos de referencia de las estaciones de calidad del aire seleccionados a tal fin. Chem, método de referencia de chemi-luminiscencia para NO₂; UV, método de referencia de espectrometría ultravioleta para O₃.

Tabla 3.4. Resultados del ejercicio de reproducibilidad de las medidas en puntos de medida seleccionados con dosímetros GRADKO para NO₂ y O₃.

Cod	NO ₂ µg/m ³		Réplica	O ₃ µg/m ³		Réplica
M86	12	12	12	195	185	185
M80	4	4	4	158	132	132
M77	16	15	15	124	102	102
M94	13	13	13	121	119	119
M50	45	42	42	88	88	88
M49	29	30	30	103	106	106
M16	3	3	3	208	146	146
M58	8	7	7	127	154	154
M82	19	19	19	108	108	108
M34	25	25	25	131	104	104
M24	8	8	8	125	123	123

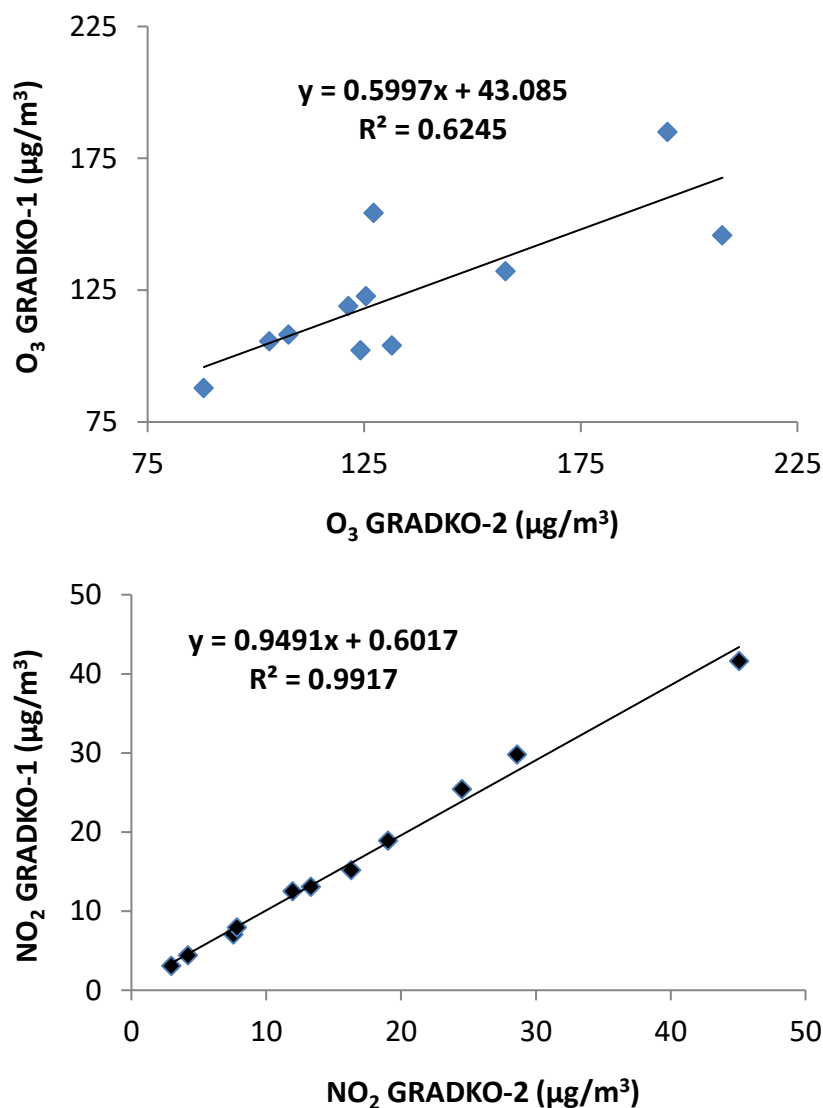


Figura 3.4. Resultados del ejercicio de reproducibilidad de las medidas en puntos de medida seleccionados con dosímetros GRADKO para NO₂ y O₃.

3.2. Actividad 2. Interpretación de la variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores

Esta actividad se ha realizado en base a medidas en las tres estaciones siguientes, en un transepto SE-NW desde el centro de Madrid (Figura 3.5), siendo operativas desde 04 a 27/07/2016: 1) Instituto de Ciencias Agrarias del CSIC, en la calle Serrano, 117; 2) en las instalaciones del CIEMAT, en la Avenida Complutense; 3) en la cabina de control de la calidad del aire del ISCIII en Majadahonda. Además, en Majadahonda también se realizaron medidas en las pistas de atletismo de Majadahonda durante la realización de los perfiles verticales (Actividad 3).

Estas estaciones estaban ya equipadas con algunos de los instrumentos necesarios para la campaña. Entre el 04 y 27/07/2016 se instalaron una serie de equipos en cada una de las estaciones que complementan los equipos ya disponibles. De esta manera, todas las estaciones estuvieron equipadas con un set comparable de equipos, incluyendo analizadores de O₃ y NO_x. Previamente a la campaña se realizó la calibración de los analizadores de O₃ y la verificación de los analizadores de NO_x en los laboratorios del ISCIII.

A continuación, se describen las estaciones seleccionadas para el estudio, indicando los equipos existentes en la estación y aquellos que se instalaron para complementar las medidas.

3.2.1. Estación CSIC: Fondo urbano

Esta estación de medida está ubicada en un laboratorio del IFQR-CSIC de la planta 6ª del edificio del Instituto de Ciencias Agrarias (ICA) del CSIC (Figuras 3.5 y 3.6), localizado en el centro de Madrid, en un área de fondo urbano (CSIC-Calle Serrano). Todos los equipos estaban operativos el día 04/07/2016, excepto el PSM que comenzó las medidas el día 09/07/2016, y el SMPS y CPCs con los que debido a problemas instrumentales no fue posible medir durante toda la campaña. Los instrumentos ubicados en la estación del IFQR-CSIC fueron:

- Instrumentos del IFQR-CSIC ubicados en la estación:
 - LP-DOAS y MAX-DOAS, utilizados para medidas de gases en la columna de aire, como O₃, NO₂ y otros gases traza como vapor de agua, ácido nitroso, formaldehído, etc.
 - Analizador NO_x: Teledyne API Modelo 200EU.
 - Analizador de O₃: Modelo 202 Ozone Monitor - 2B Technologies.
- Instrumentos adicionales (Figura 3.6):
 - SMPS TSI3082 equipado con un nano-DMA con fuente de RX (IDAEA-CSIC): para la medida de la distribución granulométrica de UFP en el rango 8-120 nm.
 - PSM / AirModus (Universidad de Birmingham): medida del modo de nucleación (>1 nm).
 - CPC 3775 (Univ. de Birmingham): número total de partículas >2.5nm.

- Aethalómetro (AE33, CIEMAT): Medida de absorción en 7 longitudes de onda, y de los niveles de concentración de carbono negro equivalente (eBC).
- OPC GRIMM1107 (IDAEA-CSIC): medidas de niveles de concentración másica de PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ en el rango 0.3-10µm.



Figura 3.5. Localización de las 3 estaciones de medidas intensivas (CSIC, CIEMAT, ISCIII) y de medidas de perfiles verticales (MJDH).

3.2.2. CIEMAT: Fondo urbano-suburbano

La siguiente estación en dirección NW (Figura 3.5) es la estación de investigación atmosférica del CIEMAT (Figuras 3.7 a 3.9), representativa del fondo suburbano, ubicada en las instalaciones del CIEMAT. Los instrumentos propios de la estación del CIEMAT fueron:

- Instrumentos del CIEMAT ya ubicados en la estación:
 - LP-DOAS, utilizado para medidas de gases en la columna de aire, como O₃, NO₂ y otros gases traza como vapor de agua, ácido nitroso, formaldehído, etc.

- SMPS (TSI3080): para la medida de la distribución granulométrica de UFP en el rango 15-660 nm.
- Aethalómetro (AE33): Medida de absorción en 7 longitudes de onda, y de los niveles de concentración de carbono negro equivalente (eBC).
- TEOM: medidas de niveles de concentración másica de PM2.5 y PM10.
- ACSM: "Aerosol Chemical Speciation Monitor" (Aerodyne) para la determinación en tiempo real de sulfatos, nitratos, amonio y orgánicos. Este equipo estuvo operativo a partir del 13/07/2016.
- 2 captadores de alto volumen MCV: para realizar el muestreo de PM2.5 (Figura 3.7).

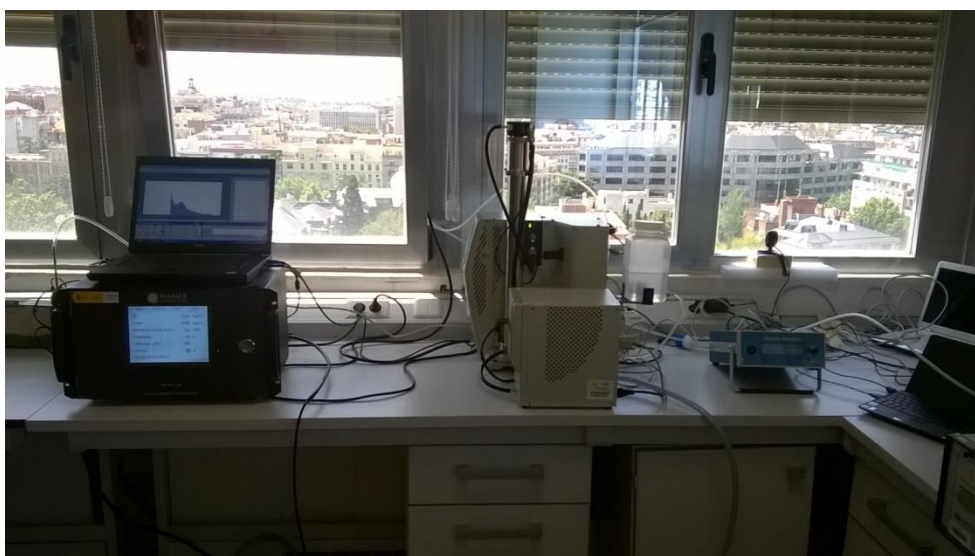


Figura 3.6. Equipos instalados en la estación del CSIC-ICA-IFQR.



Figura 3.7. Captadores de alto volumen ubicados en la terraza de la estación del CIEMAT

- Instrumentos adicionales (Figuras 3.8 y 3.9):
 - Analizador de NO_x: THERMO 17i (IDAEA-CSIC).
 - Analizador de O₃: THERMO 49i (IDAEA-CSIC).
 - Nano Enhancer TSI 3777 + clasificador electrostático TSI 3082 + 1nm DMA TSI 3086 + CPC TSI 3772 (TSI-Álava Ingenieros): distribución granulométrica de partículas en el rango 1-30 nm y número de partículas > 1nm.
 - CPC TSI 3772 CEN (TSI-Álava Ingenieros) número total de partículas >7 nm.
 - CPC 3776 (TSI-Álava Ingenieros): número total de partículas >2.5 nm.



Figura 3.8. Analizadores de NO_x/NH₃ y O₃ del CSIC y equipos para la medida de la distribución granulométrica de las UFP desde 1nm a 800 nm suministrados por TSI-Álava Ingenieros, instalados en la estación del CIEMAT.



Figura 3.9. Equipos para la medida de la distribución granulométrica de las UFP desde 1nm a 800 nm (Nano Enhancer TSI 3777; SMPS TSI 3082 y CPC TSI 3772 CEN, suministrados por TSI-Álava Ingenieros, instalados en la estación del CIEMAT).

3.2.3. ISCIH Majadahonda: Fondo sub-urbano

Por último, en el sector más al NW del transecto (Figura 3.5), está la estación del ISCIH (Figuras 3.10 a 3.13). Esta estación está ubicada en el ISCIH (Majadahonda). El ISCIH es además laboratorio del patrón nacional de O₃ y por ello se realizó la inter-comparación de los analizadores de gases previamente a la campaña de medida.

Durante el periodo de muestreo se estaban realizando obras al lado de la estación de muestreo. Las emisiones de los vehículos de la obra impactaron muy probablemente los niveles de concentración de NO_x, BC, COVs y PM₁, mientras que las emisiones fugitivas influenciaron los niveles de PM₁₀.

Los instrumentos propios de la estación (ISCIH) son:

- Instrumentos ubicados en la estación:
 - Analizadores convencionales de NO_x y O₃ (Thermo). Método de referencia acreditado.
 - Captador de partículas DIGITEL equipado con cabezal de PM_{2.5}. Método de referencia acreditado.
- Instrumentos adicionales:
 - Unidad Móvil MASSALYA de la Universidad de Marsella, equipada con:
 - TOF-PTRMS (IONICON PTR-TOF 8000): medida en tiempo real de compuestos orgánicos volátiles (COVs).
 - SMPS TSI 3080: para la medida de la distribución granulométrica de UFP en el rango 9-360 nm.
 - OPC GRIMM1108: medidas de niveles de concentración de PM_x en el rango 0.3-1µm.
 - Fotómetro de absorción multi-ángulo (MAAP): medida de los coeficientes de absorción en una longitud de onda, y de los niveles de concentración de carbono negro equivalente (eBC).
 - Otros instrumentos (instalados en la cabina del ISCIH):
 - CPC TSI 3776 (IDAEA-CSIC): número total de partículas >2.5 nm.
 - CPC 3783 (IDAEA-CSIC): número total de partículas >7nm.
 - PSM (AirModus): medida del modo de nucleación (>1nm).
 - ACSM: "Aerosol Chemical Speciation Monitor" (IDAEA-CSIC) para la determinación en tiempo real de sulfatos, nitratos, amonio y orgánicos.
 - Monitor LGR CH₄/CO₂ (IC3/J. A. Morguá).
 - Monitor LGR NH₃/H₂S (IC3/J. A. Morguá).



Figura 3.10. Cabinas y captadores de alto y bajo volumen ubicados en la estación del ISCIII en Majadahonda.



Figura 3.11. Cabina y equipos de medida (SMPS, MAAP, HR-ToF-PTRMS, GRIMM) de la unidad móvil de la Universidad de Marsella en la estación del ISCIII en Majadahonda.



Figura 3.12. Equipos para la medida de la distribución granulométrica de las UFP desde 1nm a 800 nm. Arriba PSM Airmodus, cedido por la empresa Airmodus, representada en España por SOL-MA). Abajo equipos CPC (TSI 3783 y TSI 3776 del CSIC).

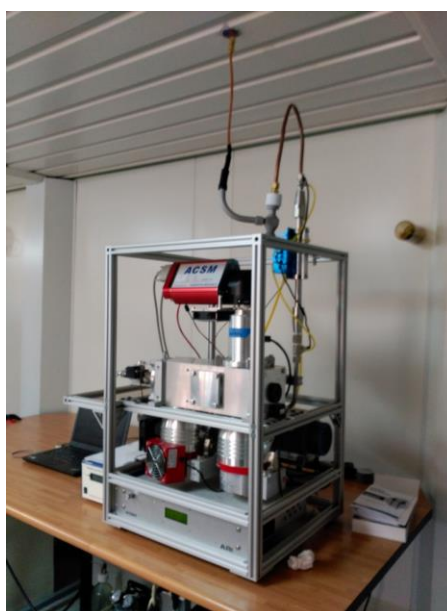


Figura 3.13. Detalle del Aerosol Chemical Speciation Monitor" (ACSM) del CSIC, instalado en la cabina del ISCIII que permite la determinación en tiempo real de sulfatos, nitratos, amonio y orgánicos.

En la Tabla 3.5 se resumen los parámetros medidos en cada una de las estaciones y los instrumentos utilizados. Como se puede observar todas las estaciones estuvieron equipadas con un set de instrumentos equivalente, excepto el ACSM, no disponible en

la estación del IQFR-CSIC. Por otra parte, el TOF-PTRMS y los gases de efecto invernadero ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$) solo se midieron en la estación del ISCIII.

El carbono negro equivalente (eBC) se midió con un Aethalómetro en CIEMAT y en ICA-CSIC, y con un MAAP en el ISCIII. Estos resultados no son directamente comparables y es necesario realizar una corrección.

Tabla 3.5. Parámetros medidos en cada una de las estaciones y los instrumentos utilizados. * Solamente desde 13/07/2016

	CSIC	CIEMAT	ISCIII
Niveles de PM_x	GRIMM 1107	TEOM $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	GRIMM 1108
Absorción (eBC) 1 λ	---	---	MAAP
Absorción (eBC) 7 λ	AE33	AE33	---
Número UFP UFP	CPC TSI 3775 >2.5nm	CPC TSI 3772 CEN >7nm CPC TSI 3776 >2.5nm	CPC TSI 3776 >2.5nm CPC TSI 3783 >7nm
Distribución UFP 10-800 nm	SMPS TSI 3082 8-120 nm	SMPS TSI 3080 15-660 nm	SMPS TSI 3080
Modo nucleación >1nm	PSM Airmodus A10 >1nm	NanoEnhancer system (TSI 3777 + TSI 3086 +TSI 3082 + TSI 3772) 1-30nm	PSM Airmodus A11 >1nm
PM1: Compuestos no- refractarios: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , orgánicos	---	ACSM*	ACSM
Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	---	---	PTRMS Ionicon PTR TOF 8000
NO_x	Teledyne API	Thermo 17i (NO_x/NH_3)	Thermo
O_3	202 2b Techn.	Thermo 49i	Thermo
Otros gases	---	---	$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$
Captadores de alto volumen con cabezal $\text{PM}_{2.5}$ para recogida de filtros	MCV	---	DIGITEL

3.2.4. Pista de atletismo de Majadahonda: Fondo sub-urbano

Al NW de la estación del ISCIII, en la pista de atletismo y campo de rugby de Majadahonda (Figura 3.5), se realizaron medidas de los perfiles verticales de concentración de UFP, O_3 y otros parámetros, utilizando globos cautivos instrumentados. Durante la realización de estas medidas se llevaron a cabo en paralelo medidas en superficie de los mismos parámetros utilizando los mismos instrumentos miniaturizados instalados en el globo cautivo. Estos equipos fueron:

- HyOPC (Universidad Hanyang): medidas de niveles de concentración de PM_x .

- HyCPC (Universidad Hanyang): número total de partículas >7nm.
- HySMPS (Universidad Hanyang): distribución granulométrica de partículas, rango 8-240 nm.
- AE51 (IDAEA-CSIC): medida de los coeficientes de absorción en una longitud de onda, y de los niveles de concentración de (eBC).
- POM (IDAEA-CSIC): medida de concentraciones de O₃.

3.2.5. Análisis off-line de química de PM2.5

Como hemos indicado anteriormente, en ISCIII-Majadahonda y CIEMAT-Madrid se recogieron muestras diarias (24h) de PM2.5 en filtros de fibra de cuarzo (Pallflex Tissuquartz 2500 QAT-UP) mediante captadores de alto volumen (DIGITEL-DH80 y MCV-CAV, 30 m³/h, respectivamente).

Los análisis gravimétricos se llevaron a cabo mediante el procedimiento recomendado por la directiva EN12341 (los filtros fueron acondicionados a 20±2°C y 50±5% RH y pesados antes y después de ser muestreados hasta que se obtuvieron valores estables). Después, los filtros fueron tratados y analizados con diversas técnicas para determinar las concentraciones de compuestos carbonosos (OC y EC), iones solubles (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺), y elementos mayoritarios y traza (Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, P, Ti, Mn, Sr, Rb, Zn, Cu, Sb, Sn, Pb, V, Ni, Co, entre otros), de acuerdo con la metodología descrita en Querol et al. (2008).

Se llevó a cabo una digestión ácida (HF: HClO₄:HNO₃) de 1/4 de cada filtro para obtener soluciones para el análisis de los elementos mayoritarios y traza por ICP-AES, (IRIS Advantage TJA Solutions, THERMO), y ICP-MS, (X Series II, THERMO), respectivamente. Los iones solubles fueron determinados a partir de lixiviados de cuatro secciones de cada filtro de 30mm de diámetro. Las concentraciones de Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ fueron determinadas mediante cromatografía iónica de alta eficacia (HPLC). Las concentraciones de NH₄⁺ fueron determinadas mediante espectrofotometría visible. Finalmente, los niveles de carbono orgánico y elemental (OC y EC) fueron determinados directamente en secciones de 1.5 cm² de filtro mediante un analizador termo-óptico (SUNSET, protocolo EUSAAR2, Cavalli et al., 2010). Las concentraciones de CO₃²⁻ y SiO₂ fueron determinadas indirectamente a partir de Ca, (CO₃²⁻=1.5 Ca) y Al (SiO₂=3 Al₂O₃) basándose en resultados experimentales (Querol et al., 2001). La materia orgánica (OM) fue determinada a partir del OC (Turpin and Lim, 2001; Russell, 2003).

3.3. **Actividad 3. Interpretación de la variabilidad vertical de los valores de concentración de O₃ y UFP**

Durante la campaña se realizaron múltiples perfiles de concentración de O₃ y de concentración en masa y en número de partículas y de UFP, utilizando globos cautivos. Los perfiles se realizaron en las pistas de Atletismo de Majadahonda (Figura 3.5) en el periodo 11 a 14/07/2016 (Figuras 14 y 15). Se utilizaron dos globos cautivos y un equipo

de sondeo de la Universidad de Hanyang que permitió obtener 28 perfiles de niveles de UFP, O₃, BC y PM_x, así como parámetros meteorológicos hasta una altura de 1200 sobre la superficie (Tabla 3.6).

La campaña fue coordinada por IDAEA-CSIC, y se realizó en colaboración con la Universidad de Hanyang (UH), de la República de Corea del Sur, con el apoyo del CUD de Zaragoza y el CEAM de Valencia.

Tabla 3.6. Lista de perfiles obtenidos en la campaña de medida con globos cautivos.

Día	h inicio (LT)	H final (LT)	Número perfiles	Altura máxima (m s.n.m.)
11/07/2016	20:30	20:45	2	200
12/07/2012	9:02	9:40	2	850
	10:30	11:10	2	1000
	12:10	12:56	2	1100
	14:55	15:43	2	900
13/07/2008	12:45	13:25	2	1000
	13:25	14:00	2	1000
	15:47	16:29	2	1000
	16:29	17:12	2	1100
14/07/2004	10:03	10:44	2	1150
	10:48	12:37	2	1100
	12:46	14:45	2	1200
	15:22	16:02	2	1100
	17:23	18:13	2	1025
	19:12	19:31	2	1100

Los globos fueron equipados con diferentes instrumentos miniaturizados de la Universidad de Hanyang como SMPS, OPC, y CPCs (Figuras 3.14 y 3.15). También se utilizarán sensores de O₃ de UH y del CSIC, y mini-aethalómetros (AE51) para la medida de eBC (del CSIC). Los equipos utilizados fueron:

- Un CPC miniaturizado (Hy-CPC) que mide número de partículas superiores a 3 nm, con una resolución de 1 s y un flujo de 0.125 L/min, utilizando butanol como fluido de trabajo (Lee et al., 2014). La concentración obtenida se identifica como N₃. Estudios previos de inter-comparación con CPCs convencionales han dado muy buenos resultados (Minguillón et al., 2015). En este trabajo utilizaremos los términos UFP y N₃ como equivalentes, aunque estrictamente no lo sean. En este trabajo medimos concentraciones de partículas entre 3 y 1000 nm, mientras que el rango aceptado en ciencias atmosféricas para UFP es el de <100 nm. Sin embargo, el 80% de la concentración total de partículas cae en el rango de las UFP.
- Un SPMPs miniaturizado (Hy-SMPS) para la medida de la distribución de tamaño de partícula en el rango 8-245 nm con resolución de 45 s y flujo de 0.125 L/min (Lee et al., 2015). El instrumento se inter-comparó con un sistema convencional SMPS (DMA, TSI 3081 con un CPC TSI 3772) con resultados muy buenos: Hy-SMPS = 0.71 * SMPS de referencia + 999, R² = 0.88).
- Un contador óptico de partículas (Hy-OPC), que mide el número de partículas en los rangos de 0.3-0.5 µm (PN_{0.3-0.5}), 0.5-1.0 µm (PN_{0.5-1.0}), 1.0-2.0 µm (PN_{1.0-2.0}), y 2.0-5.0 µm (PN_{2.0-5.0}), con una resolución de 1 s y un flujo de 1 L/min.

- Un micro-aethalómetro (MicroAeth AE51), para la medida de niveles de BC con resolución de 5 min y flujo de 0.15 L/min.
- Monitor de O₃ basado en espectrometría UV (POM™ 2B Technologies) con resolución de 10 s. El POM O₃ fue calibrado con respecto a equipos de referencia (n=34; POM O₃= 1.1058* ReferenciaO₃ +4.41, R² = 0.93). Los perfiles verticales se determinan en condiciones normales (25 °C, 1013.2 hPa) y corregidos respecto al método de referencia.
- Un Global Position System (GPS).
- Sensores de temperatura, humedad, presión y dirección y velocidad de viento.



Figura 3.14. Pistas de Atletismo de Majadahonda, donde se realizaron los perfiles verticales utilizando globos cautivos.

La interpretación de la variabilidad de las concentraciones de O₃ se realizará considerando la variación de las concentraciones del número de UFP, de la masa de fracciones granulométricas de material particulado atmosférico, medidas simultáneamente durante los perfiles. La combinación de las medidas realizadas en las tres estaciones consideradas en la actividad 2, así como los resultados obtenidos en las actividades 1 y 2, nos permitirá interpretar las fuentes y procesos que controlan la formación y variabilidad de los contaminantes fotoquímicos.

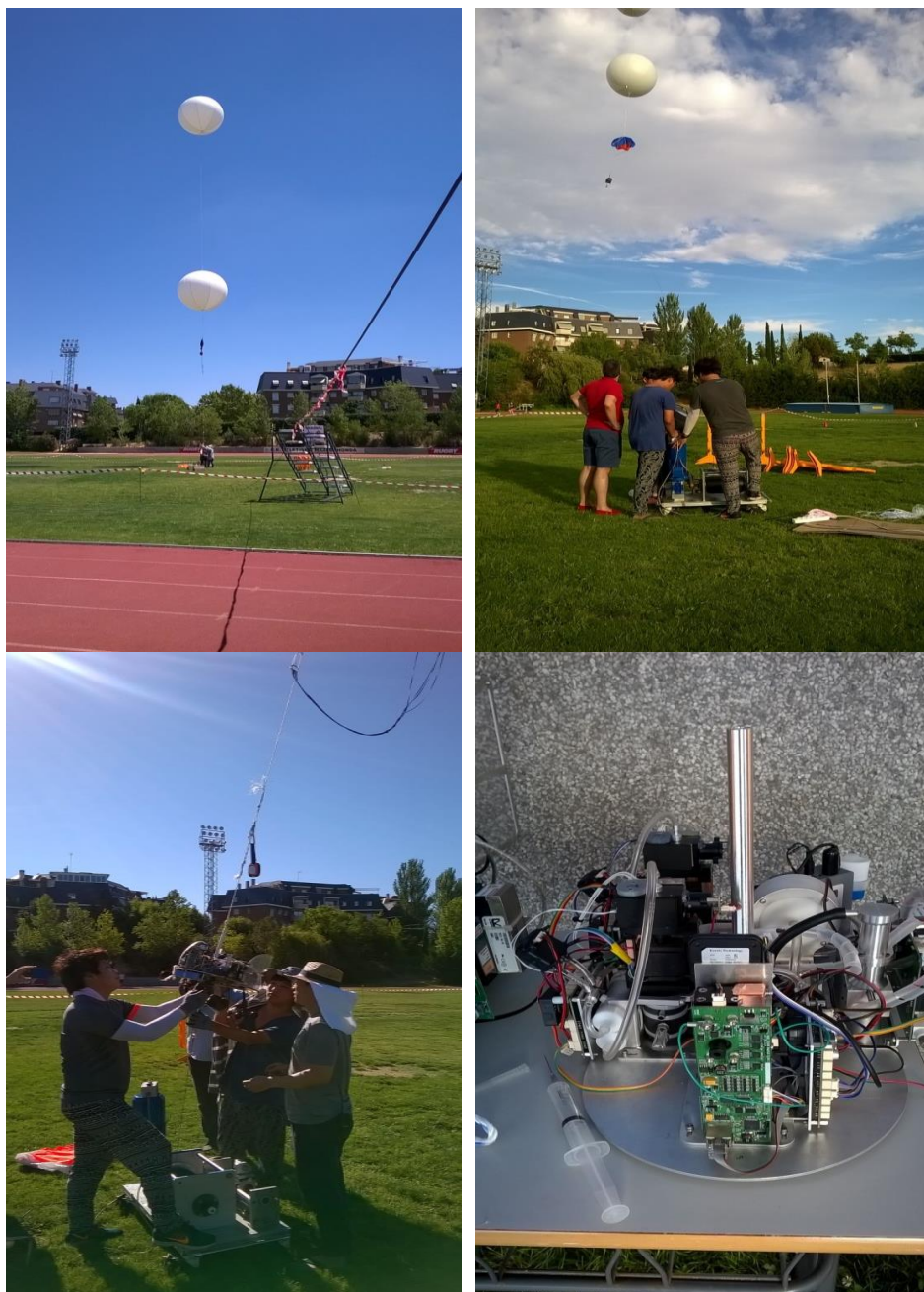


Figura 3.15. Detalles de alguno de los sondeos realizados y de los equipos utilizados en los globos cautivos.

3.4. Escenarios meteorológicos

Se disponen de datos meteorológicos de las torres del CIEMAT y de la cabina de la red de estaciones de la CAM de Majadahonda. En la Figura 3.16 se presenta la evolución temporal de los parámetros meteorológicos durante el periodo de la campaña de medidas. Las medidas obtenidas en las dos estaciones son comparables excepto para alguno de los parámetros como la dirección del viento. Se observa que a partir del 11/07/2016 hay un cambio de las condiciones con una bajada de temperatura y una

variación en la dirección del viento. A partir del día 16/07/2016 las temperaturas incrementan y se observa otro cambio en la dirección del viento (de 50° a >100°).

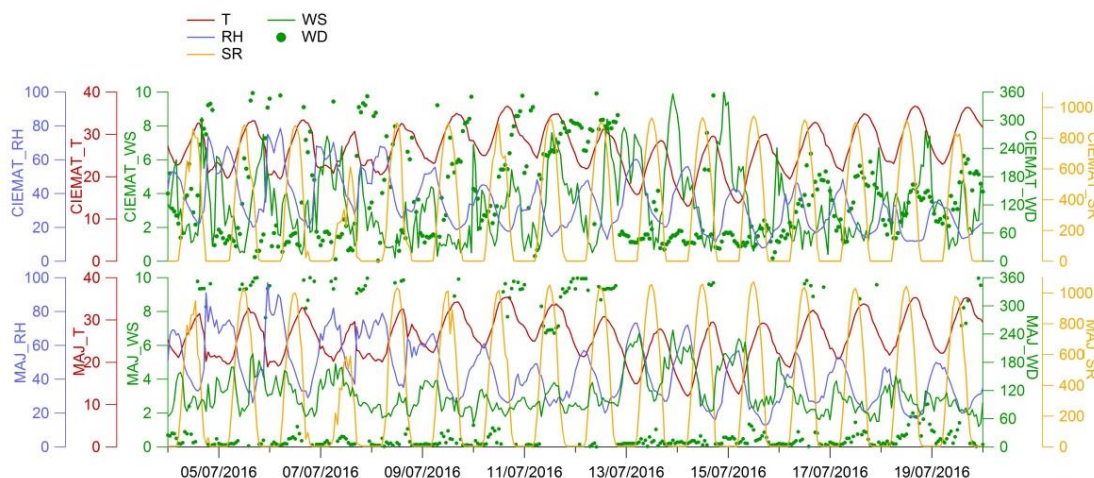


Figura 3.16. Variación temporal de los valores horarios de los parámetros meteorológicos registrados en las estaciones meteorológicas del CIEMAT y de la cabina de calidad del aire de la CAM en Majadahonda.

El análisis de retro-trayectorias (Figura 3.17) confirma el cambio marcado en los escenarios meteorológicos durante el periodo de estudio. Al comienzo del periodo el corto desarrollo espacial de las retro-trayectorias indica que se trata de un escenario caracterizado por ausencia de flujos sinópticos potentes, y dominio de circulaciones regionales, caracterizado por una baja dispersión de los contaminantes. Desde el 07/07/2016 hasta el 11/07/2016 se identifica un episodio de transporte de polvo mineral desde el norte de África en capas altas y medias. A partir del día 11/07/2016 se observa un cambio marcado con un flujo sinóptico marcado que favorece el transporte de masas de aire desde el Atlántico norte. Este escenario coincide con la bajada de temperaturas registrada el día 12/07/2016. Esta situación se mantiene hasta el 17/07/2016. A partir de este día se debilita el flujo sinóptico y se re-instalan las recirculaciones regionales, con posibles aportes desde el norte de África en capas altas. Como es de esperar estos escenarios van a definir la variabilidad de los parámetros de calidad del aire medidos a lo largo de la campaña de medida.

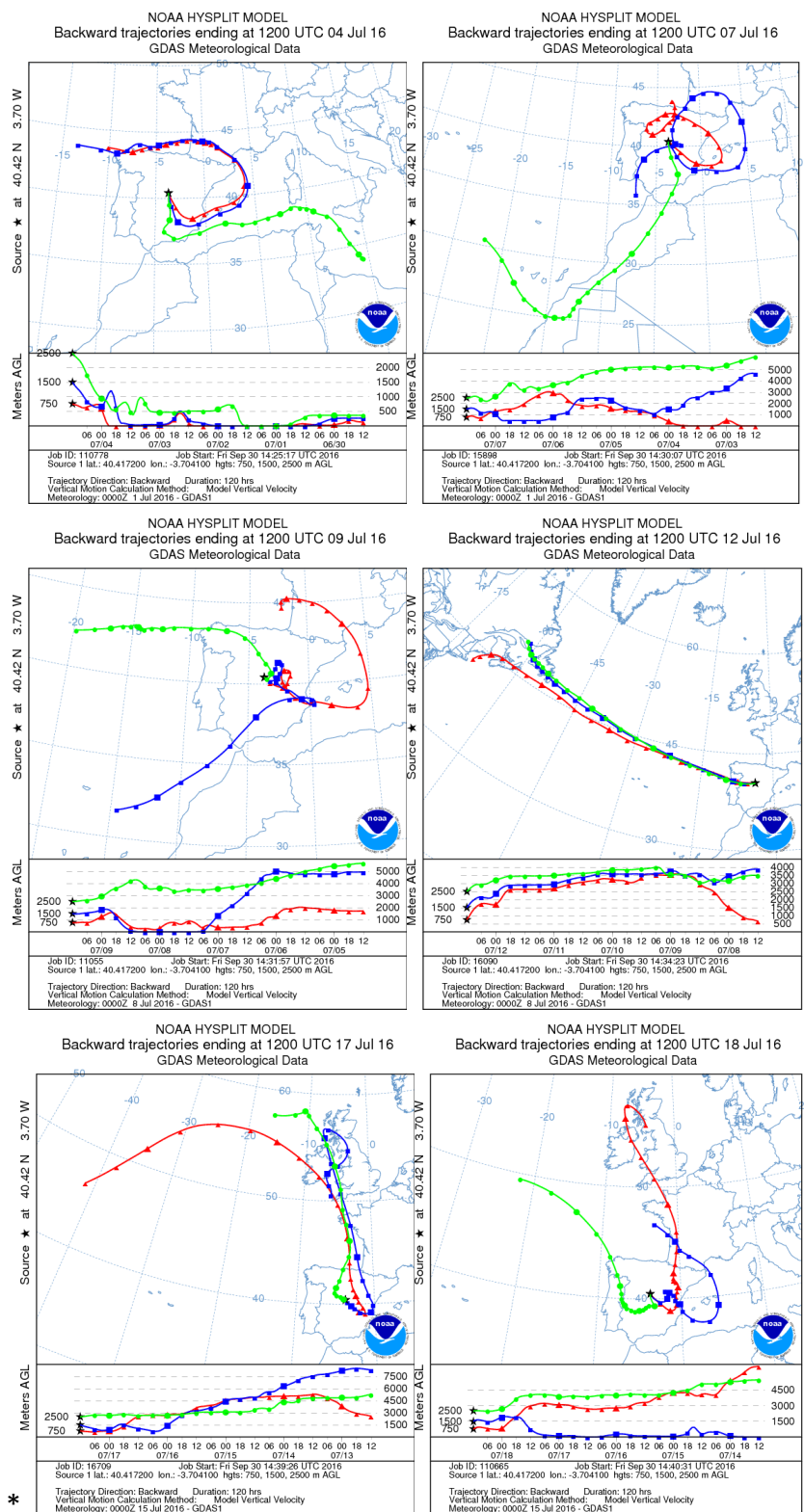


Figura 3.17. Retro-trayectorias calculadas para las 12:00 UTC de los días 4, 7, 9, 12, 17 y 18/07/2016, a 750, 1500 y 2500 m s.s. mediante el modelo HYSPLIT-NOAA.

4. Resultados de la actividad 1: Variabilidad espacial y temporal de O₃ y O_x

La campaña intensiva de medidas se realizó durante el mes de julio de 2016 debido a que el análisis de datos 2000-2015 muestra que el 90% de las superaciones del Umbral de información de O₃ se producen en España en el mes de julio (Querol et al., 2016). Aun así, y para el caso específico de Madrid, se va a comenzar esta sección evaluando la representatividad de este mes respecto al verano, en lo referente al registro de episodios con altos niveles de O₃.

En la Figura 4.1 se puede observar el mapa interpolado de las diferencias relativas de O₃ medio entre julio y junio-septiembre en el periodo 2008-2015. Se puede observar una predominancia absoluta del color rojo lo que indica que los niveles promedio en julio son superiores a los de todo el verano. Sin embargo, estas diferencias son moderadas ya que sólo en zonas muy concretas superan ligeramente el 12% (corredor del Henares y áreas de la ciudad de Madrid o Guadalix de la Sierra). Además, no se han observado variaciones interanuales importantes frente el patrón promedio mencionado en la serie de 9 años. Por otro lado, si observamos el número total de superaciones del umbral de información horario de 180 µg/m³ de O₃ en julio y en junio-septiembre (Figura 4.1), se demuestra que es julio el mes en el que con más frecuencia ocurren las superaciones con un promedio de más del 86% de frecuencia respecto al total de verano, para el periodo 2008-2015 (656 frente a 759 horas). En todos los años del periodo las altas proporciones de julio se mantienen (del 50 al 100%) salvo en 2008 durante el sólo se alcanzó el 24%. En conclusión, de cara al estudio de los episodios más intensos de generación de O₃ en el entorno de Madrid está plenamente justificada la elección de julio como el mes de referencia.

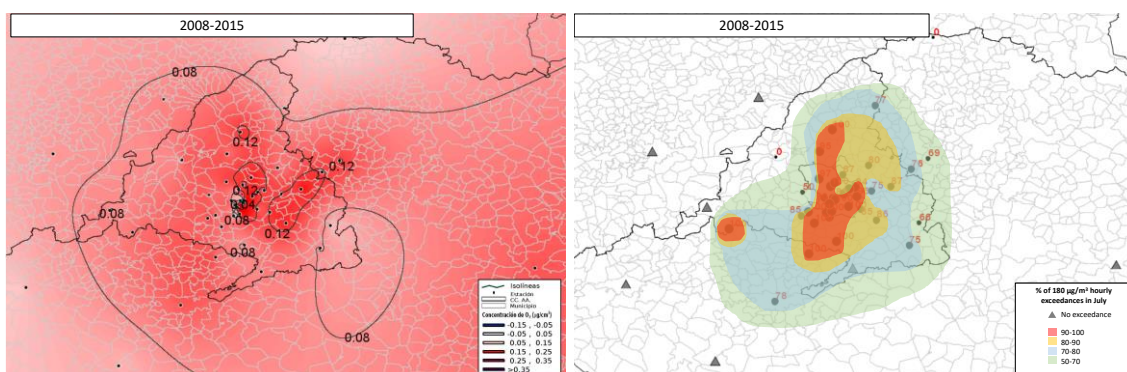


Figura 4.1. Diferencia relativa ($\{[O_3]_{jul} - [O_3]_{jun-sep}\} / [O_3]_{jun-sep}$) entre las concentraciones medias de O₃ de julio y junio-septiembre (izquierda) y porcentaje de superaciones del umbral de información de O₃ ocurridas julio frente a junio-septiembre (derecha) en Madrid y su entorno para el periodo 2008-2015.

En esta actividad se ha realizado un estudio de variación espacial de O₃, NO₂ y O_x para Julio de 2016, para lo cual se ha utilizado los datos de las redes de calidad del aire, así como 100 ubicaciones adicionales en las cuales se han instalado más de 400 dosímetros pasivos GRADKO de NO₂ y O₃ durante los periodos 29/06/2016 a 13/07/2016 y 13 a

27/07/2016. Una vez descrita en detalle la variabilidad espacial, se ha procedido a estudiar la variabilidad espacial e interanual de estos parámetros de calidad del aire para los meses de julio de 2003, 2014, 2015 y 2016, así como para la media 2014-2016, utilizando solamente los datos de las redes de calidad del aire.

4.1. Variabilidad espacial en 29/06/2016 a 27/07/2016

En la Tabla A.1 (anexo) se adjuntan los datos de concentraciones medias (corregidas respecto a los métodos de referencia, tal como se ha descrito anteriormente) de NO_2 y O_3 durante los periodos 29/06/2016 a 13/07/2016 y 13 a 27/07/2016, obtenidos con los dosímetros pasivos, así como los obtenidos por las redes de calidad del aire y por las 3 estaciones experimentales del CIEMAT para los dos contaminantes y periodos considerados. Las Figuras A.1-A5 (anexo) muestran los mapas de concentraciones medias para NO_2 , O_3 y O_x para cada uno de los periodos considerados, así como para la media de ambos.

Para el cálculo de las concentraciones de O_x (Kley and Geiss, 1994) en una primera aproximación se utilizaron todas las estaciones (Figuras A.10 a 12) y se observó el gran efecto del NO_2 sobre O_x en las estaciones el centro de Madrid. Al presentar la mayoría de éstas muy elevados niveles de NO_2 , el efecto del NO_2 primario, es decir el NO_2 que es emitido como tal (por los vehículos mayoritariamente) y no originado a partir de la oxidación de NO a NO_2 por titración del O_3 (NO_2 secundario), que es el que debe sumarse al O_3 para calcular O_x . Por tanto, ante la imposibilidad de substraer este NO_2 primario, se decidió excluir las estaciones de tráfico para el cálculo. Aun así se observaba que estaciones de fondo de la red del Ayuntamiento de Madrid registraron concentraciones mucho mayores que las estaciones de tráfico de la CAM, algunas de ellas con concentraciones muy bajas de este contaminante. Por ello y para igualar criterios se decidió excluir del cálculo del O_x las estaciones con concentraciones de NO_2 superiores a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En la Figura 4.2 se muestran las concentraciones medias de O_3 , NO_2 y O_x , en los dos últimos casos sin y con la exclusión de las estaciones con NO_2 superiores a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Se cambia la escala en cada una para resaltar más zonas con altas y bajas concentraciones. Los resultados muestran una clara alineación de concentraciones de O_3 elevadas (tanto en la primera como en la segunda parte de la campaña, Figuras A.1 y 4.2) definida por el siguiente eje SW-NE:

- San Pablo de los Montes y Toledo – San Martin de Valdeiglesias-Villar del Prado-Majadahonda-Colmenar V. (Bola del Mundo y Cotos más al N)-Guadalix-El Atazar.
- Igualmente destacan las altas concentraciones registradas al SE de Madrid, Orusco de T.-Villarejo de Salvanes y más alejada, Cuenca. A destacar, las elevadas concentraciones de O_3 en un cinturón que rodea las ciudades colindantes al municipio de Madrid desde el S de dicho término municipal, el SW, W, NW, N y NE (también en los márgenes E y SE, pero en este caso a mayores distancias del término municipal de Madrid), así como la mitad N del propio municipio.

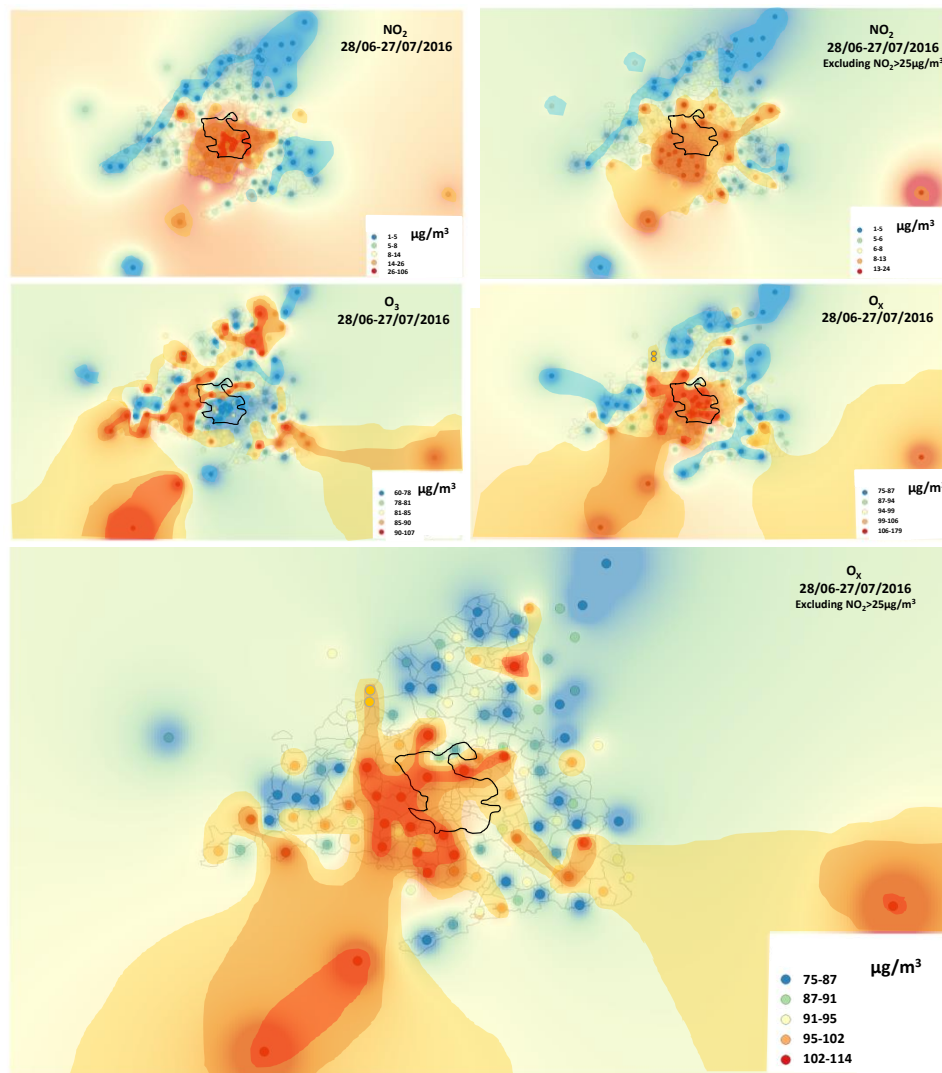


Figura 4.2. Concentraciones medias de O_3 , NO_2 y O_x , en los dos últimos casos sin y con la exclusión de las estaciones con NO_2 superiores a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En lo referente al O_x , los patrones de variación espacial descritos para O_3 se resaltan aún más, quedando muy resaltada la alineación San Pablo de los Montes-El Atazar, y el cinturón de alto O_x , que rodea e incluye a la mitad N de Madrid, con mucho mayor impacto los sectores S-SW-SW-NW- N colindantes a su término, que en los sectores NE y E; y con un impacto muy inferior en el SE. Una diferencia marcada con respecto al O_3 , es que en el caso del O_x , los niveles en estaciones de alta montaña (Bola del M. y Cotos, San Pablo de los M.) son bastante inferiores a los registrados en estaciones más próximas a Madrid. Otro rasgo importante de ambos parámetros de calidad del aire es que sus niveles son mucho más inferiores 100 km hacia el NE (Campisábalos) de la Villa de Madrid, que en sus alrededores y en los 20-60 km hacia el NE (El Atazar).

La Figura 4.3 muestra las concentraciones medias de O_3 , NO_2 (excluyendo datos de estaciones con NO_2 superiores a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y O_x (obtenidos excluyendo los mismos datos de concentraciones de NO_2). Se delimitan con líneas moradas las áreas con altos niveles de O_x , sin registrar elevados niveles relativos de NO_2 ; por tanto, con incrementos de O_x atribuibles a una generación mayoritariamente local/regional de O_3 . En base a ello y estaciones con bajas concentraciones de O_3 y O_x definimos los siguientes sectores y estaciones (Figura 4.3):

- **ESTACIONES DE REFERENCIA:** Estaciones con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes: Campisábalos y Ávila
- **CINTURON CENTRO y NE:** Estaciones con niveles muy elevados de ambos contaminantes sitas en un cinturón formado por zonas ligeramente al W, NW, NE, E del término municipal de Madrid y en la mitad central-N del mismo, así como las situadas al NE de la CAM. Estaciones representativas: **Majadahonda, El Pardo, Alcobendas, Algete, El Atazar y Colmenar V.** En ellas se registran niveles de O_x 100 µg/m³ superiores a las dos estaciones de referencia.
- **SECTOR SW:** Estaciones con niveles elevados sitas al SW de la CAM y fuera de ella en la misma dirección. Estaciones representativas: **San Martín de V., Villar del Prado y S. Pablo de los M.** En ellas se registran niveles de O_x 50 µg/m³ superiores a las dos estaciones de referencia.
- **SECTOR SE:** Estaciones con niveles elevados sitas al SE de la CAM. Estaciones representativas: **Orusco de T. y Villarejo de S.** En ellas se registran niveles de O_x 50 µg/m³ superiores a las dos estaciones de referencia.

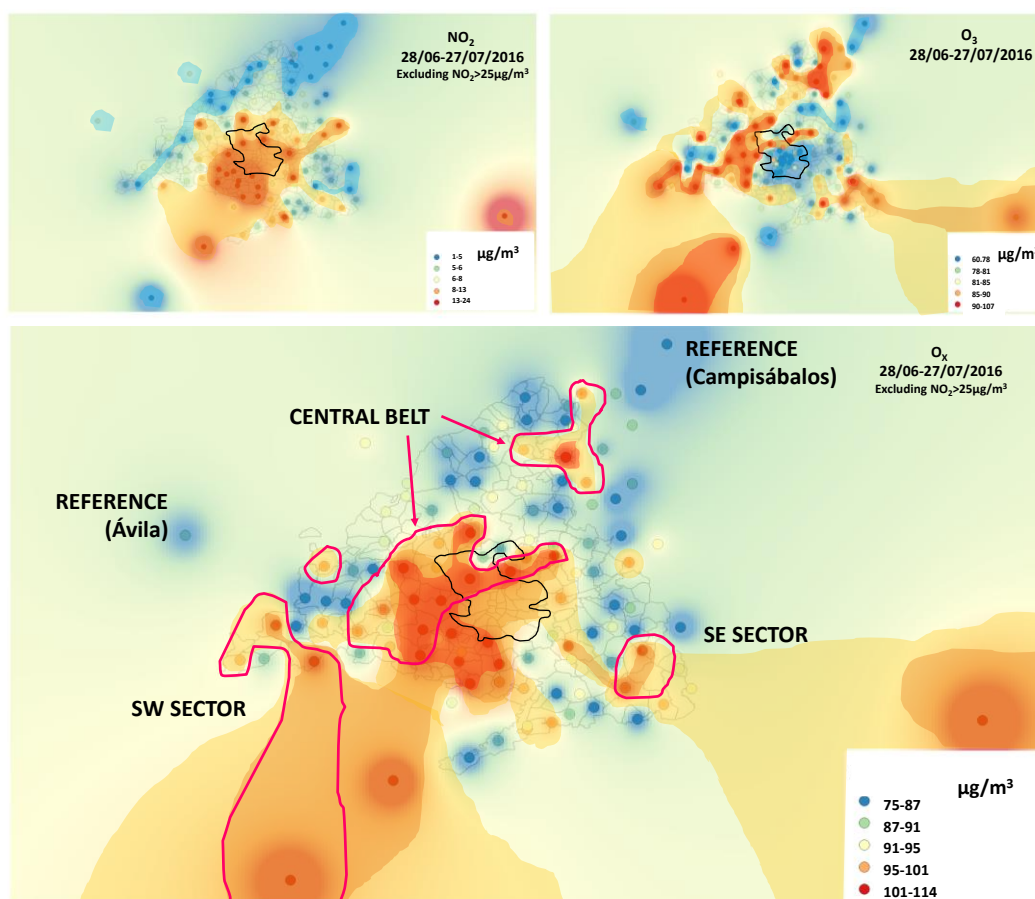


Figura 4.3. Concentraciones medias de O₃, NO₂ (excluyendo datos de estaciones con NO₂ superiores a 25 µg/m³) y O_x (obtenidos excluyendo los mismos datos de concentraciones de NO₂). Las líneas moradas fluorescente encierran áreas con altos elevados niveles de O_x, sin registrar elevados niveles relativos de NO₂.

Las Figuras 4.4 a 4.7 muestran los niveles horarios de O₃ y O_x para las estaciones de los tres sectores diferenciados y su comparación con los registrados en las estaciones de

referencia para el periodo 28/06/2016 a 31/07/2016, así como las medias horarias de ambos contaminantes para el mismo periodo y sectores, con el fin de cuantificar la contribución de O_x de la zona de estudio a cada uno de los sectores. Hay que aclarar que los niveles de O_3 y O_x registrados en Ávila y Campisábalos (estaciones de referencia), no tienen por qué ser aportados externamente en su totalidad a la zona de estudio, sino que en gran parte pueden ser debidos a masas de aire ricas en precursores y O_3 que hayan estado afacetadas por las emisiones de Madrid de días anteriores al evaluado.

En la Figura 4.4 se evidencian claramente 3 ciclos de acumulación de O_3 y O_x que duran entre 6 y 12 días. Así se observan tres máximos (3-10, 15-19 y 24-28/07/2016., así pues, periodos de máximos de entre 5 y 8 días) y tres mínimos (30/06/2016 a 02/07/2016, 11-14 y 23/07/2016, periodos de mínimos entre 1 y 4 días). Se trata de periodos más cortos advectivos, con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes, y periodos caracterizados por circulaciones regionales con acumulación progresiva de los contaminantes. La Figura 4.6 muestra la concatenación de ciclos similares para julio de 2014 y 2015.

La Figura 4.4 muestra que la diferencia evidenciada entre el O_x de las dos estaciones base es muy inferior al registrado en los sectores W, SW-NE y centro, así en los periodos 03-06, 15-18, 22 y 26-28/07/2016 la diferencia de O_x entre las estaciones del W, NW, N, NE y centro de Madrid (Majadahonda, El Pardo, Colmenar V., Algete, Alcobendas) y las de referencia alcanza valores entre 50 y 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo tan importante o mayor que el aporte regional externo. En el sector NE más alejado (El Atazar) este incremento de O_x en los días 10, 16-17, 21 y 26/07/2016 es similar al calculado para las citadas zonas, pero generalmente $\frac{1}{2}$ de éste para el resto de los días, en los cuales se detecta una contribución local/regional de entre 25 a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x . Este mismo rango de contribución local/regional es también deducibles de la misma Figura 4.4 para los sectores SW (San Martín, Villar del Prado, S. Pablo de los M.), SE (Orusco de T. y Villarejo de S.), así como el S y SSW (Fuenlabrada y Valdemoro, no mostrados en las figuras). La misma Figura 4.4 muestra que esta gradación de contribuciones locales/regionales sobre las concentraciones base de las estaciones de referencia es evidente también para el O_3 .

Se ha de destacar que para determinados periodos, como los días 1, 23-24 y 30-31/07/2016, la diferencia entre el O_x de las estaciones de referencia y las que registran mayor O_x mucho, de manera que entre ambos la diferencia es casi nula. Es decir que toda la masa aérea de la cuenca posee niveles similares de O_x (y O_3). La mayor parte de esos días son precisamente fines de semana (ver asteriscos en Figura 4.4). Como ejemplo señalamos el claro incremento del O_x local/regional en los días de la semana y su descenso en los fines de semana que se observa entre los fines de semana del 23-24 y 30-31/07/2016. Este hecho es muy interesante porque indicaría que con un descenso de las emisiones de NO_x (fines de semana) los niveles de O_3 se reducirían también. Este efecto no es patente en todos los casos, y de hecho puede ocurrir entre semana, dado que la meteorología es clave en la generación y distribución del espacial del O_3 , y no solamente las emisiones de sus precursores. Este efecto 'fin de semana' se ha detectado en otras zonas de España, como en la zona de Vic (al norte de Barcelona, ver Figura 4.5 para verano de 2012). La Figura 4.6 muestra también este efecto patente para la zona de estudio en algunos fines de semana de julio de 2014 y 2015.

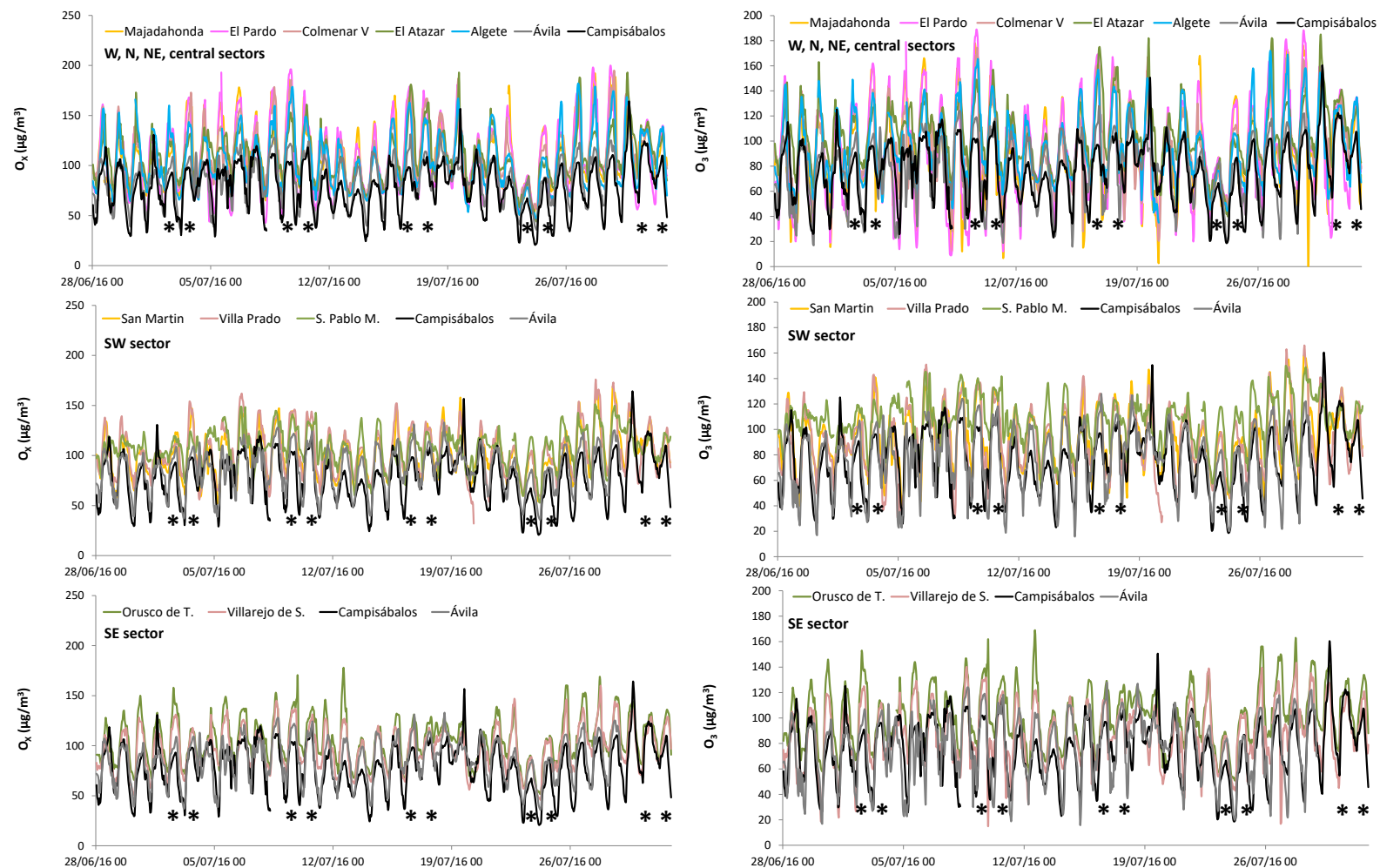


Figura 4.4. Concentraciones horarias de O_x y O_3 registradas en estaciones de referencia (Ávila y Campisábalos) y de estaciones seleccionadas de los sectores con elevados niveles en O_x para el periodo 28/06/2016 a 31/07/2016. Los asteriscos indican los fines de semana.

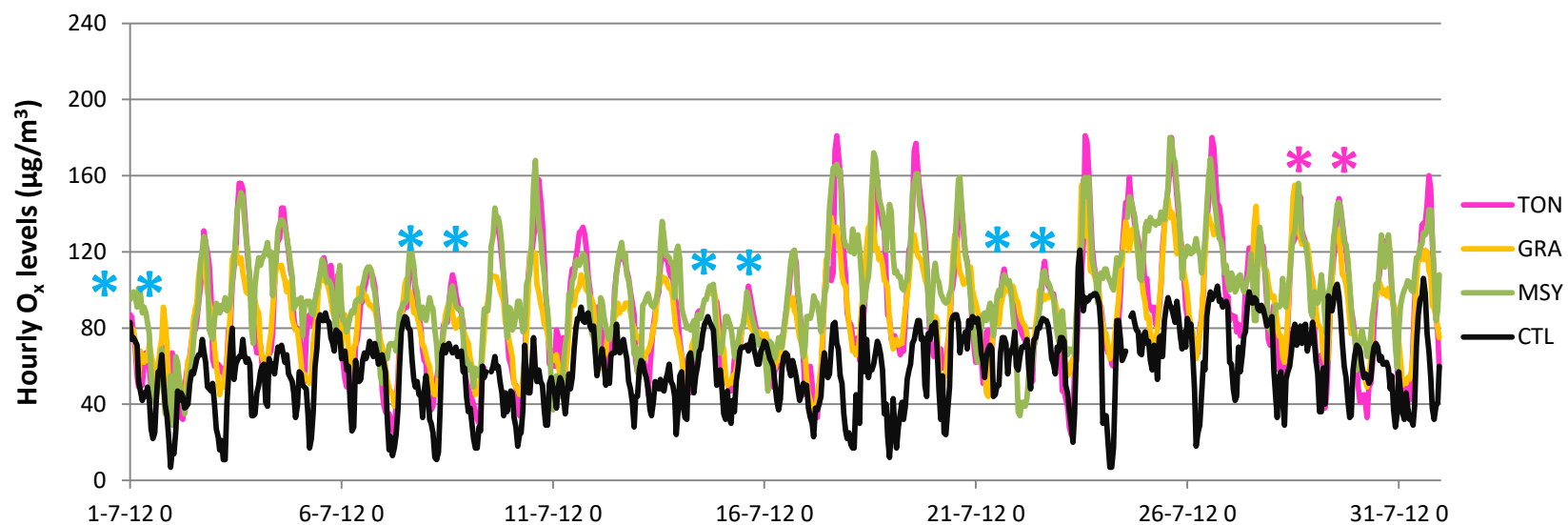


Figura 4.5. Efecto de incremento de la diferencia de O_3 entre estaciones de la cuenca norte de Barcelona (TON, Tona; GRA, Granollers y MSY, Montseny) los fines de semana (asteriscos) y la estación base de referencia (Ciutadella, CTL). Nótese como esta diferencia disminuye en los fines de semana marcados en azul, respecto a los días centrales de la semana. Indicando un claro potencial de efecto de disminución de O_3 si se reducen las emisiones de precursores antropogénicos.

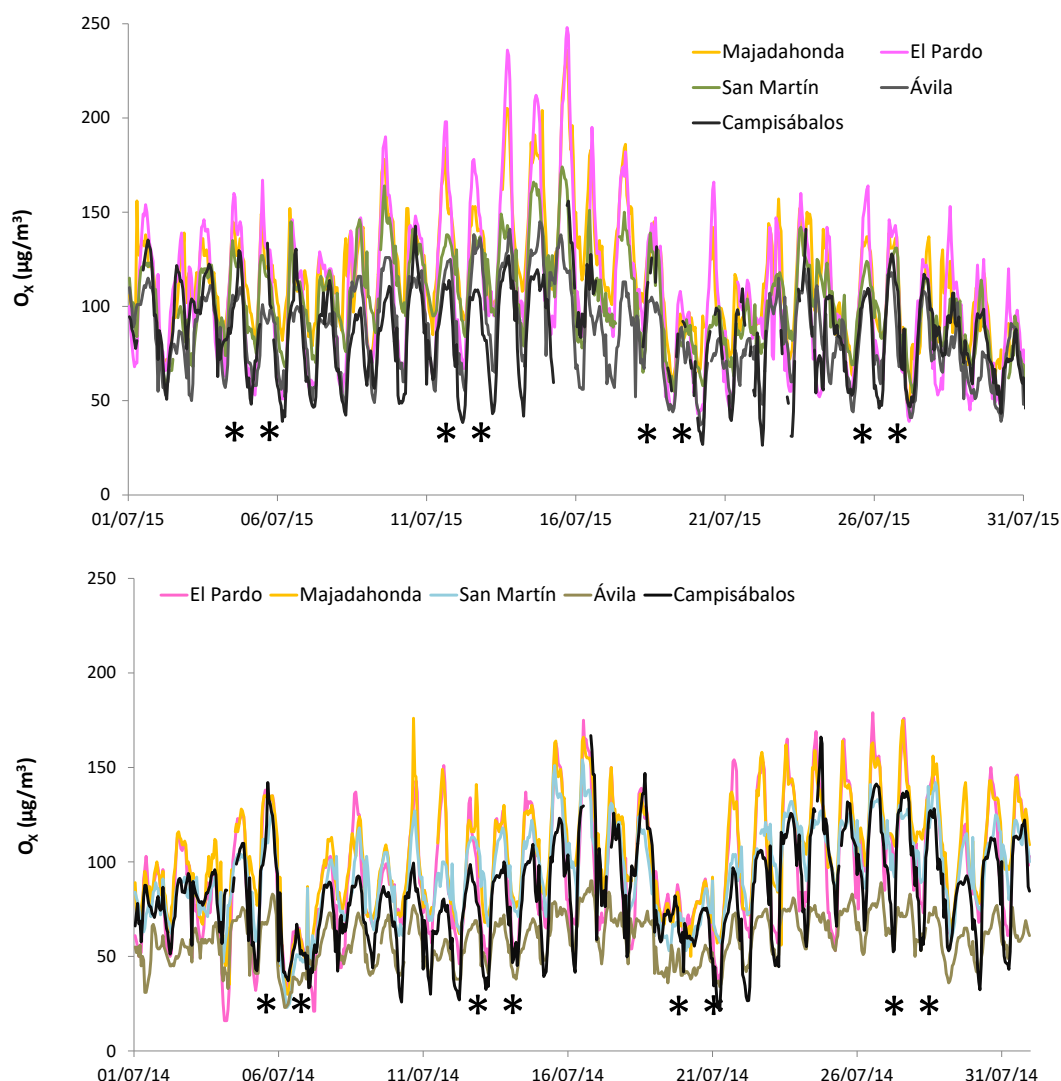


Figura 4.6. Concentraciones horarias de O_x registradas en estaciones de referencia (Ávila y Campisábalos) y de estaciones seleccionadas de los sectores con elevados niveles en O_x para el periodo los meses de julio de 2014 y 2015. Los asteriscos indican los fines de semana.

La Figura 4.7 muestra las concentraciones medias horarias de O_3 y O_x registradas en estaciones de referencia (Ávila y Campisábalos) y de estaciones seleccionadas de los sectores con elevados niveles en O_x para el periodo 28/06/2016 a 31/07/2016. En ella se puede observar las siguientes tendencias en la variación horaria de los niveles de los dos contaminantes:

- Las estaciones base de referencia (Ávila y Campisábalos) presentan una distribución horaria de O_x asimétrica, con un mínimo a la 06:00 h UTC, un incremento marcado entre 06:00-09:00 h UTC, una pendiente suave de 09:00 a 18:00-19:00 h UTC (máximo, coincidente también para O_3) y descenso marcado desde 19:00-20:00 h UTC.
- En las estaciones de los sectores W, NW, N, NE y centro (Majadahonda, El Pardo, Colmenar V. y Alcobendas se toman como ejemplos en la figura) se registra un incremento diurno de O_x , más acusado que en el resto de estaciones, en forma de campana (simétrica) con mínimos sobre las 06:00 UTC, y máximo sobre las 15

h UTC, o 14:00 h UTC en el caso de Majadahonda. El máximo de O_3 se registra a las 15:00 h UTC en todas estas estaciones. En el caso del O_x en El Atazar, se evidencian mínimos desplazados hacia las 07:00 UTC y un plato máximo desplazado entre 16:00-19:00 h UTC (16:00-20:00 h UTC para O_3).

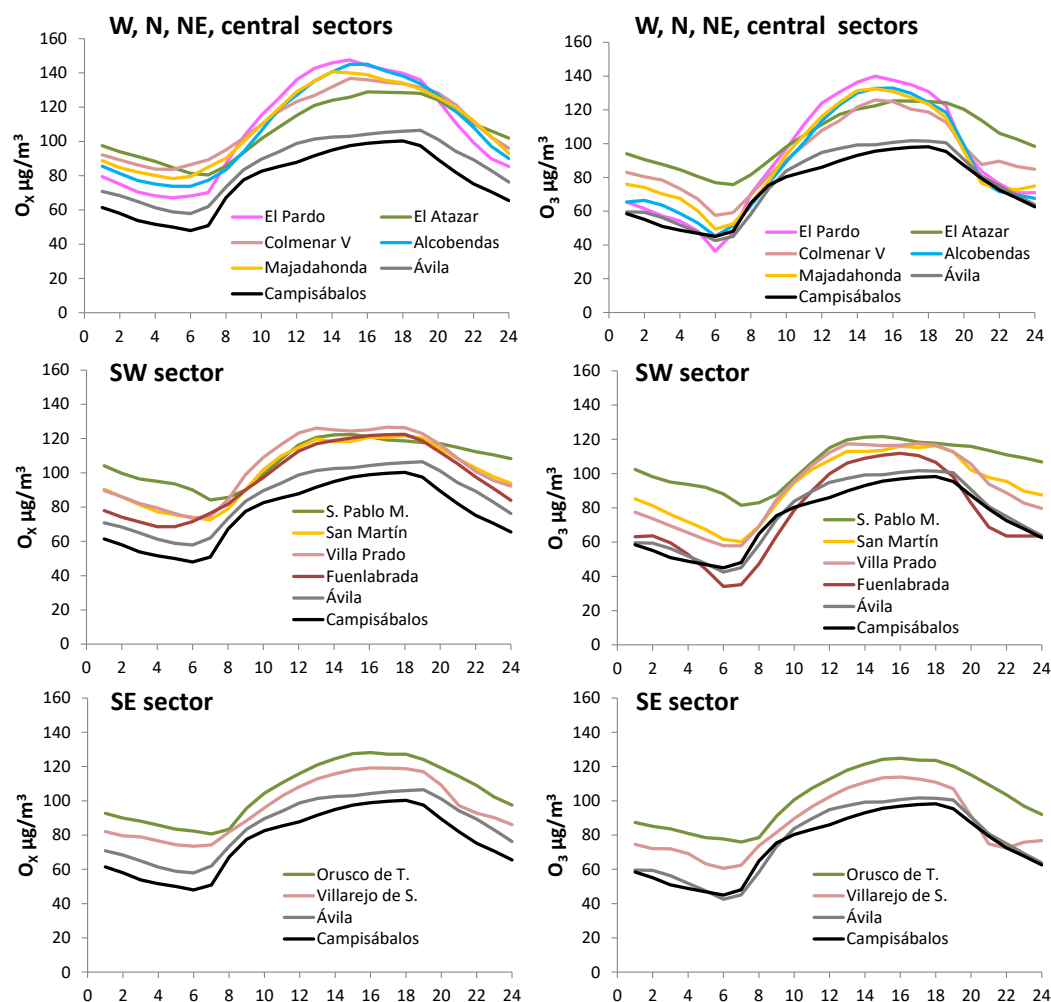


Figura 4.7. Concentraciones medias horarias de O_3 y O_x registradas en estaciones de referencia (Ávila y Campisábalos) y de estaciones seleccionadas de los sectores con elevados niveles en O_x para el periodo 28/06/2016 a 31/07/2016.

- En las estaciones del sector SW y SSW (San Martín, Villar del Prado Fuenlabrada y S. Pablo de los M.) se evidencia también una distribución simétrica con menores niveles que las de los sectores anteriormente citados, con un plató de máximas concentraciones entre las 12:00 y 19:00 h UTC, coincidente con el plató máximo de O_3 .
- En las estaciones del sector SE (Orusco de T. y Villarejos) se evidencia una distribución similar a la de los sectores SW y SSW pero con un plató de máximas concentraciones entre las 15:00 y 19:00 h UTC, también coincidente con el plató máximo de O_3 .
- En las Figuras 4.7 y 4.8 se observa un desplazamiento temporal de los máximos medios horarios registrados en Majadahonda (15:00 h UTC) a Colmenar V.-El Pardo y Alcobendas (15:00-16.00 h) a El Atazar y Campisábalos (17:00-18:00 h),

que ya ha sido descrito por Diéguez et al (2014), como debido al giro en sentido horario del penacho urbano de Madrid desde el W al E. Sin embargo, conviene remarcar que esta contribución directa del penacho se sobre-impone sobre niveles de O_3 y O_x relativamente elevados (y probablemente mayores en cuanto a contribución) contribuidos por fumigación desde capas o estratos altos de reserva, de aportes externos y de producción fotoquímica local.

En base a lo expuesto, las zonas con mayor impacto en la formación de O_x (mayoritariamente O_3) fueron en julio 2016, el cinturón W, NW, N y NE limítrofe al término municipal de Madrid, desde Galapagar-Villanueva del P.-Colmenarejo-Villanueva de la Cañada (zona desprovista de estación de vigilancia de calidad del aire), Boadilla del Monte-Las Rozas-Majadahonda- Pozuelo de A.-Alarcón-Móstoles, así como Colmenar V.-Alcobendas-Algete, así como en la mitad N del término de la Villa de Madrid, en donde se detecta una gran contribución de O_x local/regional, que en determinados días puede alcanzar $50-100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x en las horas de mayor producción de O_3 y fumigación de estratos en altura sobre la superficie. En un cinturón periférico más amplio hacia el SW (alcanzando S. Pablo de los M.) y el NE (alcanzando El Atazar, pero no Campisábalos) que, hacia el W, N, E, SE y S, donde esta contribución sería del orden de $25-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x .

La Figura 4.8 muestra dos mapas de las medias y medianas de horas (UTC) en la que se registran los máximos de concentraciones de O_3 en el periodo 29/06/2016 a 31/07/2016. Se deduce claramente que la zona del cinturón W y NW más próxima al término municipal de Madrid registra los máximos sobre las 15:00 h UTC probablemente debido a la brisa de ladera que arrastra el penacho de Madrid hacia la sierra, luego el penacho gira siguiendo el giro de las agujas del reloj (Diéguez et al., 2014) hacia el cinturón N, mitad N del término municipal de Madrid, y finalmente hacia el NE y E, con máximos horarios alcanzados progresivamente siguiendo este giro desde las 15:00 a las 16:00 h, en el mismo cinturón donde se registran los mayores niveles de O_x y O_3 .

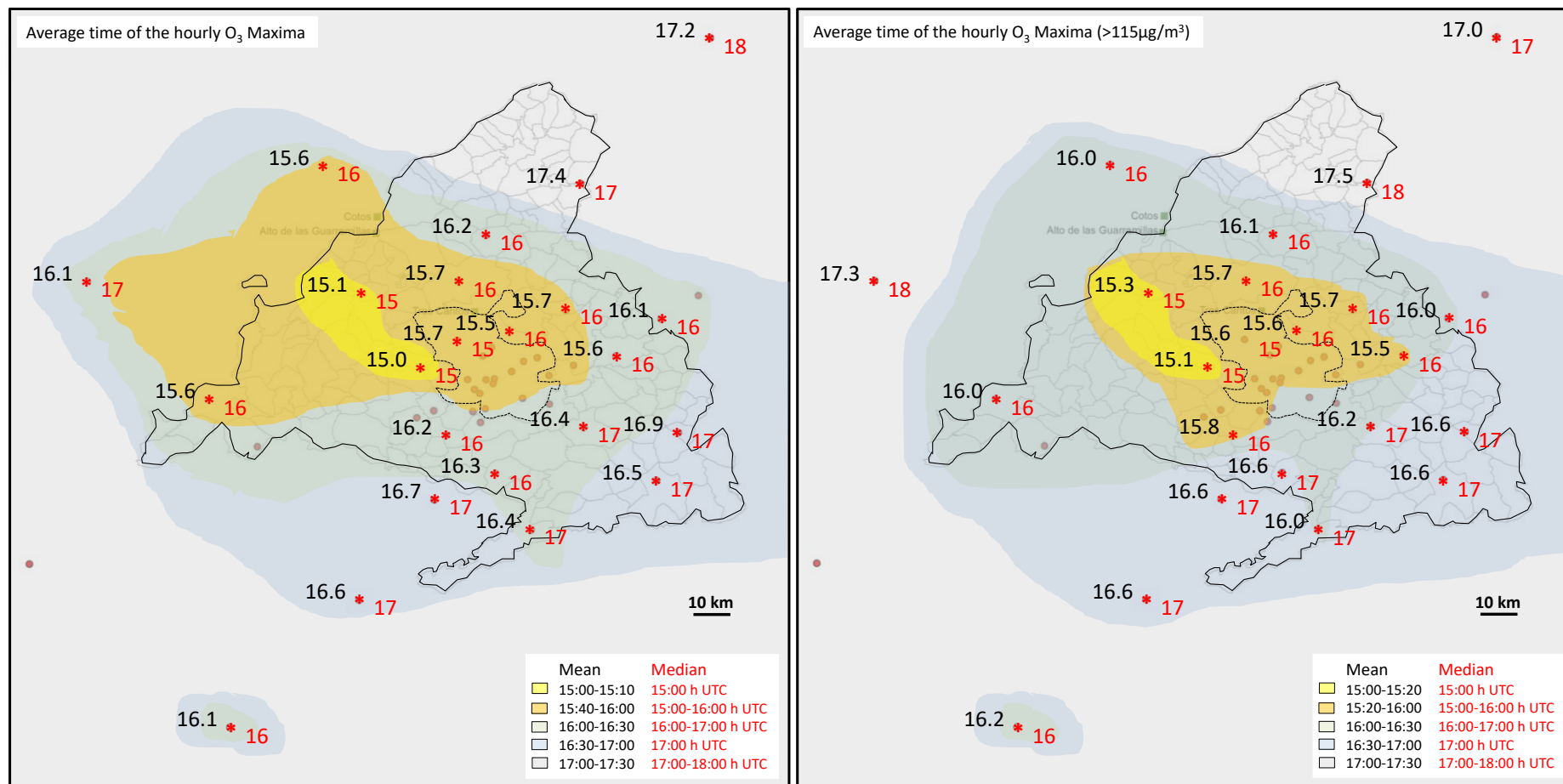


Figura 4.8. Mapas de las medias y medianas de horas (UTC) en la que se registran los máximos de concentraciones de O₃ en el periodo 29/06/2016 a 31/07/2016. El mapa de la izquierda incluye las medias y medianas de todos los días, y el de la derecha solamente tiene en cuenta las horas de los máximos horarios superiores a 115 µg/m³ de O₃.

4.2. Variabilidad Interanual (2008-2016 y 2003)

4.2.1. Niveles medios de O₃ para julio de 2003 y 2008-2016

La media de todas las estaciones con datos de O₃ para el mes de julio alcanzó 79 µg/m³ de O₃ en el periodo 2008-2016. Queda evidente el impacto de las olas de calor de los meses de julio de 2015 y 2013 (Figura A.6 del anexo) durante los que se registraron promedios de 84 y 87 µg/m³ respectivamente (Tabla 4.1), aunque también se registró un nivel promedio alto en 2016 (84 µg/m³). Los niveles máximos de la serie de promedios anuales se registraron en 2013 en 27 estaciones, en 2015 en 10 de ellas y en 2016 en 4. Sólo 6 registraron su valor máximo promedio fuera de estos 3 años Rivas V. (2014), Talavera de la R. y S. Martín de V. (2011) y Guadalajara y Orusco de T. (2010) y Fdez. Ladreda (2009). Si analizamos las tendencias en el periodo 2008-2016 (Tabla A.2), podemos observar una clara predominancia de tendencias crecientes ya que en 41 de las 47 estaciones analizadas (no se han incluido las tres estaciones experimentales del CIEMAT) existen pendientes positivas siendo estadísticamente significativas en 14 de ellas. En las 6 que no registran incrementos, las pendientes son negativas pero moderadas salvo en Ávila y en Talavera de la R. y, en todo caso, sin significación estadística en todos los casos.

Si nos ceñimos a las medias de O₃ del mes de julio de las 27 estaciones ya existentes en 2003 se puede observar una tendencia ligeramente creciente desde 2003 (74 µg/m³) hasta los 80 µg/m³ con máximos en 2013 y 2015 (85 y 83 µg/m³ respectivamente). Esta tendencia viene seguida por la mayoría de las estaciones (17 de 27) aunque hay también estaciones con niveles crecientes pero que no presentan los máximos en 2013 o 2015 como F. Ladreda (2009), Rivas-V. (2014), Alcalá de Henares (2016), S. Martín de V. y Talavera de la R. (2011). Otras estaciones de estas 27 muestran, desde julio 2003, una tendencia ligeramente decreciente como Ávila, Campisábalos, Guadalajara, Aranjuez, Fuenlabrada o Majadahonda; básicamente bien tendencias estables como Alcobendas, Colmenar V. y Móstoles.

Tabla 4.1. Número de estaciones de O₃ disponibles en el área de estudio (n), promedio anual de O₃ de 2003 y del periodo 2008-2016 y número total de superaciones del umbral de información (N) en las estaciones disponibles.

	2003	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2008-2016
N	27	34	36	45	45	46	47	47	47	46	
O₃ promedio (µg/m³)	74										79
N>180 µg/m³	159	73	71	77	77	79	87	78	84	84	
		17	9	67	19	15	109	56	364	40	696

La Figura 4.9 muestra los niveles medios de O₃ para las estaciones de monitoreo de la zona de estudio para los meses de julio de 2003 y del promedio para el citado mes del periodo 2008-2016 (ver en la Figura A6 del anexo los mapas anuales)). Los niveles más bajos para el periodo 2008-2016 se registran en F. Ladreda, E. Aguirre y Villaverde,

aunque, si limitamos el análisis a los últimos cuatro años en los que se encuentran los tres años con las concentraciones promedio más elevadas (2013, 2015 y 2016), destacan por lo bajo, además de las tres anteriores, las estaciones de Talavera de la R., Ávila, Coslada y Collado V. Asimismo, en la Figura 4.9 se pueden observar niveles persistentemente elevados de O_3 en 2003 y 2008-2016 en el cinturón SW, W, NW, N, centro (mitad N del término municipal de Madrid) y NE, y en la zona SE en Orusco de T.-Villarejo de S. descritos para 2016 en el apartado anterior. La diferencia más destacable con el mapa generado con los dosímetros aparece en la zona NW de la Comunidad de Madrid donde el arco de altas concentraciones SW-NE parece verse debilitado. Esta circunstancia es debida a la inexistencia de puntos de monitorización fijos en esa zona montañosa por lo que tenemos una menor representatividad que la que se obtuvo con el estudio de dosimetría de julio 2016. Por tanto julio de 2016 se puede considerar representativo en términos de distribución espacial de las zonas con elevados niveles de O_3 si ésta se compara con las de 2003 y 2008-2016.

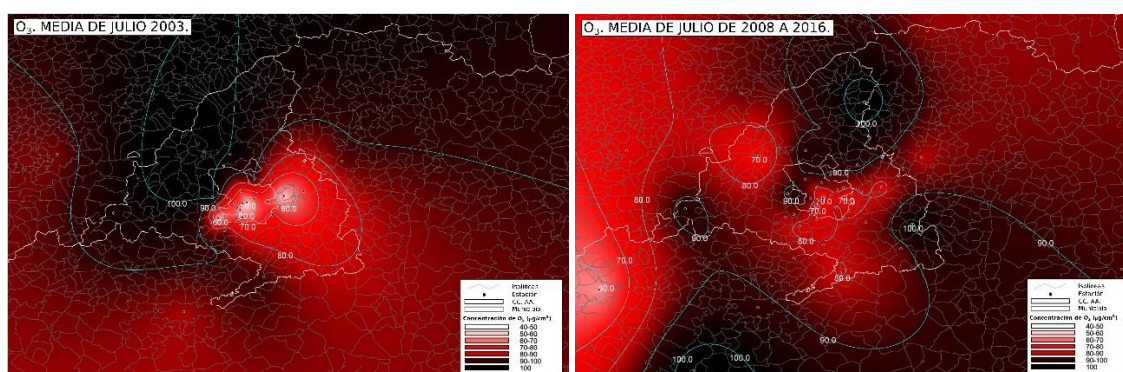


Figura 4.9. Niveles promedio O_3 en Madrid y su entorno para julio 2003 y el periodo de 9 años 2008-2016.

4.2.2. Niveles medios de O_x para julio de 2003 y 2008-2016

Del conjunto de 47 estaciones con datos de O_x para 2008-2016, en 39 de ellas se observa una tendencia al incremento (Tabla A.2 del anexo); 2 no presentan tendencia clara (Alcalá de Henares y Juan Carlos I) y las 6 restantes (Getafe, A. Soria, Campisábalos, Barajas P., E. de la Sagra. y Guadalajara) muestran una tendencia ligera de decrecimiento. En todo caso las pendientes de las regresiones para O_x son más moderadas que para O_3 ya que como demostramos en Querol et al (2016) la amortiguación de la tendencia de O_x respecto a O_3 se atribuye a la reducción de emisiones y niveles de NO, y por tanto a la menor titración del O_3 por este contaminante.

De los 9 años del periodo los que destacan por sus altos niveles promedio de O_x son 2013 y 2015 en los que 22 y 10 estaciones respectivamente alcanzaron el máximo de sus promedios para el mes de julio, claramente influenciado por las olas de calor que elevaron los niveles de O_3 esos veranos. Tras ellos aparece 2010 en el que 9 estaciones alcanzaron sus máximos de O_x en julio coincidiendo con el año con los niveles de NO₂ (y

por tanto de NO que es el que consume el O₃ en áreas urbanas) más altos durante ese mes.

Catorce de las 18 estaciones con medida de NO₂ y O₃ simultánea durante 2003 y 2014-2016 muestran una clara tendencia decreciente para la media de O_x del mes de julio de los años respectivos. Sin embargo, ninguna estación de las 18 alcanza su promedio máximo de O_x en julio de 2003 siendo 2013 el año en el que hasta 8 estaciones (Campisábalos, Alcobendas, Leganés, Villaverde, C. de Campo, Barrio del P., Majadahonda y Móstoles) alcanzan el máximo. Cinco de ellas (Azuqueca, Guadalajara, Colmenar V., E. Aguirre, A. Soria.) registraron el pico de O_x en 2010 mientras que 4 (Alcalá de Henares, Aranjuez, Fuenlabrada, P. del Carmen.) lo hicieron en 2015.

La Figura 4.10 muestra los niveles promedio de O_x para las estaciones de monitoreo de la zona de estudio para los meses de julio de 2003 y del promedio para el citado mes del periodo 2008-2016 (Figura A.7 en anexo los 9 mapas anuales). Se han excluido aquellas estaciones con niveles medios de NO₂ superiores a 25 µg/m³, por las razones expuestas en el apartado anterior para el mapa de detalle de O_x de 2016 obtenido con datos de estaciones y dosímetros. La variación espacial de O_x sigue patrones es similar a la descrita para 2016 en la sección anterior tanto para O_x como para O₃. La diferencia más significativa quizá radique en que en el promedio de 2008-2016 la zona del sector SW (San Martín y Villar del Prado) presenta niveles más bajos en términos relativos que en 2016 aunque hay excepciones como en el año 2011 en el que en dicho sector SW sí registra alto O_x. Además, a través de los años el patrón espacial de O_x es relativamente estable.

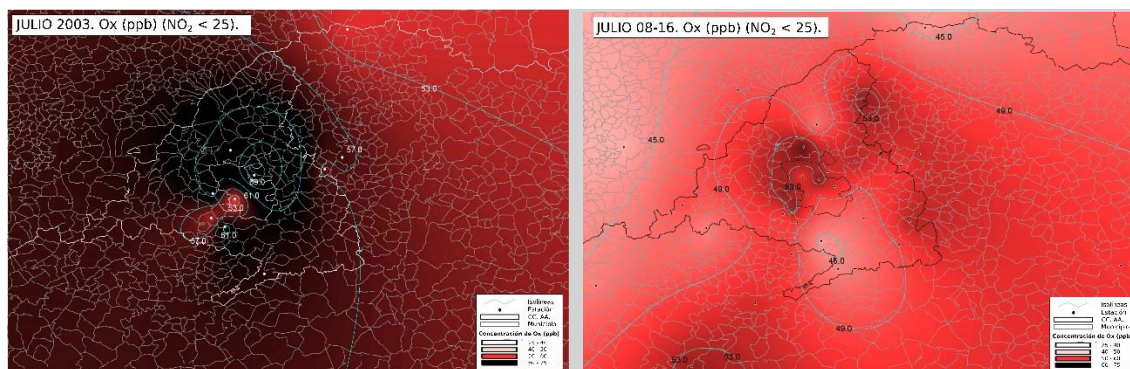


Figura 4.10. Niveles medios de O_x para las estaciones de monitoreo de la zona de estudio para los meses de julio de 2003 y el periodo de 9 años 2008-2016. Se han excluido aquellas estaciones con niveles medios de NO₂ superiores a 25 µg/m³.

4.2.3. Superaciones del umbral horario de información de O₃ para julio de 2003 y 2008-2016

En el periodo 2008-2016 solamente 9 estaciones de las 47 disponibles no han registrado superaciones del umbral de información de O₃ durante el mes de julio (Ávila, Cuenca, Campisábalos, Aranjuez, San Martín de V., Villarejo de S., Segovia, E. de la Sagra, S. Pablo de los M. y Talavera de la R.). En la Tabla 4.3 se puede observar el número de

superaciones total de todos los años en estudio. La ola de calor de 2013 muestra su efecto sobre el número de superaciones totales, ya que 27 de las estaciones registraron su máximo de superaciones ese año. También destaca 2015 en el que 10 de las estaciones alcanzaron su máximo de superaciones. Un aspecto a destacar en el análisis de las superaciones del umbral de información son las marcadas diferencias interanuales en la distribución espacial de las mismas. Esto es muy evidente en las estaciones de la ciudad de Madrid en las que apenas se registran superaciones en los meses de julio de 2008 a 2012, mientras que en 2013-2016 éstas son frecuentes (incluso muy frecuentes como en julio 2015). Al margen de las estaciones de la ciudad de Madrid también el corredor del Henares registra años con un número considerable de superaciones (2010, 2015 y, en menor medida, 2009); y el resto con muy pocas. Es evidente que la existencia de una superación en una determinada estación o zona puede deberse a circunstancias específicas a nivel meteorológico o de transporte de contaminantes y, en este sentido, es lógico que la variabilidad inter-anual de su número pueda ser importante.

El número de horas de superación en el área de estudio (normalizada por el número de estaciones existentes) desde 2008 hasta 2016 registra una tendencia al alza con una pendiente de 0.13 superaciones/estación/año, que no alcanza un nivel de significación del 0.1 (según test Mann-Kendall). Sin embargo, si diferenciamos entre estaciones de la ciudad de Madrid y el resto, resulta que la tendencia creciente en las primeras es fuerte (pendiente 0.32) y estadísticamente significativa al 0.05; mientras que en el resto la tendencia es bastante más moderada (pendiente 0.08) y con mucha menor significancia estadística.

Si nos centramos en las superaciones del valor umbral de información a la población de O_3 ($>180 \mu g/m^3$) durante el mes de julio en las 27 estaciones con medidas de O_3 desde 2003, se ha podido observar que éstas son claramente sensibles a las olas de calor, siendo de 238, 159, 52 h para 2015, 2003 y 2013, respectivamente. Entre estas estaciones, hay 8 (Guadalajara, Alcobendas, Colmenar V., Fuenlabrada, Leganés, Barrio del P., Majadahonda y Móstoles) que presentan un número alto de superaciones en los años de ola de calor (2015 y 2003); mientras que 11 (incluyendo casi todas las de tráfico) muestran muchas más superaciones en la ola de calor de 2015 que en la de 2003 (Azuqueca, Alcalá de H., Alcorcón, Coslada, E. Aguirre, A. Soria, Villaverde, Farolillo, C. de Campo, P. del Carmen. y Toledo). Sin embargo, las estaciones con más superaciones durante 2013 están ubicadas en la ciudad de Madrid. Solamente 4 estaciones, presentaban un elevado número de superaciones en 2003 y no en años posteriores (Cuenca, Aranjuez, Getafe y San Martín de V.). Las estaciones base de referencia (Ávila y Campisábalos) no han registrado superaciones ningún año; y Rivas-V. y Torrejón tienen un comportamiento marcadamente diferente con máximo de superaciones en 2014, seguido por 2015 y sin ninguna en 2016 y 2003.

En la Figura 4.11 se puede observar el número promedio de superaciones en julio para el periodo 2008-2016 así como el número de superaciones en julio de 2003. Asimismo, en la Figura A.8 del anexo, se muestran los mapas correspondientes a las superaciones para cada año del periodo 2008-2016. Como hemos señalado anteriormente es destacable la gran variabilidad interanual del número y localización geográfica de las superaciones de este umbral entre los meses de julio de los años de estudio, sin embargo, el mapa promedio/año de superaciones muestra que hay un solapamiento solamente parcial entre las zonas con valores medio de O_3 y O_x más altos (Figuras 4.9 y

4.10) y las que registran un mayor número de superaciones del umbral de información (Figura 4.11). Así, son coincidentes la parte central (mitad norte del término municipal de Madrid) y NE (tanto Algete y Alcobendas, como El Atazar); pero estaciones con altos niveles mensuales altos de O_3 y O_x en julio durante 2008-2016, tales como las de los sectores SW (S. Pablo de los M., San Martín de V. y Villar del Prado), S (E. de la Sagra) y SE (Orusco de T. y Villarejo de S.), así como las del cinturón W-N (Móstoles, Majadahonda-Colmenar V. y algo más alejado, Segovia) no presentan un registro equivalentemente elevado de superaciones del valor de información. Se observa además un efecto de la canalización del corredor del Henares (con niveles medios de O_3 y O_x en julio relativamente moderados) que da lugar a que las estaciones de dicho corredor (Algete, Alcobendas, Alcalá de H., Azuqueca y Guadalajara) registren en promedio entre 2 y 6 superaciones/estación/mes de julio.

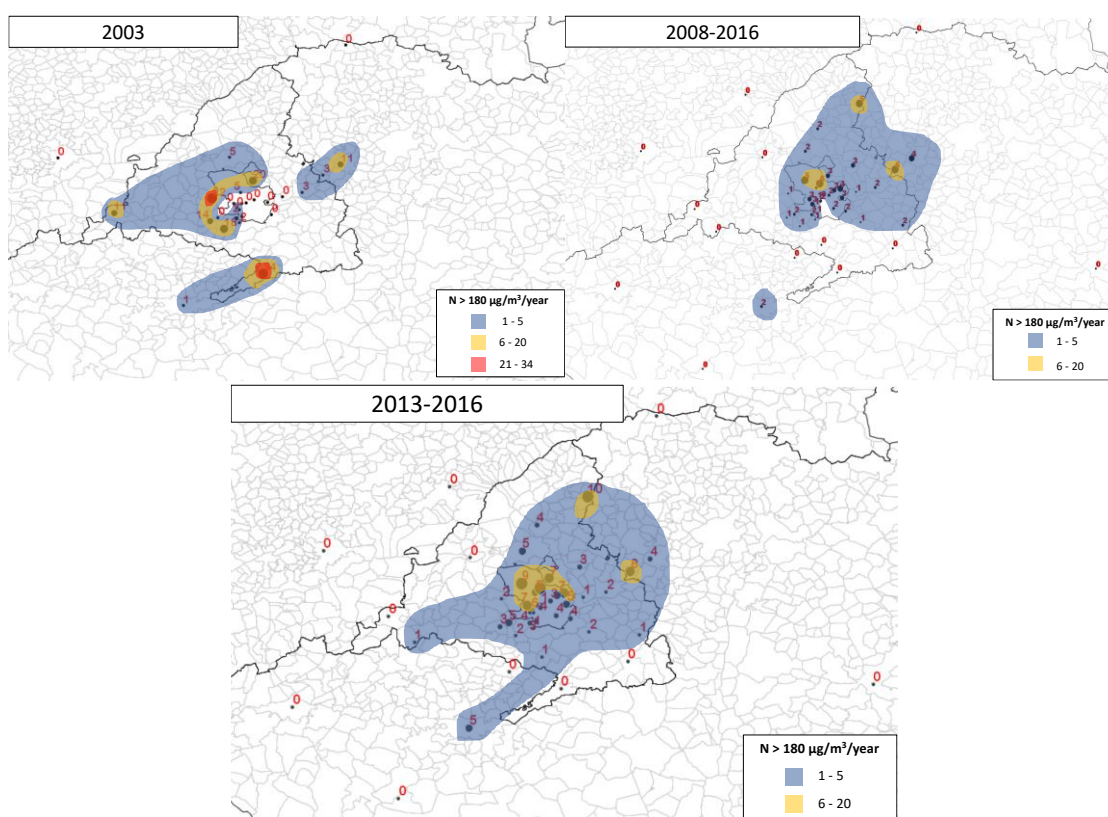


Figura 4.11. Número de superaciones horarias del valor umbral de información a la población de O_3 ($>180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) registradas en cada una de las estaciones de monitoreo de la zona de estudio en julio 2003 y el promedio por año para los meses de julio de 2008-2016 y 2013-2016.

4.2.4. Análisis de tendencias de O_3 , O_x , NO, NO_2 , NO_x y algunos parámetros meteorológicos para 2006-2016

Se ha analizado la tendencia temporal de los niveles medios mensuales de NO, NO_2 , NO_x , O_3 y O_x de los meses de julio de 2006 a 2016, en E. Aguirre, C. de Campo, A. Soria, B. del Pilar, P. del Carmen y Majadahonda, con el fin de identificar las causas del incremento

de superaciones del umbral horario de información de O_3 en el término municipal de Madrid desde 2013.

La Figura 4.12 muestra estas tendencias para NO , NO_2 y NO_x , y en ella se evidencia los siguientes hechos:

- Existen tendencias decrecientes de NO_2 de entre -1.1 y $-1.7 \mu g/m^3/año$ para todas las estaciones citadas de la ciudad de Madrid, excepto C. de Campo. En esta estación la tendencia es mucho menos marcada ($-0.4 \mu g/m^3/año$). En Majadahonda no se evidencia una tendencia definida, o en todo caso a incrementar ligeramente ($+0.6 \mu g/m^3/año$, pero con R^2 de tan solo 0.05). Las tendencias decrecientes son especialmente significativas ($R^2=0.4$ a 0.7 para E. Aguirre y B. del Pilar).
- Cuando descomponemos la serie en 2006-2013 y 2013-2016 se evidencia que para el primer periodo y grupo de estaciones citadas anteriormente la tendencia decreciente de NO_2 es mucho más marcada (-2.5 a $-3.6 \mu g/m^3/año$), mientras que para Majadahonda y C. de Campo los niveles permanecen estables. Además, para las estaciones con tendencia decreciente la significación de dicha tendencia incrementa, con $R^2=0.4$ a 0.8 , en 4 de las 6 estaciones. Sin embargo, para 2013-2016 se registra un incremento marcado de NO_2 en 3 estaciones (E. Aguirre, A. Soria y P. del Carmen) con tendencias de entre $+3.9$ a $+6.6 \mu g/m^3/año$, con alta significación ($R^2=0.5$ a 0.6).
- Estas tendencias aumentan en cuanto a significación estadística si se considera NO_x en vez de NO_2 , de manera que en 2006-2013 los niveles de NO_x decrecen en las estaciones de Madrid, excepto C. de Campo, con tasas de -3.0 a $-4.3 \mu g/m^3/año$, con $R^2=0.4$ a 0.9 , e incrementan entre 2013 y 2016 con ratios para esas mismo 4 estaciones de Madrid de entre $+2.1$ y $+7.4 \mu g/m^3/año$, con $R^2=0.5$ a 0.9 .
- Si se analiza las tendencias de NO , estas son parecidas a las de NO_2 pero no tan consistentes, tanto en las estaciones que evidencian decrecimiento de niveles en 2006-2013 y aumento en 2013-2016, como en los valores inferiores de R^2 alcanzados.
- Las tendencias descritas para los niveles de NO_x y NO_2 , podría reflejar la disminución de emisiones del tráfico rodado entre 2006 y 2013 en los entornos inmediatos de las 3 estaciones céntricas mencionadas, debido al efecto de la crisis económica, así como el incremento de las mismas a partir de 2013 como producto de la reactivación que sucede a la disminución de tráfico causada por la citada reciente crisis económica. En esta tendencia decreciente 2006-2013 se observan reducciones de alrededor del 34-36% para NO_2 y 27-38% para NO . El incremento entre 2013 y 2016 alcanza valores de 23-30% para NO_2 en E. Aguirre y P. del Carmen, mientras que, para NO , no hay tendencia en el primer caso, e incrementa un 22% en el segundo. Además, no parecen haber tendencias marcadas y consistentes en los ratios NO/NO_x en estos dos periodos. Es por ello que concluimos que las ratios NO/NO_x o la disminución de NO (que a su vez disminuiría el consumo de O_3 por titración, y podría dar lugar a episodios más altos de O_3) en el periodo final (2013-2016) no parecen apuntar ser las causas del incremento de las superaciones del umbral de información de O_3 .

La Figura 4.13 muestra las tendencias temporales de los niveles medios de O_3 para los meses de julio de 2006 a 2016, así como los valores horarios máximos de O_3 en los meses de julio y las medias de O_x . En ella se evidencian también los siguientes hechos:

- En 4 de las 6 estaciones (se excluye C. de Campo y A. Soria) hay una tendencia evidente ($R^2=0.4$ a 0.8) a incrementar los niveles medios de O_3 para julio entre 2006 y 2016 a razón de $+1.0$ a $+2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$ como media para julio; así como en los máximos de O_3 alcanzados; ($R^2=0.3$ a 0.5 , y $+1.4$ a $+3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$). Estas tendencias a incrementar los niveles desaparecen cuando evaluamos la de los niveles de O_x , para el cual solo se observa una tendencia creciente en Majadahonda ($R^2=0.5$, $+1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$).
- Al descomponer las series en 2006-2013 y 2013-2016, se observa que la tendencia a incrementar O_3 se debe a incrementos marcados en el primer periodo (2006-2013, $R^2=0.5$ a 0.7 y $+1.5$ a $+3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$ O_3 como media del mes de julio, en 4 de 6 estaciones), mientras que durante 2013-2016, no hay tendencias evidentes (3 de 6 estaciones) o hay un marcado descenso ($R^2=0.5-0.9$, con -2.5 a $-4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{año}$ en 3 de las 6 estaciones).
- Se alcanzan conclusiones similares al evaluar la tendencia de los máximos de O_3 . Mientras que al evaluar las de O_x no se evidencian tendencias temporales claras, o bien estas varían de forma radicalmente opuesta según estaciones.

La Figura 4.14 muestra la correlación de la suma de las superaciones horarias del umbral de información de O_3 de las seis estaciones anteriormente citadas, con (i) las temperaturas medias, medias de las temperaturas (ii) máximas y (iii) mínimas, así como la (iv) velocidad media del viento para los meses de julio de los años evaluados. Los datos meteorológicos se han obtenido de la estación meteorológica del aeropuerto Adolfo Suárez (AEMET, 40.466 N, 3.556 W, 609 m s.n.m.). Estas correlaciones son positivas y altas en lo referente a la media de las temperaturas mínimas y de las medias diarias ($R^2=0.5$), y negativas con la velocidad del viento ($R^2=0.2$).

La Figura 4.15 muestra finalmente las tendencias temporales de las superaciones horarias del umbral de información de O_3 de las seis estaciones anteriormente citadas, así como de la media de las temperaturas, para los meses de julio de 2006 a 2016, y en ella se evidencia una clara relación ya apuntada por el análisis de las correlaciones, con picos de los citados parámetros para 2010, 2013 y 2015.

En base a lo expuesto podemos concluir los siguientes hechos:

- a. Existe una clara disminución de niveles de NO, NO₂ y NO_x desde 2006 a 2013, así como un incremento desde 2013 a 2016, probablemente como resultado de las mayores emisiones del tráfico rodado debido a la reactivación económica.
- b. Se produce claramente un incremento de los niveles medios y máximos O_3 de 2006 a 2013, probablemente debido a la disminución de los niveles de NO que consumen el O_3 por titración (tal como parece apuntar que al evaluar las tendencias de O_x , este incremento no es evidente). Sin embargo, si consideramos el periodo 2013 a 2016 los niveles máximos y medios de O_3 parecen disminuir o mantenerse constantes, probablemente como resultado del incremento de NO, en los casos con tendencias decrecientes de O_3 .
- c. No parece haber un descenso preferencial de NO respecto a NO₂, que pudiera dar lugar a una menor titración (consumo) de O_3 en el periodo 2013-2016

respecto al 2006-2013. No se registran tendencias marcadas y consistentes en los ratios NO/NO_x en estos dos periodos. Es por ello que concluimos que los ratios NO/NO_x o la disminución de NO (que a su vez disminuiría el consumo de O_3 por titración, y podría dar lugar a episodios más altos de O_3) en el periodo final (2013-2016) no parecen apuntar ser las causas del incremento de las superaciones del umbral de información de O_3 .

- d. Por el contrario, estas superaciones parecen muy relacionadas con las temperaturas máximas y medias del mes de julio de cada año, y anticorrelacionadas con la velocidad del viento. Es decir, años como 2010, 2013 y 2015, con altas temperaturas y frecuentes episodios de acumulación regional (episodios de TIPO 2 anteriormente descritos) en el mes de julio causan el desarrollo de episodios agudos de O_3 , con muy frecuentes superaciones del umbral de información horario. Así pues, el aumento de la frecuencia de registro de las citadas superaciones observado para 2013-2016 con respecto a 2006-2013 se debe probablemente a causas meteorológicas, regidas por una mayor frecuencia de olas de calor y de episodios meteorológicos de acumulación regional de contaminantes en la cuenca (ambos relacionados).

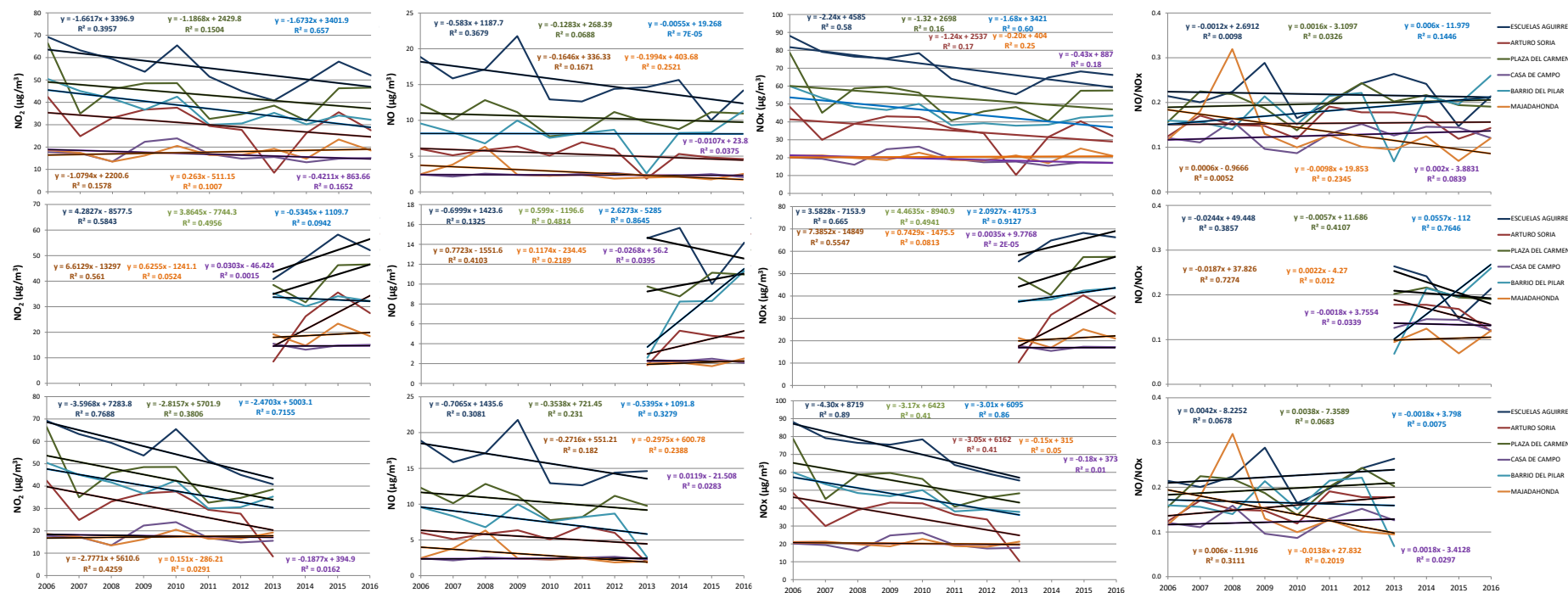


Figura 4.12. Tendencias temporales de niveles medios de NO, NO₂ y NO_x para los meses de julio de 2006 a 2016, 2006 a 2013 y 2013 a 2016.

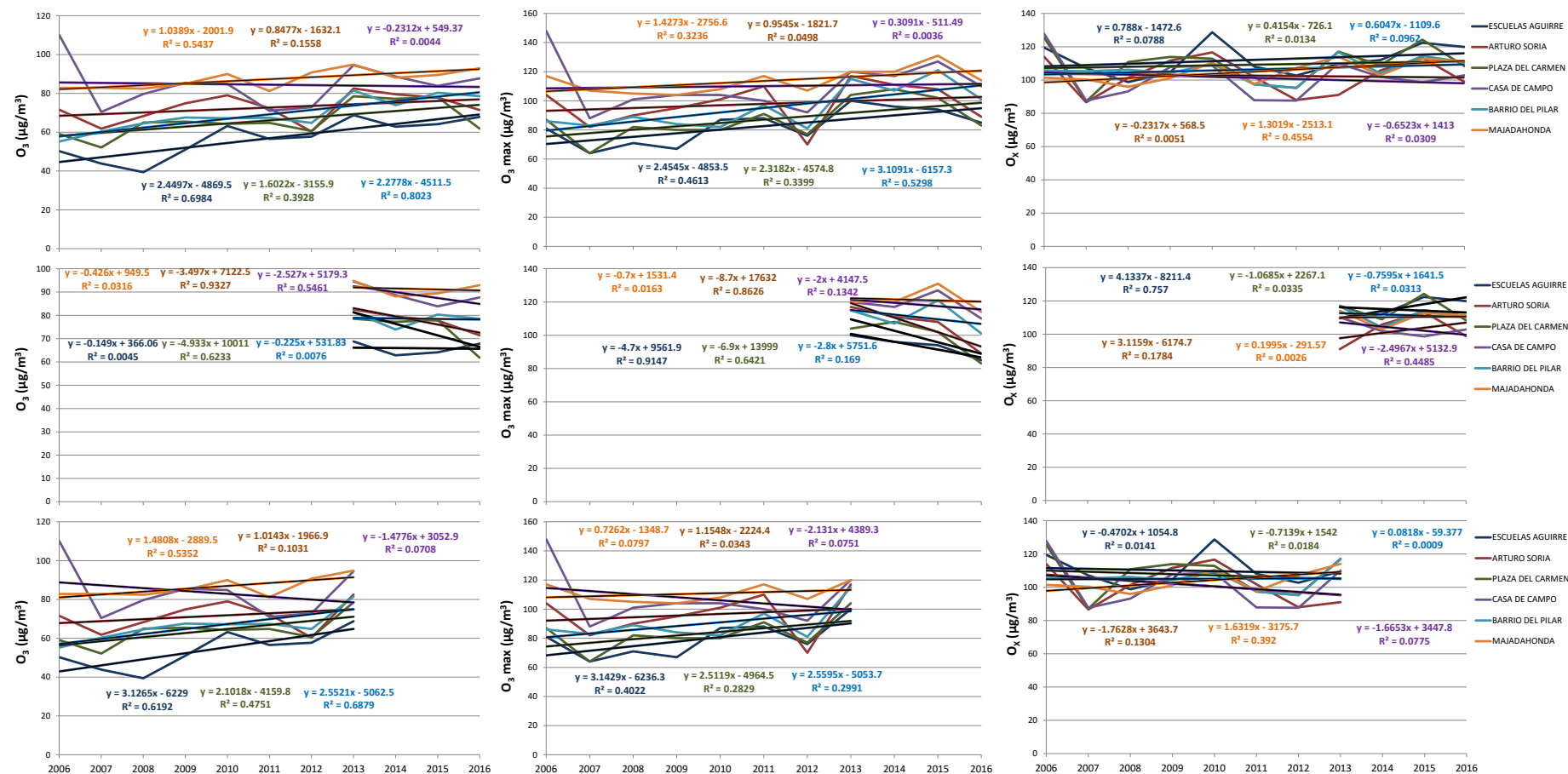


Figura 4.13. Tendencias temporales de niveles medios de O_3 para los meses de julio de 2006 a 2016, 2006 a 2013 y 2013 a 2016, así como los valores horarios máximos de O_3 en los meses de julio y las medias de O_x para los mismos periodos.

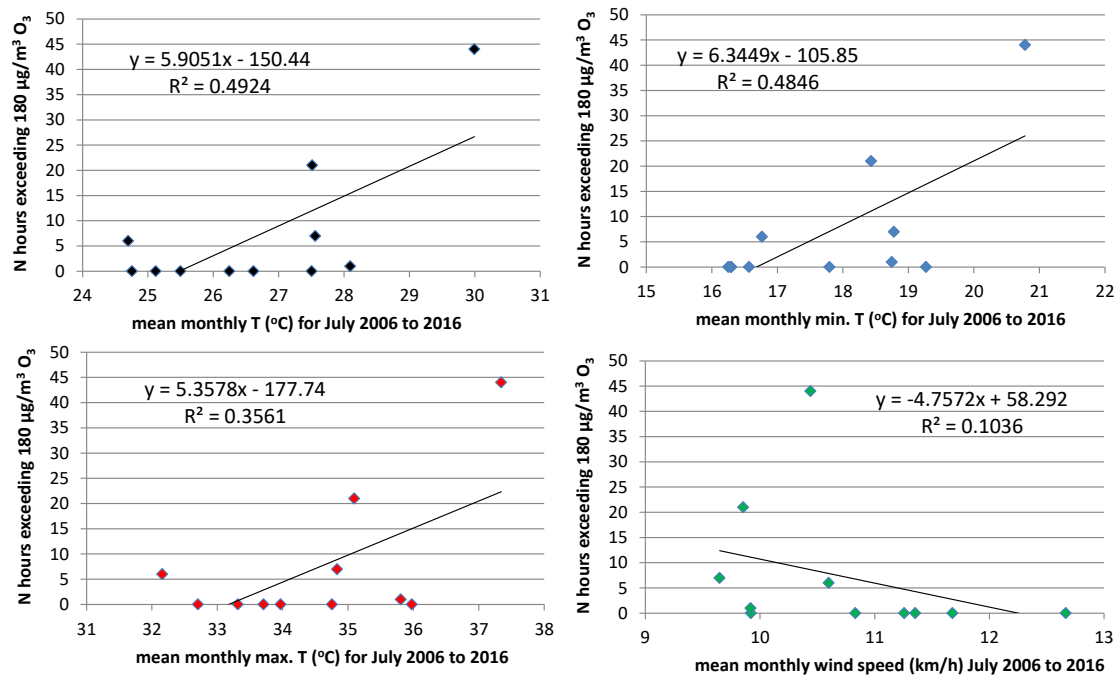


Figura 4.14. Correlación de la suma de las superaciones horarias del umbral de información de O_3 de las seis estaciones anteriormente citadas, con las temperaturas medias, medias de las temperaturas máximas y mínimas, así como la velocidad media del viento para los meses de julio de los años evaluados.

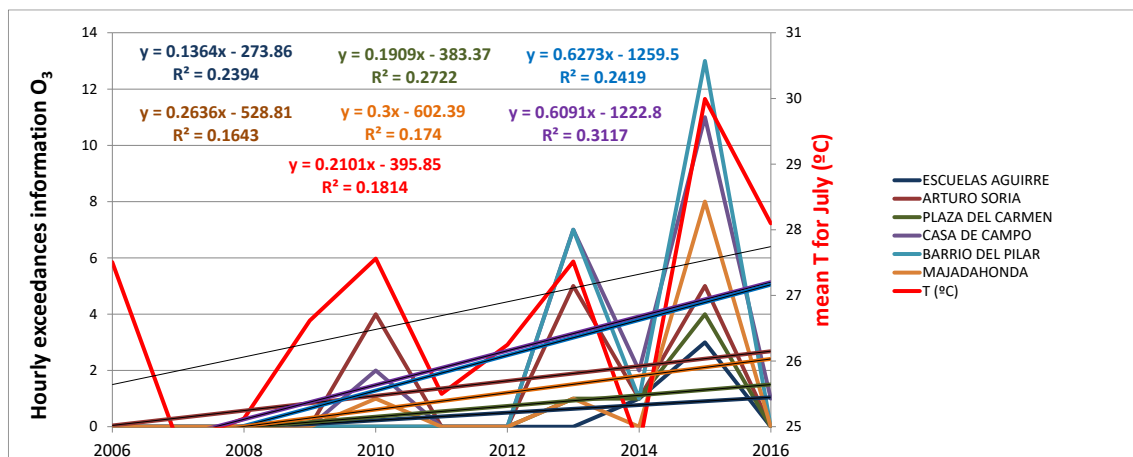


Figura 4.15. Tendencias temporales de las superaciones horarias del umbral de información de O_3 de las seis estaciones anteriormente citadas, así como de la media de las temperaturas, para los meses de julio de 2006 a 2016.

4.3. Variabilidad espacial e interanual (2003 y 2008-2016): Resultados a destacar

- a. Las estaciones de Campisábalos y Ávila2 pueden ser utilizadas como estaciones de referencia para evaluar la contribución local/regional de O_x . Aunque puedan estar afectados también por el O_3 regional, el impacto diario de éste no es tan marcado como en otras zonas.
- b. Se demuestra que utilizando las estaciones de Campisábalos y Ávila2 (como referencia), así como El Pardo, Majadahonda, San Martín de V., Orusco de T. y Alcobendas, y calculando el O_x , se pueden detectar los episodios de O_3 generados el mismo día por el propio Madrid, de los causados por causas regionales de mayor escala.
- c. Se distinguen las siguientes zonas en base al mayor o menor impacto en la formación de O_x (mayoritariamente O_3) en julio 2016:

c.1. ESTACIONES DE REFERENCIA: Estaciones con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes: **Campisábalos y Ávila.**

c.2. CINTURON CENTRO y NE: Estaciones con niveles muy elevados de ambos contaminantes sitas en un cinturón el cinturón W, NW, N y NE limítrofe al término municipal de Madrid y la mitad N de su término municipal. Desde Galapagar-Villanueva del P.-Colmenarejo-Villanueva de la Cañada (zona desprovista de estación de vigilancia de calidad del aire), Boadilla del Monte-Las Rozas-Majadahonda- Pozuelo de A.-Alarcón-Móstoles, así como Colmenar V.-Alcobendas-Algete, y la mitad N del término de la Villa de Madrid, en donde se detecta una gran contribución de O_x local/regional, que en determinados días puede alcanzar $50-100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x en las horas de mayor producción de O_3 , fumigación de estratos en altura sobre la superficie y posibles aportes del penacho urbano de Madrid. Así como se incluye un cinturón periférico más amplio hacia el NE (alcanzando El Atazar, pero no Campisábalos), donde esta contribución sería del orden de $25-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x . Estaciones representativas: **Majadahonda, El Pardo, Alcobendas, Algete, El Atazar y Colmenar V.**

c.3. SECTOR SW: Estaciones con niveles elevados sitas al SW e la CAM y fuera de ella en la misma dirección. En un cinturón periférico más amplio hacia el SW (alcanzando S. Pablo de los M.) que, hacia el W, N, E, SE y S, donde esta contribución sería del orden de $25-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x . Estaciones representativas: **San Martín de V., Villar del Prado y S. Pablo de los M.** En ellas se registran niveles de O_x $25-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ superiores a las dos estaciones de referencia.

c.4. SECTOR SE: Estaciones con niveles elevados sitas al SE de la CAM. Estaciones representativas: **Orusco de T. y Villarejo de S.** En ellas se registran niveles de O_x $25-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ superiores a las dos estaciones de referencia.

- d. La variación espacial de O_3 y O_x guarda fuertes similitudes; con una calara alineación de concentraciones elevadas de O_3 definida por el siguiente eje SW-NE: S. Pablo de los M. y Toledo – San Martín de V.-Villar del Prado-Majadahonda-

- Colmenar V. (Bola del Mundo y Cotos más al N)-Guadalix-El Atazar. Igualmente destacan las altas concentraciones registradas al SE de Madrid, Orusco de T.-Villarejo de Salvanes y más alejada, Cuenca. A destacar, las elevadas concentraciones de O_3 en un cinturón que rodea las ciudades colindantes al municipio de Madrid desde el S de dicho término municipal, el SW, W, NW, N y NE (también en los márgenes E y SE, pero en este caso a mayores distancias del término municipal de Madrid), así como la mitad N del propio municipio.
- e. En julio de 2016 se evidencian claramente 3 ciclos de acumulación de O_3 y O_x que duran entre 6 y 12 días, con periodos de máximos de entre 5 y 8 días, y de mínimos de entre 1 y 4 días. Se trata de periodos más cortos advectivos, con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes, y periodos caracterizados por circulaciones regionales con acumulación progresiva de los contaminantes. Se han evidenciado ciclos similares para julio de 2014 y 2015. Entender la meteorología de los episodios de acumulación y predecirla, es pues básico para poder aplicar potenciales medidas de reducción de precursores.
 - f. El mes julio de 2016 se puede considerar representativo en términos de variaciones espaciales de la media mensual de O_3 y O_x con respecto a 2008-2016, con la excepción del O_x en el sector SW (San Martín-Villar del Prado) donde se presentan niveles algo más altos en 2016 que en promedio 2008-2016.
 - g. Por el contrario, se evidencia una gran variabilidad interanual del número y localización geográfica de las superaciones de este umbral entre los meses de julio 2003 y los nueve años del periodo 2008-2016. En general se observa un solapamiento solamente parcial entre las zonas con valores medio de O_3 y O_x más altos y las de máximas superaciones del umbral de información. Zonas coincidentes serían: la mitad norte del término municipal de Madrid y el NE de la Comunidad de Madrid. Sin embargo, sectores como el SW, S, SE y el cinturón W-N no presentan un registro equivalentemente elevado de superaciones del valor de información teniendo niveles promedio altos. También se detecta un efecto de la canalización del corredor del Henares donde hay un alto número de superaciones, pero con niveles medios de O_3 y O_x en julio.
 - h. Se evidencia un posible efecto 'fin de semana' caracterizado por niveles de O_x homogéneos en la cuenca, mientras que en los días de la semana se produce un crecimiento muy marcado de O_x en los cinturones anteriormente citados y en la mitad norte del término de Madrid, lo cual apunta a una mayor generación de O_x local/regional; y por tanto a la posibilidad de que haya una respuesta muy positiva en el caso de reducir las emisiones de precursores (NO_x sobre todo). Este efecto 'fin de semana' se ha detectado en otras zonas de España.
 - i. Desde 2013 se evidencia un cambio drástico en la ciudad de Madrid con respecto al incremento marcado en el registro de superaciones del umbral de información, el cual se producía muy excepcionalmente en 2006-2013.
 - j. Existe una clara disminución de niveles de NO , NO_2 y NO_x desde 2006 a 2013, así como un incremento desde 2013 a 2016, probablemente como resultado de las mayores emisiones del tráfico rodado debido a la reactivación económica.
 - k. Se produce claramente un incremento de los niveles medios y máximos O_3 de 2006 a 2013, probablemente debido a la disminución de los niveles de NO que consumen el O_3 por titración (tal como parece apuntar que al evaluar las tendencias de O_x , este incremento no es evidente). Sin embargo, si

consideramos el periodo 2013 a 2016 los niveles máximos y medios de O_3 parecen disminuir o mantenerse constantes, probablemente como resultado del incremento de NO, en los casos con tendencias decrecientes de O_3 .

- l. No parece haber un descenso preferencial de NO respecto a NO₂, que pudiera dar lugar a una menor titración (consumo) de O_3 en el periodo 2013-2016 respecto al 2006-2013. No se registran tendencias marcadas y consistentes en las ratios NO/NO_x en estos dos periodos. Es por ello que concluimos que las ratios NO/NO_x o la disminución de NO (que a su vez disminuiría el consumo de O_3 por titración, y podría dar lugar a episodios más altos de O_3) en el periodo final (2013-2016) no parecen apuntar ser las causas del incremento de las superaciones del umbral de información de O_3 .
- m. Por el contrario, estas superaciones parecen muy relacionadas con las temperaturas máximas y medias del mes de julio de cada año, y anti-correlacionadas con la velocidad del viento. Es decir, años como 2010, 2013 y 2015, con altas temperaturas y frecuentes episodios de acumulación regional (episodios de TIPO 2 anteriormente descritos) en el mes de julio causan el desarrollo de episodios agudos de O_3 , con muy frecuentes superaciones del umbral de información horario. Así pues, el aumento de la frecuencia de registro de las citadas superaciones observado para 2013-2016 con respecto a 2006-2013 se debe probablemente a causas meteorológicas, regidas por una mayor frecuencia de olas de calor y de episodios meteorológicos de acumulación regional de contaminantes en la cuenca (ambos relacionados).

5. Resultados de la actividad 2: Interpretación de la variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores

5.1. Niveles de contaminantes

En esta actividad y tal como hemos expuesto anteriormente se realizaron medidas intensivas entre el 04 y 20/07/2016 en 3 estaciones separadas con por una distancia de hasta 16 km (CSIC-Madrid a ISCIII-Majadahonda).

5.1.1. Niveles de NO, NO₂, y O₃

En la Figura 5.1 se presenta la variación temporal de los niveles horarios de concentración de NO, NO₂ y O₃ registrados en las tres estaciones de muestreo para 04-20/07/2016. Se observa que, tanto para O₃ como NO_x, los valores de concentración medidos son más elevados en la estación del ISCIII en Majadahonda que en las estaciones de CIEMAT y CSIC (Figura 5.1). Por otra parte, los ciclos diarios de O₃, con máximos al mediodía, se registran más o menos simultáneamente en los tres emplazamientos. La amplitud horaria de los máximos de O₃ es menor durante el periodo 11-14/07/2016 (justamente cuando tuvo lugar la campaña de medida con globos cautivos, actividad 3), coincidente, como se ha expuesto anteriormente con el episodio advectivo atlántico. Así pues, dentro de este periodo de estudio y en base a los niveles de O₃ y (O_x, no mostrado aquí) se distinguen los periodos 04-10 y 15-19/07/2016 caracterizados por la acumulación de O₃ y O_x, y otros contaminantes, en periodos de flujos sinópticos suaves y dominio de circulaciones regionales, y 11-14 y 20/07/2016, con flujos advectivos que ventilan la cuenca y reducen los niveles de O₃ y O_x.

Los niveles máximos de NO₂ se suelen registrar por la mañana siendo también simultáneos en las tres estaciones de medida. Como se ha comentado los valores más elevados se registran en la estación del ISCIII-Majadahonda, en parte, probablemente, debido al impacto directo de las obras (emisiones de los vehículos *off-road*). En general, la serie temporal del NO₂ durante el periodo de medidas se caracteriza por un doble pico diario, con un primer máximo a las 08:00 h UTC, aproximadamente, y un segundo máximo, generalmente menos intenso, a las 20:00 h UTC. Durante los fines de semana el máximo diurno es menos marcado, mientras que el nocturno (en viernes y sábado) es más tardío (22:00-23:00 h UTC). Por otra parte, cabe resaltar los picos de NO₂ muy intensos a medianoche (días 08, 09 y 15-19/07/2016), que lo son de manera simultánea en las tres estaciones, que se registran independientemente del día de la semana.

En entornos urbanos, los NO_x están relacionados principalmente con las emisiones del tráfico rodado, aunque no se descartan otras fuentes de combustión. En los procesos de combustión se emite NO y NO₂ primario. Posteriormente, en la atmosfera, el NO se transforma por procesos de oxidación, donde juega un papel importante el O₃, en NO₂ secundario. En la Figura 5.2 se presenta la correlación entre los valores de

concentración, en base cinco-minutal, de NO y NO₂ en las estaciones de muestreo. Tanto en CIEMAT-Madrid como en CSIC-Madrid, se observa una doble correlación muy marcada indicando, para las mayores concentraciones de NO₂ un origen secundario (registradas con bajo NO); y probablemente una contribución relevante de NO₂ primario por debajo de las 50 µg/m³ de NO₂. En el ISCIII-Majadahonda se excede con mayor frecuencia los 100 µg/m³ de NO₂ con bajas concentraciones de NO, debido a la muy probable influencia del NO₂, mayoritariamente secundario, del penacho urbano de Madrid. Se registran también algunas concentraciones NO muy elevadas, con ratios NO₂/NO muy bajos (de hasta 0.16, comparados con los 0.5-1.0 de las otras dos estaciones), probablemente debido al impacto de las obras. A resaltar el origen secundario, reflejando una masa de aire envejecido, con ratios NO₂/NO de hasta 120, de los picos de medianoche de NO₂ citados anteriormente; que además coinciden con mínimos muy marcados de O₃, probablemente consumido por la oxidación de NO.

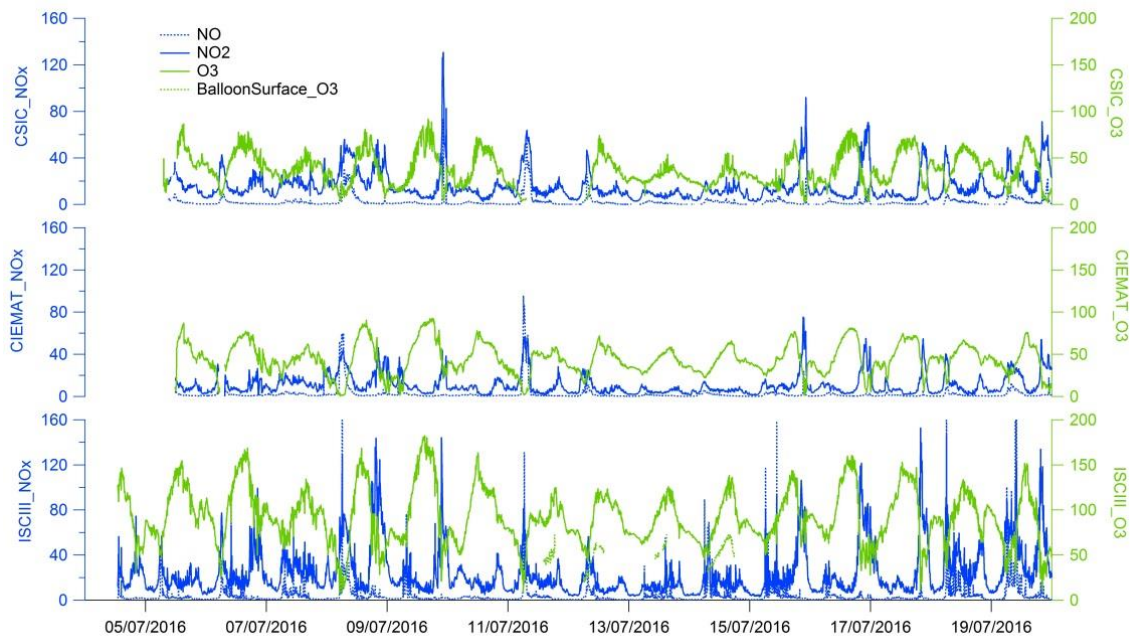


Figura 5.1. Evolución temporal de los niveles horarios de concentración NO, NO₂ y O₃, registrados en las tres estaciones de muestreo durante la campaña de medidas (04-19/07/2016).

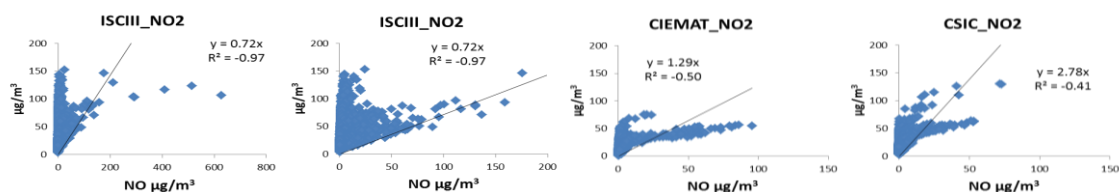


Figura 5.2. Correlación entre los valores de concentración, en base cinco-minutal, de NO y NO₂ en las tres estaciones de muestreo. Se muestra el gráfico del ISCIII con dos escalas diferentes.

5.1.2. Niveles de PM, BC y UFP

Respecto a los niveles de concentración de PM_x (PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀) se observa una mayor variabilidad (Figura 5.3) en las tres estaciones de muestreo. No se observa un patrón espacial ni temporal tan marcado. Las diferencias son más ostensibles para las partículas gruesas debido a la influencia de las emisiones de las obras en la estación del ISCIII-Majadahonda.

En la Figura 5.4 se presenta la evolución temporal de los niveles de concentración de eBC registrados con los aethalómetros (CSIC-Madrid y CIEMAT-Madrid) y con el MAAP (en ISCIII-Majadahonda) y del número de UFP en diferentes rangos granulométricos.

El eBC es un trazador de las emisiones de combustión, en entornos urbanos principalmente de motores diésel del tráfico rodado. Se trata de un contaminante particulado primario, poco reactivo, de granulometría muy fina, pero que puede depositarse relativamente rápido en comparación con otros contaminantes.

Los valores de eBC son muy similares en las tres estaciones, aunque son más bajos en la estación de ISCIII-Majadahonda. Hay que tener en cuenta que la determinación en tiempo real de los niveles de eBC se basa la medida del coeficiente de absorción. Los algoritmos de corrección dependen del equipo utilizado. En todo caso es necesario corregir las medidas comparando con los valores de concentración de carbono elemental (EC) determinados en los filtros mediante métodos termo-ópticos.

La serie temporal del eBC durante el periodo de medidas se caracteriza por un doble pico diario, con un primer máximo a las 08:00 h UTC, aproximadamente, y un segundo máximo, generalmente menos intenso, a las 20:00 h UTC. Durante los fines de semana el máximo diario es menos marcado, mientras que el nocturno (en viernes y sábado) es más tardío (22:00-23:00 h UTC). Este comportamiento es similar al ya descrito para el NO₂ reflejando el posible origen común de ambos contaminantes. Hemos de resaltar que los picos próximos a la medianoche de 08-09 y 15-19/07/2016 son acompañados por picos de eBC, lo cual indica que se trata de masas de aire envejecidas pero no transportadas a muy larga distancia; probablemente con contaminantes muy concentrados por un adelgazamiento muy marcado de la capa límite nocturna.

En la Figura 5.5 se presenta la correlación obtenida entre las concentraciones de eBC, en ng/m³, y de NO₂ en las tres estaciones, y NO_x (NO+NO₂, sólo para CSIC-Madrid), en µg/m³. Se observa una buena correlación entre eBC y NO₂ en CSIC-Madrid con un coeficiente de determinación R²=0.73. Esta correlación incrementa ligeramente cuando consideramos el NO_x (NO₂+NO). Se deduce, que, en la estación de fondo urbano, el NO₂ es fundamentalmente de origen muy local y con una proporción considerable de origen primario, emitido por el tráfico rodado. En el ISCIII-Majadahonda la correlación entre los dos contaminantes también es alta (R²=0.71), aunque disminuye cuando consideramos el NO_x (R²=0.5). En CIEMAT-Madrid, la correlación es menor (R²=0.47). La mayor dispersión en ISCIII y CIEMAT puede indicar una mayor contribución de NO₂ secundario recibido desde zonas adyacentes; pero la ratio NO₂/BC muy superior determinado para ISCIII-Majadahonda indica, al igual que hemos descrito para NO₂/NO, que es en este emplazamiento donde el NO₂ secundario es mayoritario.

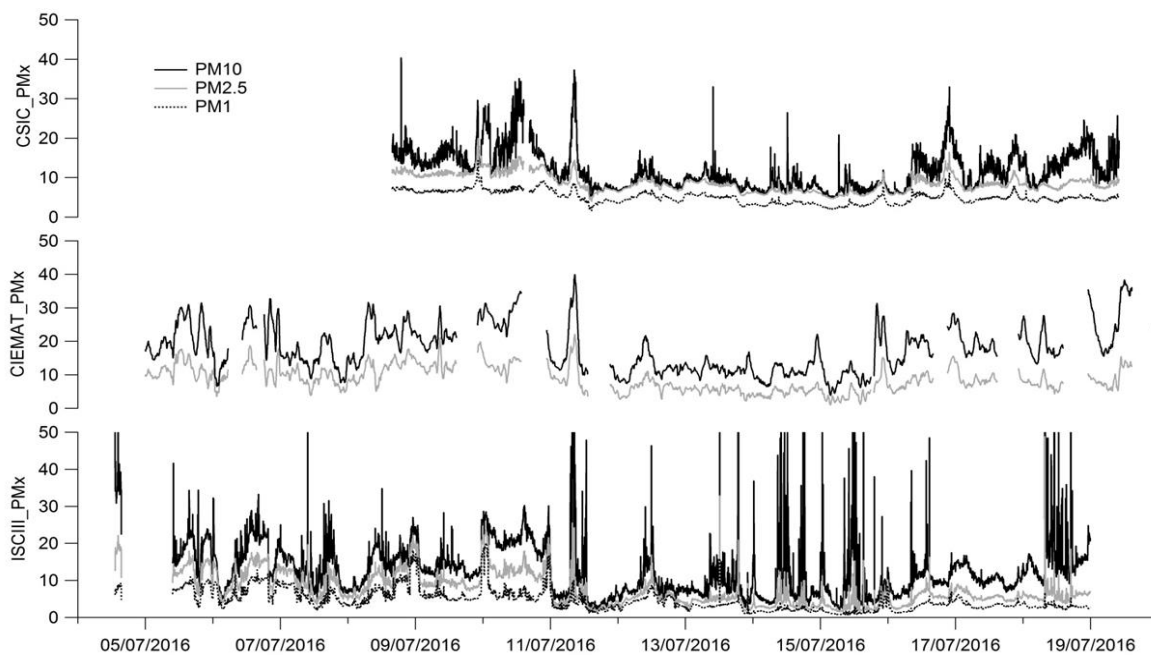


Figura 5.3. Evolución temporal de los niveles horarios de concentración de PM1, PM2.5 y PM10 registrados en las tres estaciones de muestreo durante la campaña de medidas (04-19/07/2016). Datos no corregidos con la gravimetría.

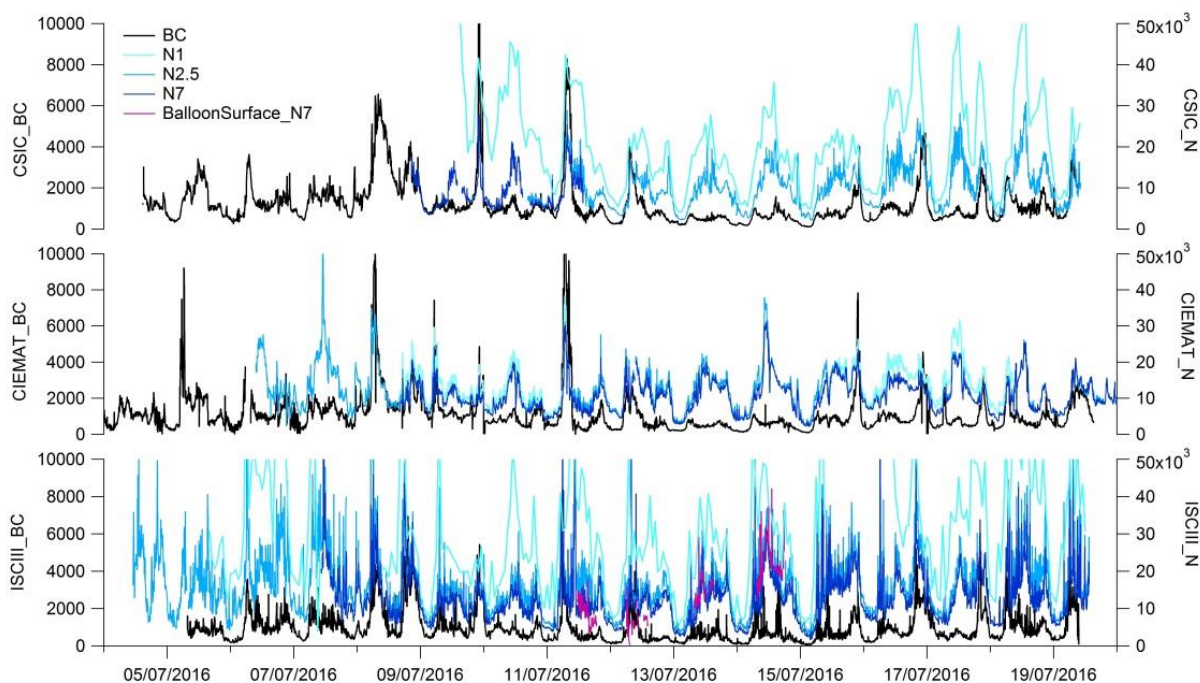


Figura 5.4. Evolución temporal de los niveles horarios de concentración de eBC (en ng/m^3 , de número de UFP ($\#/\text{cm}^3$) superiores a 1 nm (N_1), a 2.5 nm ($N_{2.5}$) y a 7 nm (N_7) registrados en las tres estaciones de muestreo durante la campaña de medidas (04-19/07/2016).

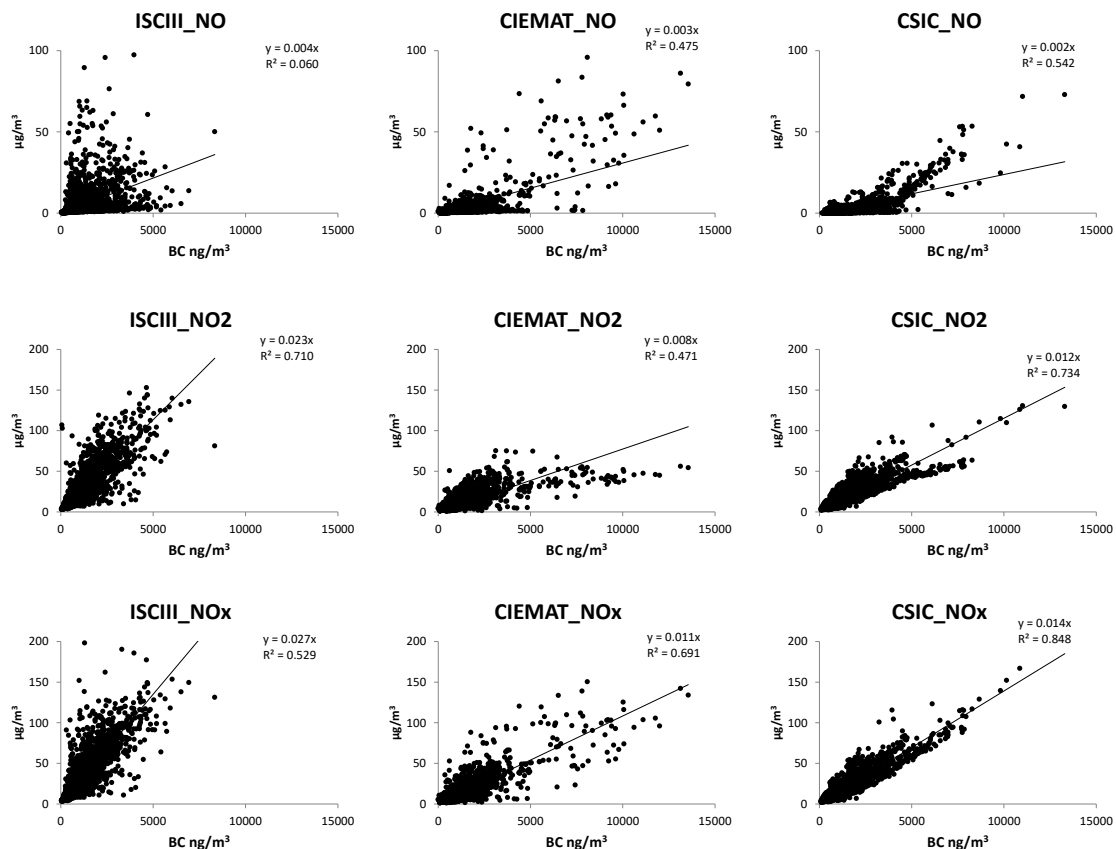


Figura 5.5. Correlación entre las concentraciones de eBC, en ng/m³, y de NO, NO₂ y NOₓ en µg/m³ durante la campaña de medidas (04-19/07/2016).

El número de UFP es el parámetro más indicado para estudiar la variación de las partículas inferiores a 1 µm. El origen de estas partículas suele estar relacionado con la granulometría. Las partículas en el rango 1-20 nm (moda nucleación), se forman por procesos de nucleación (generación de nuevas partículas) a partir de precursores gaseosos. Estas partículas pueden coagular entre sí, formando partículas más gruesas, con tamaños comprendidos entre 30-800 nm (modas Aitken y de acumulación), de modo que disminuye el número de partículas, pero incrementa el tamaño. Además, los compuestos volátiles pueden condensar en la superficie de estas partículas existentes sin generar nuevas, de modo que no hay una variación en el número de partículas, pero sí que hay un incremento del tamaño y de la masa. Por otra parte, las UFP también pueden ser primarias, emitidas directamente como tales; es el caso de las partículas carbonosas ricas en BC emitidas por los procesos de combustión de los vehículos diésel. Se trata de aglomerados de partículas nanométricas, de un tamaño medio entre 30 y 50 nm de diámetro.

En la Figura 5.4 se presenta la serie temporal del número de partículas de diámetro superior a 1 nm (N_1), 2.5 nm ($N_{2.5}$) y 7 nm (N_7) medidos en las tres estaciones fijas y en la zona donde se realizaron las medidas con los globos cautivos. Parece que en ocasiones los máximos de N reproducen los máximos de eBC. En estos casos el origen de las UFP está relacionado con las emisiones primarias de combustión, principalmente de motores diésel, tal y como es probablemente el caso de los picos registrados la mañana y la tarde

del 09/07/2016. En otras ocasiones, como los días 11 y 12/07/2016, N presenta un máximo matinal simultáneo al de eBC, indicando su origen relacionado con el tráfico, pero presenta un segundo máximo más intenso al mediodía, coincidente con los niveles más bajos de eBC, que indica la formación de partículas por procesos fotoquímicos de nucleación a partir de precursores gaseosos. Algunos días, como 13 y 14/07/2016, solo se identifica el máximo de partículas secundarias a mediodía.

Estos procesos se pudieron estudiar más en detalle mediante las medidas de distribución de tamaño de UFP que se llevaron a cabo en las tres estaciones, que se describen en la sección 5.2.

5.1.3. Variabilidad espacial y ciclo medio diario

En la Figura 5.6 se presenta la variabilidad de las concentraciones cinco minutales de los contaminantes considerados en las tres estaciones de muestreo con objeto de estudiarlos de manera más detallada. En la Figura 5.7 se presentan los ciclos diarios promedio para todo el periodo de medida de las concentraciones horarias de NO₂, NO y O₃ obtenidas en las tres estaciones de medida. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso.

En general, el patrón temporal del NO es muy similar en las tres estaciones con concentraciones absolutas parecidas excepto en casos puntuales en ISCIII. No se ven diferencias a lo largo del periodo de estudio excepto los fines de semana (09-10 y 16-17/07/2016) con valores más bajos en los tres emplazamientos. Ello se debe a que a la variabilidad de concentración de este contaminante está regida fundamentalmente por las emisiones del tráfico. Como se ha comentado, el NO alcanza valores máximos por la mañana, con valores muy bajos el resto del día. En el caso del ISCIII se observan picos de NO, que pueden alcanzar valores promedio de 5 minutos próximos a los 700 µg/m³, en otros momentos del día relacionados con las emisiones de las obras. Como se puede apreciar en la Figura 5.7, el primer máximo de NO se registra simultáneamente a las 6 (hora solar) en ISCIII y CIEMAT, y ligeramente más tarde en CSIC. Este desfase horario puede estar relacionado con patrones de tráfico y con la ubicación de los equipos en CSIC en una sexta planta en un punto elevado respecto a la Castellana. Finalmente, en CSIC se observa un pico nocturno de NO, sobre las 22:00 h UTC, probablemente relacionado con patrones de tráfico en el centro de la ciudad y las menores concentraciones de O₃. Si se mira con atención la Figura 5.6 se ve que estos máximos vespertinos de NO se registran en CSIC los sábados (días 09 y 16/07/2016).

Respecto al NO₂ se observa que en las tres estaciones los niveles son más elevados al principio y final de la campaña de medida, decreciendo claramente en 11- 15/07/2016 (Figura 5.6). En todo el periodo los niveles de concentración de NO₂ son muy similares en CSIC y CIEMAT. En ISCIII el NO₂ es siempre más elevado excepto en el periodo 11-15/07/2016 cuando las concentraciones de NO₂ son similares en las tres estaciones. En la Figura 5.7 se observa claramente la gradación de concentraciones de NO₂, más bajas en CSIC y más elevadas en ISCIII, y la similitud del patrón diario, con máximos matinales, a las 06:00 h UTC, y vespertinos, de las 19:00 a 21.00 h UTC. Se ve que el primer máximo es simultáneo en las tres estaciones mientras que el de la tarde comienza ligeramente

antes en ISCIII y acaba más tarde en CSIC. Esta leve diferencia puede deberse a patrones de tráfico. Además, como en el caso del NO, se registran otros máximos de NO₂ en ISCIII atribuibles a las obras.

En el caso del O₃ también se observa una disminución de las concentraciones en el periodo 11-15/07/2016 en las tres estaciones, pero en este caso las concentraciones son siempre más elevadas en ISCIII. Las concentraciones de O₃ en CSIC y CIEMAT son prácticamente iguales en todo el período, siendo ligeramente más altas en CIEMAT del 11-15/07/2016. Las concentraciones de O₃ maximizan al mediodía bajando bruscamente por la tarde alcanzando valores nocturnos próximos a cero en ocasiones. Esta disminución no es tan brusca en el periodo 11-15/07/2016, permaneciendo los valores de O₃ relativamente elevados por la noche. Como se puede apreciar en las dos figuras, los valores mínimos diarios de O₃ en ISCIII siempre permanecen más elevados que los registrados en CSIC y CIEMAT. Sólo en algunos días se observa un descenso nocturno muy marcado del O₃, alcanzando valores próximos a cero, como los días 08, 11 y 20/07/2016.

En la Figura 5.6 se presenta también la evolución de las concentraciones de O_x (NO₂+O₃). Se observa como el patrón diario de O_x se mantiene bastante constante en todo el periodo, para las tres estaciones, excepto los días 11-12/07/2016. Este corresponde con un periodo de transición que se explicará más adelante.

Respecto al BC, el patrón es muy similar al descrito para NO₂, con un período intermedio de concentraciones más bajas y con valores muy similares en las tres estaciones. Tal como se ha comentado anteriormente se observan picos nocturnos muy elevados los días 08, 09 y 15-19/07/2016, que también se observan para el NO₂. Tal como se aprecia en la Figura 5.7, los máximos promedio se registran ligeramente después en CSIC que en ISCIII y CIEMAT.

Por último, se presenta la serie temporal de la concentración en número de partículas de las superiores a 2.5 nm (N_{2.5}). Se observa que la evolución temporal es muy similar en todas las estaciones con valores relativamente más bajos en CSIC. N_{2.5} no presenta un ciclo diario fijo en todo el periodo si no que es la suma de dos patrones diferentes que pueden predominar en periodos específicos. Por un lado, están las partículas primarias, emitidas fundamentalmente por el tráfico y que presentan un ciclo similar al descrito para BC. Por otro lado, están las partículas secundarias producidas generalmente por procesos fotoquímicos a partir de precursores gaseosos y que presentan un máximo a mediodía. Por ello, el ciclo diario promedio de N_{2.5} es complejo con tres máximos marcados y una gran variabilidad (Figura 5.7). La gradación de concentraciones desde CSIC hasta ISCIII está relacionada con el transporte desde Madrid y con la generación de partículas secundarias a partir de precursores gaseosos.

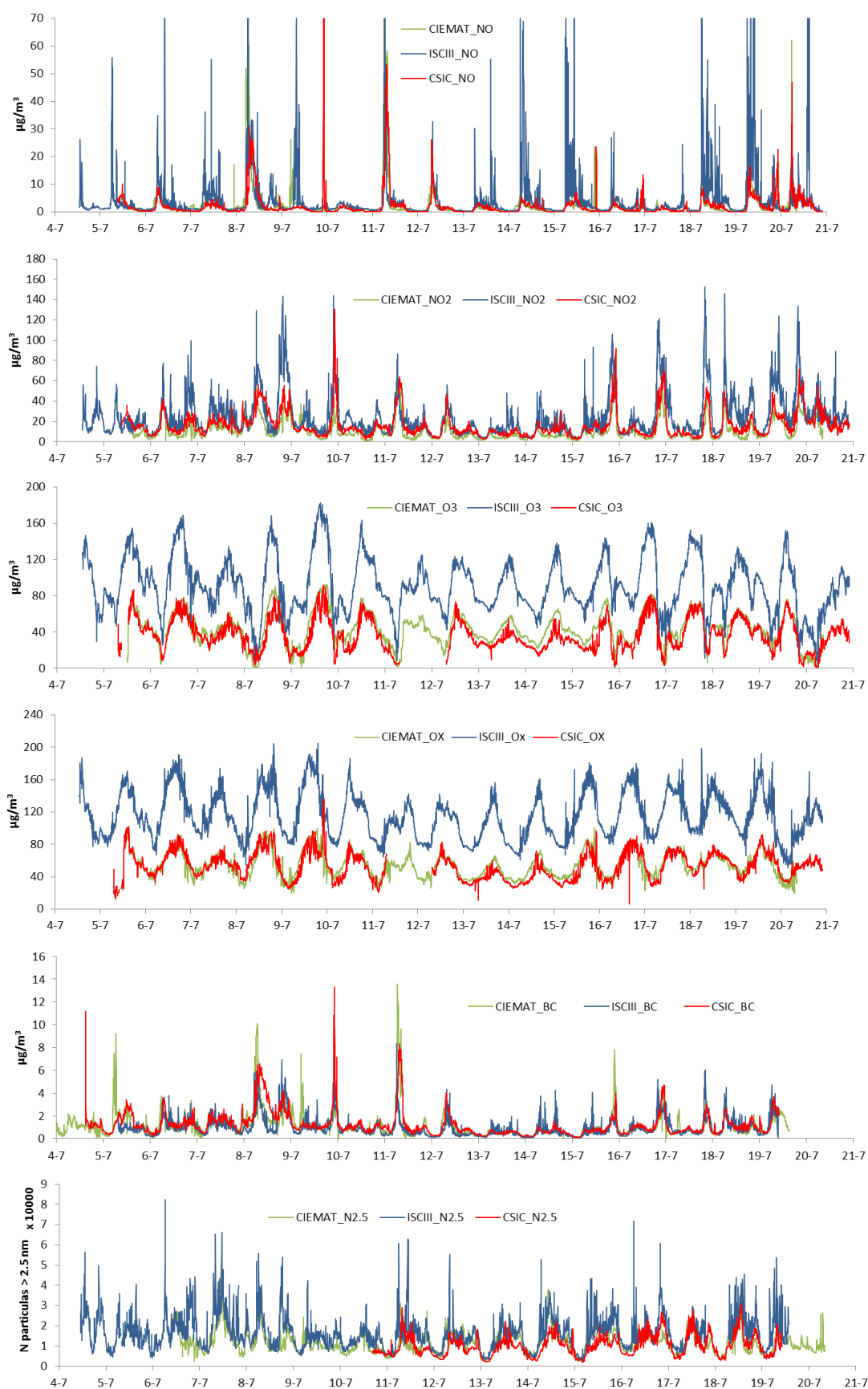


Figura 5.6. Variabilidad de las concentraciones cinco minutos de NO, NO₂, O₃, Ox (NO₂+O₃), BC y N2.5 (número de partículas mayores de 2.5 nm) en las tres estaciones de muestreo.

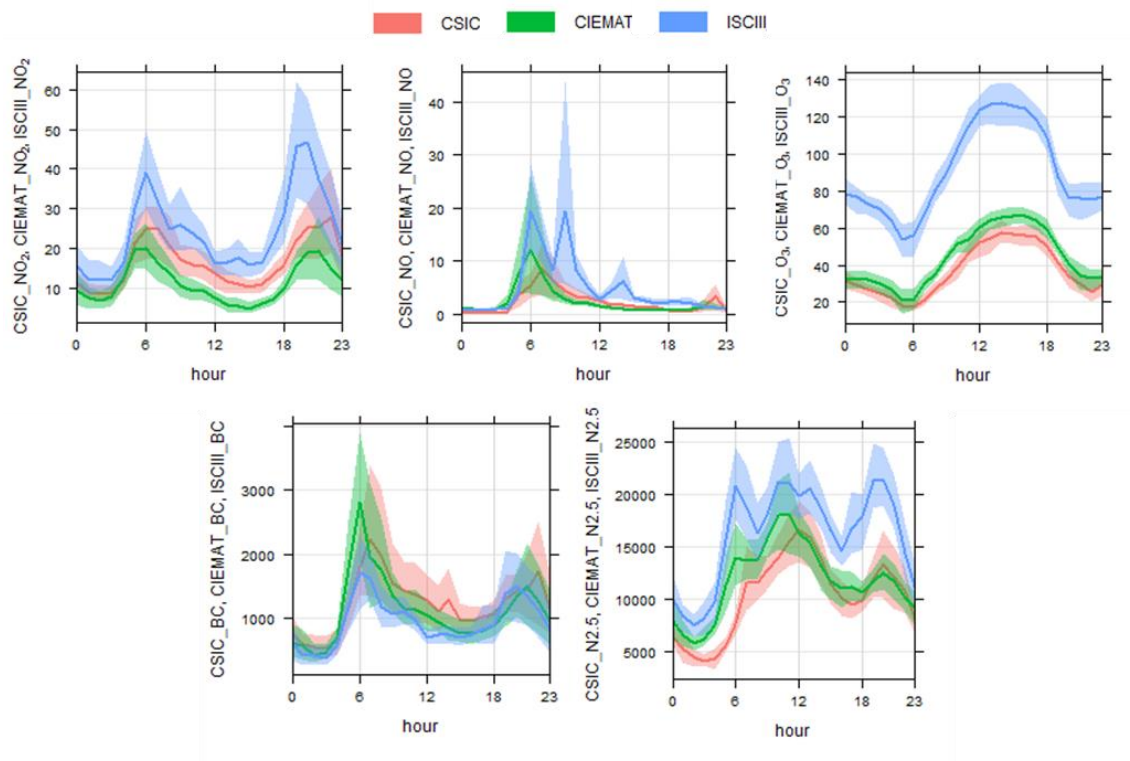


Figura 5.7. Ciclos diarios promedio para todo el periodo de medida de las concentraciones horarias de NO₂, NO, O₃, BC y N_{2.5} (número de partículas superiores a 2.5 nm) obtenidas en las tres estaciones de medida. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso.

5.1.4. Análisis de las concentraciones en función de la dirección del viento: diagramas polares

En la Figura 5.8 se presentan los diagramas polares (Polar plots, Carslaw and Ropkins (2012) de NO, NO₂, O₃ y BC correspondientes al período 05-19/07/2016 para las tres estaciones de muestreo. Estos diagramas presentan las concentraciones horarias medias (escala de colores) de los contaminantes en función de la dirección (rosa de los vientos) y velocidad (escala concéntrica) del viento. Se observa como las concentraciones más elevadas de NO se registran en condiciones de calma en las tres estaciones y con vientos del ENE en CIEMAT y, más claramente, en el ISCIII. Se trata por tanto de un contaminante de claro origen local relacionado con las emisiones próximas del tráfico. En el caso del NO₂ las concentraciones más elevadas también se dan en situaciones de calma, pero se aprecia claramente una dirección preferencial N-S en el caso del CSIC y un origen desde el S-SE en Majadahonda que corroboraría un transporte desde la zona de Madrid. Un patrón intermedio se observa para el BC, con mayores concentraciones en situaciones de calma, aunque en este caso en el ISCIII se observan también concentraciones elevadas en situación de viento desde el SE, lo que indicaría también un transporte desde la zona de Madrid. En el caso del O₃ el patrón de transporte

es muy diferente, con las concentraciones más elevadas en las tres estaciones con transporte desde el O y SO.

En la Figura 5.9 se presentan los diagramas de Función de Probabilidad Condicional (CPF plots) de NO, NO₂, O₃ y BC por intervalo de percentiles 80-100 correspondientes al período 05-19/07/2016 para las tres estaciones. Estos diagramas presentan la probabilidad de registrar concentraciones elevadas (entre los percentiles 80 y 100 de la serie de datos) en función de la dirección (rosa de los vientos) y velocidad (escala concéntrica) del viento. Las concentraciones más altas de NO se registraron en calma o con vientos en la dirección noreste-suroeste para las tres estaciones, aunque en el CSIC hay algunas situaciones de vientos fuertes del suroeste que dan lugar niveles muy altos de NO. Se confirma que las probabilidades de registrar las mayores concentraciones de NO₂ tanto en CIEMAT como en ISCIII son en situaciones de viento del SE, es decir con transporte de masas de aire desde Madrid. Como se ha comentado, también es más probable que se registren concentraciones más elevadas de BC en Majadahonda con transporte desde el SE, mientras que para las otras estaciones el aporte de concentraciones altas de BC parece que se da en situaciones de calma. Las concentraciones más altas de O₃ se registraron en situaciones de calma o con vientos del suroeste para las tres estaciones.

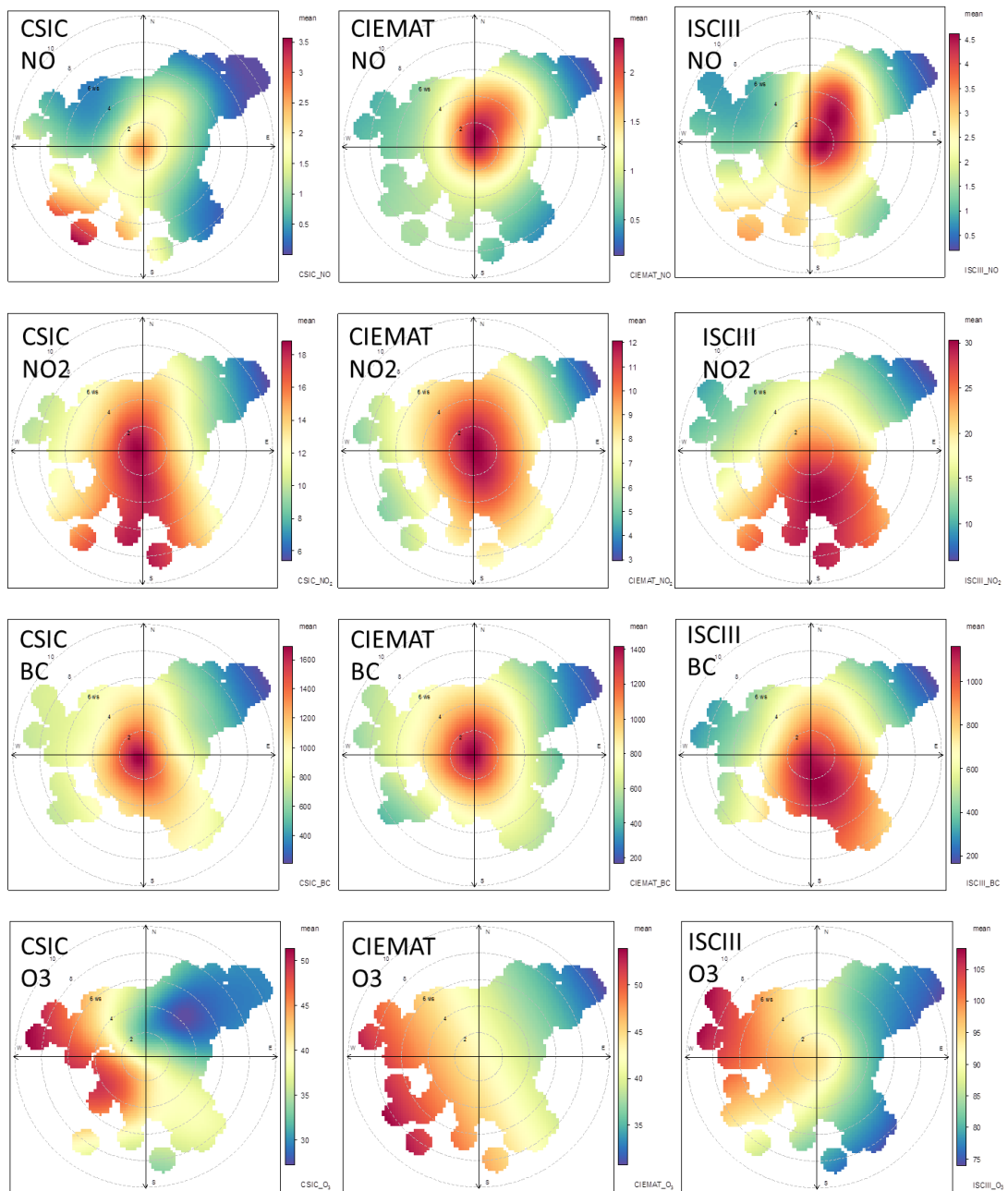


Figura 5.8. Diagramas polares (Polar plots) de NO, NO₂, O₃ y BC correspondientes al período 5-19 de julio para las tres estaciones de muestreo.

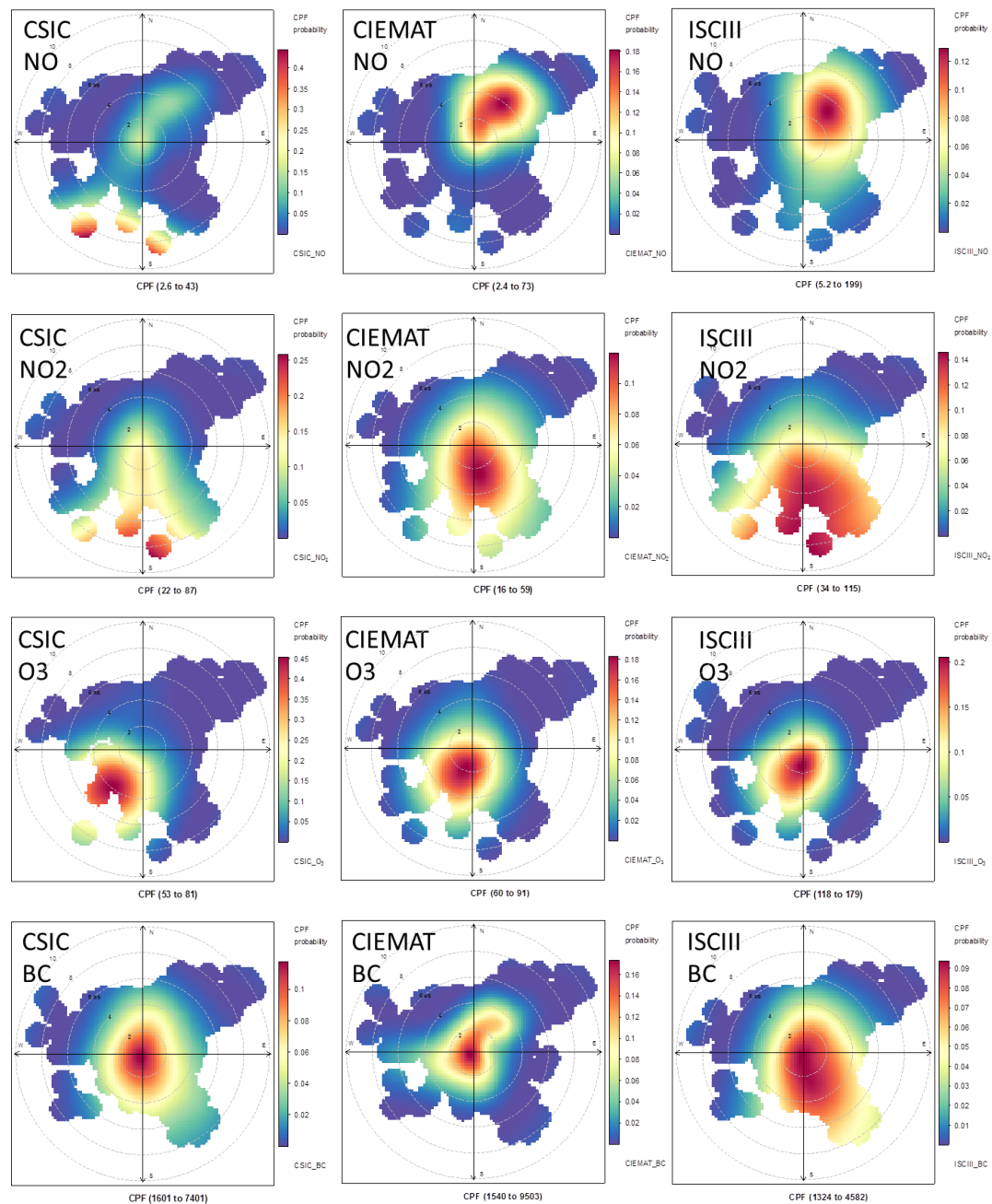


Figura 5.9. Diagramas de Función de Probabilidad Condicional (CPF plots) de NO, NO₂, O₃ y BC por intervalo de percentiles 80-100 correspondientes al período 5-19 de julio para las tres estaciones. Se muestra la probabilidad de registrar concentraciones elevadas (entre los percentiles 80 y 100 de la serie de datos) en función de la dirección (rosa de los vientos) y velocidad (escala concéntrica) del viento.

5.2. Distribución granulométrica de partículas ultra-finas (UFP): procesos de nucleación.

En la Figura 5.10 se muestra la evolución temporal del número de UFP (líneas sólidas, eje vertical derecho) y la distribución granulométrica de partículas entre 3 y 800 nm para las tres estaciones, obtenidas mediante equipos SMPS de TSI. Los gráficos de

distribución granulométrica indican el número de partículas (escala de colores) en función del diámetro (eje vertical izquierdo) y del tiempo. Cuando se mide un elevado número de partículas (color rojo-amarillo) de pequeño tamaño (<10 nm) indica que se trata de formación de partículas muy pequeñas probablemente por procesos de nucleación a partir de precursores gaseosos. Estas partículas pueden coagular dando lugar a un decrecimiento del número de partículas y un incremento del diámetro. En ocasiones, el crecimiento es simultáneo con la formación de nuevas partículas teniendo incrementos en el diámetro medio, pero también en el número de partículas. La existencia de procesos de nucleación seguidos por procesos de crecimiento se refleja en este tipo de gráficos en manchas en forma de boomerang o banana.

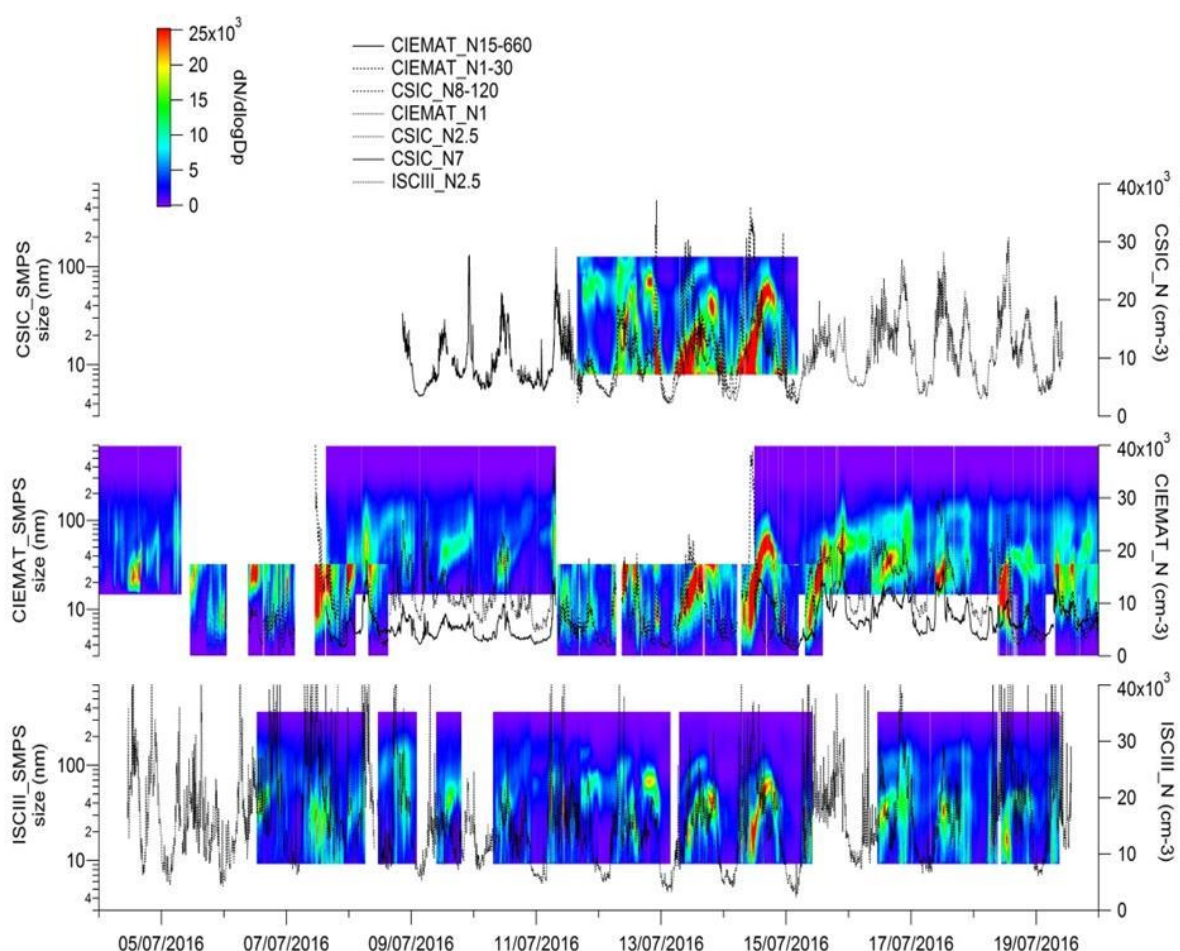


Figura 5.10. Evolución temporal de la distribución de tamaño de UFP en las tres estaciones. La escala de colores indica la concentración numérica de partículas ($\#/cm^3$). Eje vertical izquierdo: diámetro de partículas. Eje vertical derecho: concentración total de partículas.

Durante la campaña de medidas, se observaron claros procesos de nucleación y crecimiento de UFP, sobre todo a partir del 11/07/2016. Estos procesos coinciden con la entrada de masas de aire del noroeste, que limpiaron la atmósfera favoreciendo la formación y crecimiento de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos. Cabe resaltar que en condiciones de alta contaminación, la generación de partículas

secundarias tiende a producirse por condensación sobre las pre-existentes. Solamente cuando la superficie de partículas, accesible a la condensación, es baja (baja contaminación) se produce la generación de partículas individuales por nucleación.

En este caso, al producirse el crecimiento de UFP se observa que también incrementa considerablemente su concentración (línea sólida), sin incrementar las del eBC NO y NO₂, indicando que son procesos de nucleación muy intensos.

Es interesante resaltar que los episodios de nucleación y crecimiento se registran simultáneamente a escala regional en todas las estaciones, y que por tanto tienen ámbito regional, y se producen con niveles muy bajos de contaminantes primarios como eBC o NO.

Generalmente este tipo de estudios se realiza con analizadores de movilidad eléctrica de partículas (SMPS) que permiten discriminar la distribución granulométrica desde 7-10 nm como límite inferior. De este modo no se puede medir los rangos inferiores que, como se ha comentado antes, se corresponden con el rango de nucleación. En la campaña de medidas se ha podido disponer de equipos de última generación para la medida de la distribución de partículas inferiores a 4 nm. Se midieron distribuciones en este rango de tamaños en CIEMAT-Madrid (TSI nanoenhancer, rango 1-30 nm aprox.) y en ISCIII-Majadahonda y CSIC-Madrid (PSM, rango 1-4 nm aprox.). En CIEMAT-Madrid, debido a la configuración de la toma de muestra, las partículas inferiores a 4 nm se perdieron por difusión en las líneas de muestreo.

En la Figura 5.11 se muestra la evolución semanal de los ciclos diarios medidos para partículas para distintos rangos granulométricos inferiores a 4 nm en el ISCIII-Majadahonda y el CSIC-Madrid. Los rangos granulométricos medidos fueron diferentes para cada estación ya que los instrumentos eran modelos diferentes. Hay que tener en cuenta que los datos son preliminares y que un tratamiento más exhaustivo permitirá estudiar estas medidas con más detalle. No obstante, las medidas, aunque preliminares, confirman la importancia de los procesos de nucleación con formación de partículas en el rango 1-4 nm, que solo pueden formarse a partir de precursores gaseosos y que no se pueden emitir directamente en procesos de combustión.

Se observan medidas muy ruidosas, aunque los niveles fueron bastante más altos en el ISCIII-Majadahonda en general, y más bajos en la estación ubicada en el CSIC. Esto se podría explicar porque en el ISCIII-Majadahonda hubo maquinaria de obra trabajando durante la campaña, y porque la estación del CSIC-Madrid está en una sexta planta, aunque los niveles se incrementan durante los fines de semana en el CSIC. Los días en los que bajan los niveles entre semana coinciden con la entrada de masas de aire atlánticas que limpian la atmósfera (Figuras 5.11 y 5.12). Aunque la formación de UFP suele estar favorecida cuando los niveles de contaminantes son en general más bajos, la falta de precursores o las condiciones ambientales también influyen.

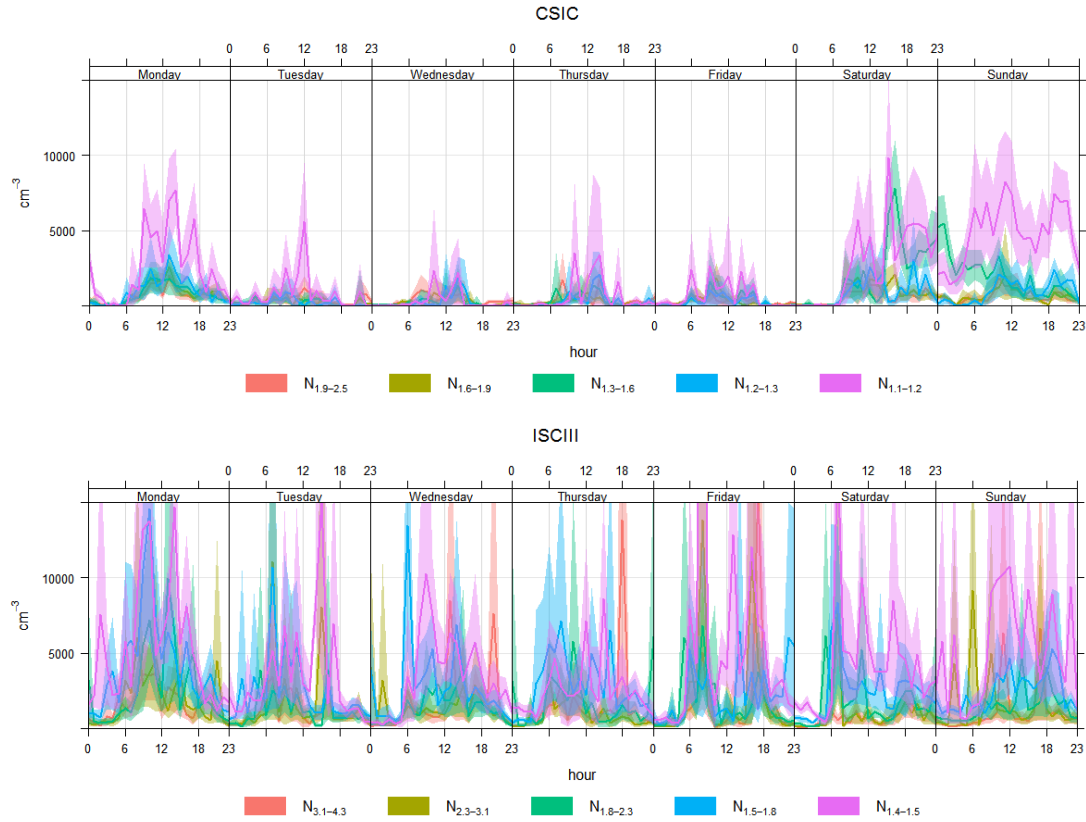


Figura 5.11. Evolución semanal de la concentración de partículas ($\text{\#}/\text{cm}^3$) de tamaño inferior a 4 nm distribuidas en diferentes rangos granulométricos en las estaciones situadas en el ISCIH y el CSIC. Datos preliminares.

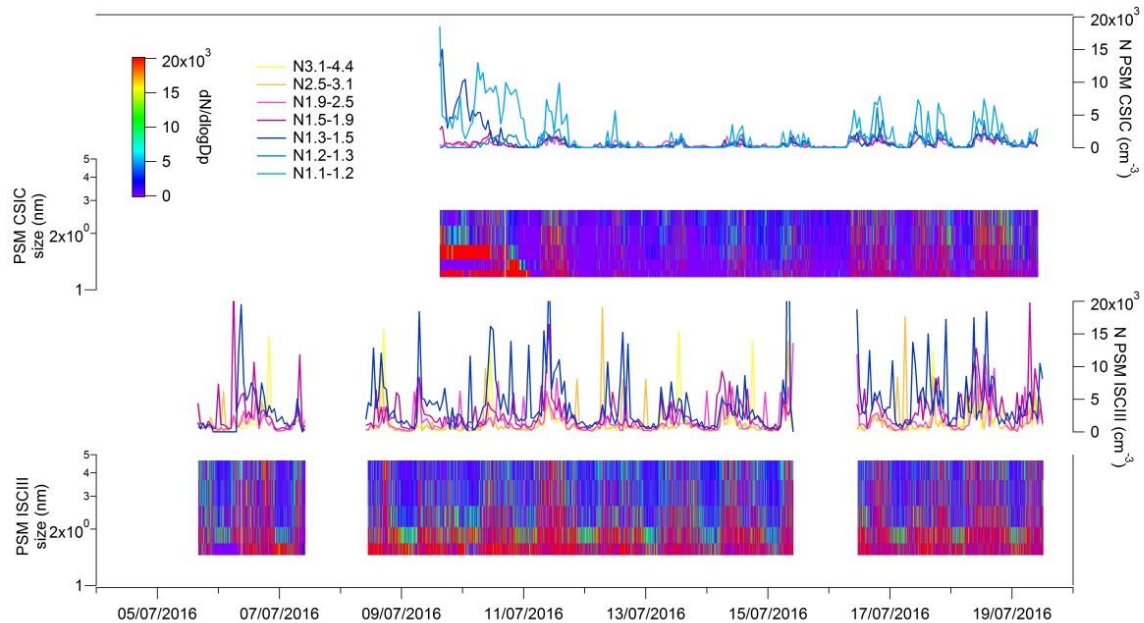


Figura 5.12. Evolución de la distribución de tamaño y la concentración numérica de partículas de tamaño inferior a 4 nm distribuidas en diferentes rangos granulométricos en ISCIH-Majadahonda y CSIC-Madrid. Datos preliminares.

A modo de resumen se puede destacar:

- Se han observado claros procesos de nucleación y crecimiento de UFP a partir del 11/07/2016. Estos procesos coinciden con la entrada de masas de aire del noroeste, que limpiaron la atmósfera favoreciendo la formación y crecimiento de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos.
- Es interesante resaltar que los episodios de nucleación y crecimiento se registran simultáneamente a escala regional en todas las estaciones, y que por tanto tienen ámbito regional, y se producen con niveles muy bajos de contaminantes primarios como eBC o NO.
- Los niveles de partículas inferiores a 4nm (moda de nucleación) fueron bastante más altos en el ISCIII-Majadahonda en general, y más bajos en la estación ubicada en el CSIC. Esto se podría explicar porque en el ISCIII-Majadahonda hubo maquinaria de obra trabajando durante la campaña, y porque la estación del CSIC-Madrid está en una sexta planta.

5.3. Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se midieron en tiempo real únicamente en la unidad móvil de la universidad de Marsella, ubicada en el ISCIII-Majadahonda durante la campaña. Las medidas se realizaron con un TOF-PTRMS (IONICON PTR-TOF 8000). Los niveles son en general comparables a otros estudios realizados en zonas de fondo urbano (Minguillón et al., 2016), con la excepción del isopreno para el que se obtuvieron unos niveles llamativamente bajos, aunque hay que tener en cuenta que estos datos son preliminares y las concentraciones definitivas de estos compuestos pueden variar.

En la Figura 5.13 se presenta la evolución temporal de una selección de estos compuestos durante la campaña de medida. Tal y como se ha comentado en los apartados anteriores los niveles más altos de la mayoría de los contaminantes se midieron durante la primera parte de la campaña, debido a la acumulación de contaminantes producida por los episodios de circulación regional ocurridos en este período. A partir del 11/07/2016, los niveles de COVs se redujeron en general debido a condiciones advectivas que renovaron el aire de la cuenca. A partir de este día, como se ha visto para otros compuestos, se fueron desarrollando los ciclos diarios, y según avanzaron los días las masas de aire se fueron estancando y fueron incrementando los niveles de COVs, especialmente a partir del 15/07/2016.

En la Figura 5.14 se presentan los ciclos diarios y semanales promedio de las concentraciones horarias de COVs seleccionados obtenidas mediante el Tof-PTRMS y de O₃, NO₂ y BC en ISCIII-Majadahonda para el período 05-19/07/2016. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso. Algunos COVs presentan ciclos diarios relacionados con el tráfico (como ocurre con compuestos aromáticos como el benceno o con el ácido acético, Figura 5.14). Otros COVs como ocurre en el caso de los compuestos biogénicos (como isopreno y monoterpenos) o con los compuestos derivados de la oxidación de otros COVs (como acetaldehído, formaldehído, metanol o etanol), están en general relacionados con la temperatura, la radiación solar, o con

procesos de consumo de los mismos, en el primero de los casos. Al contrario de lo observado en otros estudios, en esta campaña no se observa el típico ciclo relacionado con la respiración biogénica de plantas (activada por la radiación solar) en el ciclo diario del isopreno (Figura 5.14), generalmente caracterizado por máximos a mediodía. Por el contrario, y al igual que suele ocurrir con los monoterpenos, se observa que las concentraciones de isopreno incrementan por la mañana y decrecen drásticamente al mediodía. Este comportamiento se debe a la degradación de estos compuestos por las altas concentraciones de O_3 registradas para dar lugar a COVs oxigenados o bien a partículas secundarias orgánicas. En otros estudios previos se había evidenciado un intenso consumo a mediodía de monoterpenos, pero no tanto del isopreno. (Navazo et al., 2008; Seco et al., 2011; Minguillón et al., 2016), lo que demuestra la importancia de los procesos de oxidación en la zona de estudio. No obstante, parte del isopreno puede tener un origen antrópico en zonas urbanas y sub-urbanas (Seco et al., 2011), y por tanto su ciclo diario reflejar variaciones antrópicas.

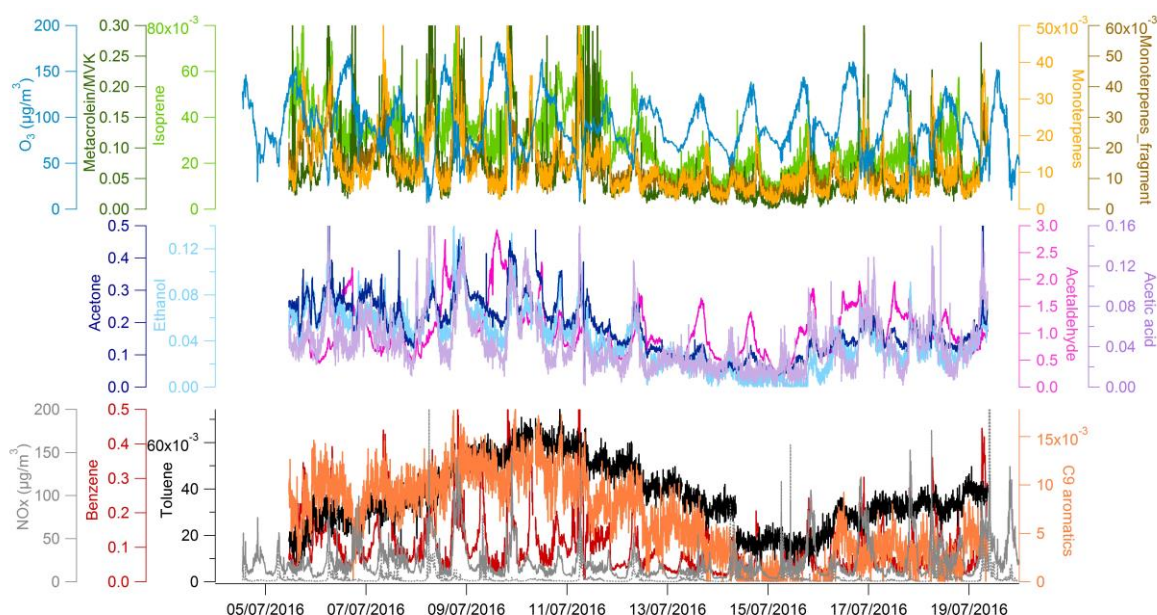


Figura 5.13. Evolución temporal de las concentraciones (ppbv) una selección de COVs medidos en la unidad móvil situada en el ISCIII-Majadahonda durante la campaña de medida, más las concentraciones de O_3 , NO_2 y NO medidas en la estación del ISCIII.

En la Figura 5.15 se presentan los ciclos diarios promedio de las concentraciones horarias de COVs seleccionados obtenidas mediante el Tof-PTRMS y de O_3 , NO_2 y BC en ISCIII-Majadahonda distinguiendo 4 periodos: 05-10, 11-12, 13-14 y 15-19/07/2016. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso.

Se observan ciclos diurnos contaminantes similares durante los periodos 05-10 y 15-19/07/2016 (cuando se produjeron episodios de acumulación de contaminantes). Los niveles máximos de casi todos los contaminantes se observan durante las horas punta de tráfico (mañana entre 05:00 y 07:00 h UTC y noche entre 17:00 y 21:00 h UTC). Se observan diferencias en el caso del O_3 (los niveles se incrementan por la tarde) e isopreno (para el que, aunque se observe el pico de la mañana, los niveles no se reducen

al mediodía en la misma proporción que los otros contaminantes, al contrario que en otros estudios, en los que se observan un incremento de los niveles de isopreno al mediodía. En el caso de los monoterpenos y el isopreno, la producción biogénica de estos compuestos está favorecida por el incremento de temperaturas al mediodía. Aunque la reducción tan marcada de los niveles de monoterpenos al mediodía está relacionada con su degradación por O_3 , y en el caso del isopreno, las altas concentraciones de O_3 que se han medido durante la campaña de medida, podrían estar consumiendo este compuesto y explicar la diferencia con otros estudios. No obstante no podemos descartar fuentes antrópicas de isopreno que dieran lugar a los patrones diarios de concentraciones descritos.

Durante los periodos 11-12 y 13-14/07/2016 se observan diferencias en los niveles de compuestos relacionados con emisiones antropogénicas (benceno, acetonitrilo, ácido acético, BC o NO_2), con respecto a los episodios de acumulación de contaminantes. Durante los días 11 y 12/07/2016 se observa el pico de la mañana, pero después los niveles se mantienen bajos hasta la noche. Esto es debido a la entrada de masas de aire limpio que dispersaron los contaminantes. Los días 13 y 14/07/2016 se empiezan a desarrollar los ciclos diarios, aunque todavía no están muy claros.

En el caso del isopreno durante los días 11 y 12/07/2016 se observa el pico de la mañana, pero no incrementan los niveles por la tarde. El incremento de los niveles de O_3 es también menos pronunciado durante la tarde de los días 11 y 12/07/2016. Esto podría estar relacionado con la advección de masas de aire limpio que producen la renovación de las masas de aire en la zona y también con la reducción de temperaturas o radiación solar en el caso del isopreno (Seco et al., 2011).

Durante los días 13 y 14/07/2016 se empiezan a desarrollar otra vez los ciclos diarios y los niveles de isopreno y O_3 presentan ciclos típicos para estos contaminantes, con incrementos de las concentraciones a partir del mediodía.

Se ha estudiado la variabilidad de la concentración de los COVs en función de la dirección del viento mediante la realización de diagramas polares (Figura 5.16). Se observa que los COVs más relacionados con emisiones antropogénicas (ácido acético o acetonitrilo) tienen un origen más local (bajas velocidades de viento sin una dirección preferencia) o del E (relacionado con el transporte de masas de aire desde Madrid). En el caso del benceno y de los monoterpenos (estos últimos emitidos por plantas coníferas) se observan niveles altos con origen del N. Para el isopreno (emitidos por árboles de hoja caduca) y Methacrolein/MVK (derivado de la degradación de isopreno) los niveles más altos tienen un origen del SW. Con los datos disponibles no podemos realizar una interpretación coherente de esta variabilidad de concentraciones en función del viento. Puede ser que el relativamente corto periodo de muestreo limite la representatividad de los datos para este tipo de estudio. Puede ser también que las concentraciones de alguno de estos compuestos, como el benceno, estén interferidas por las emisiones de las maquinarias utilizadas en la obra en el ISCIII-Majadahonda.

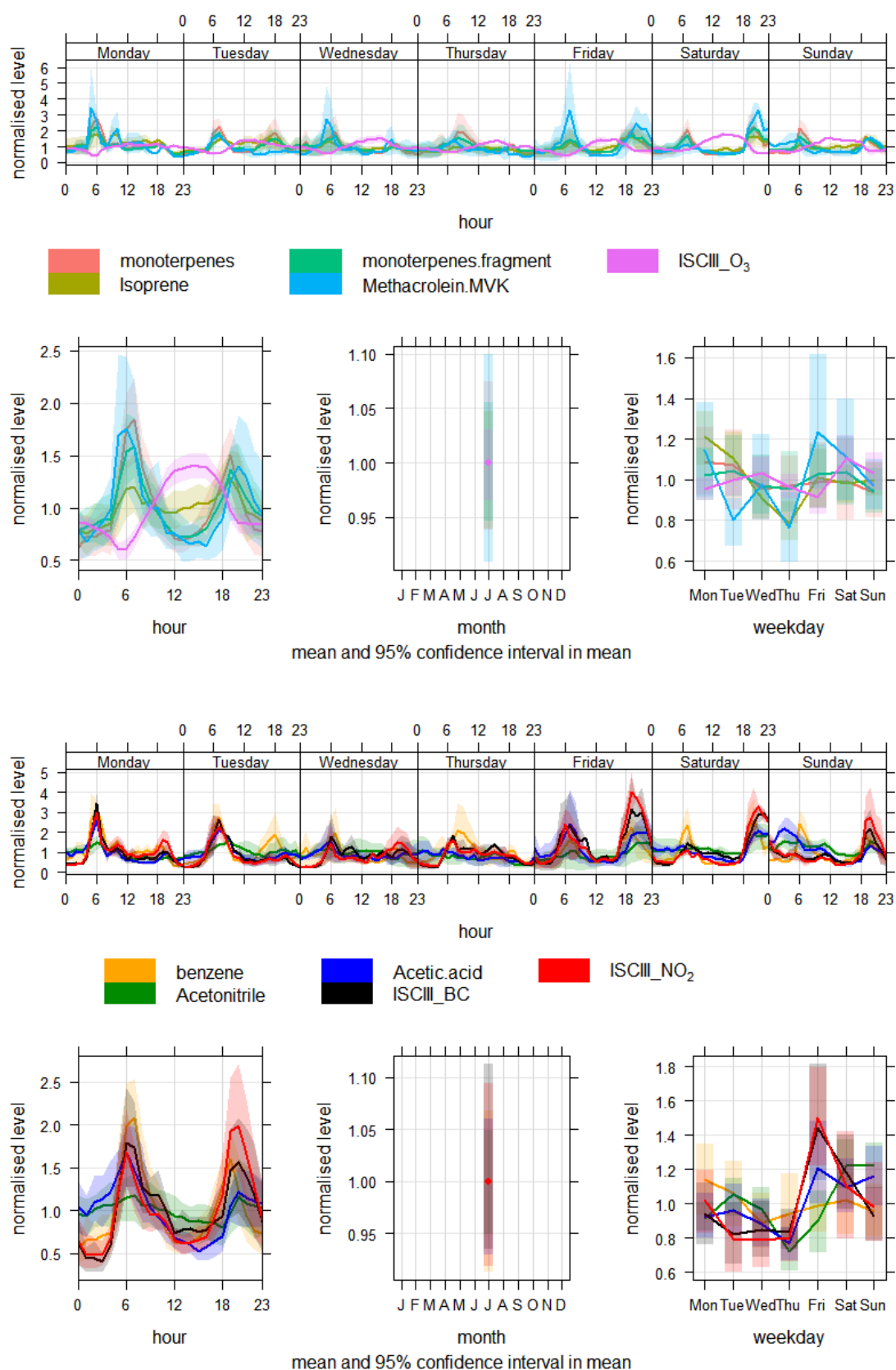


Figura 5.14. Ciclos diarios y semanales promedio de las concentraciones horarias de COVs seleccionados obtenidas mediante el Tof-PTRMS y de O_3 , BC y NO_2 en ISCIII-Majadahonda para el periodo 05-19/07/2016. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso.

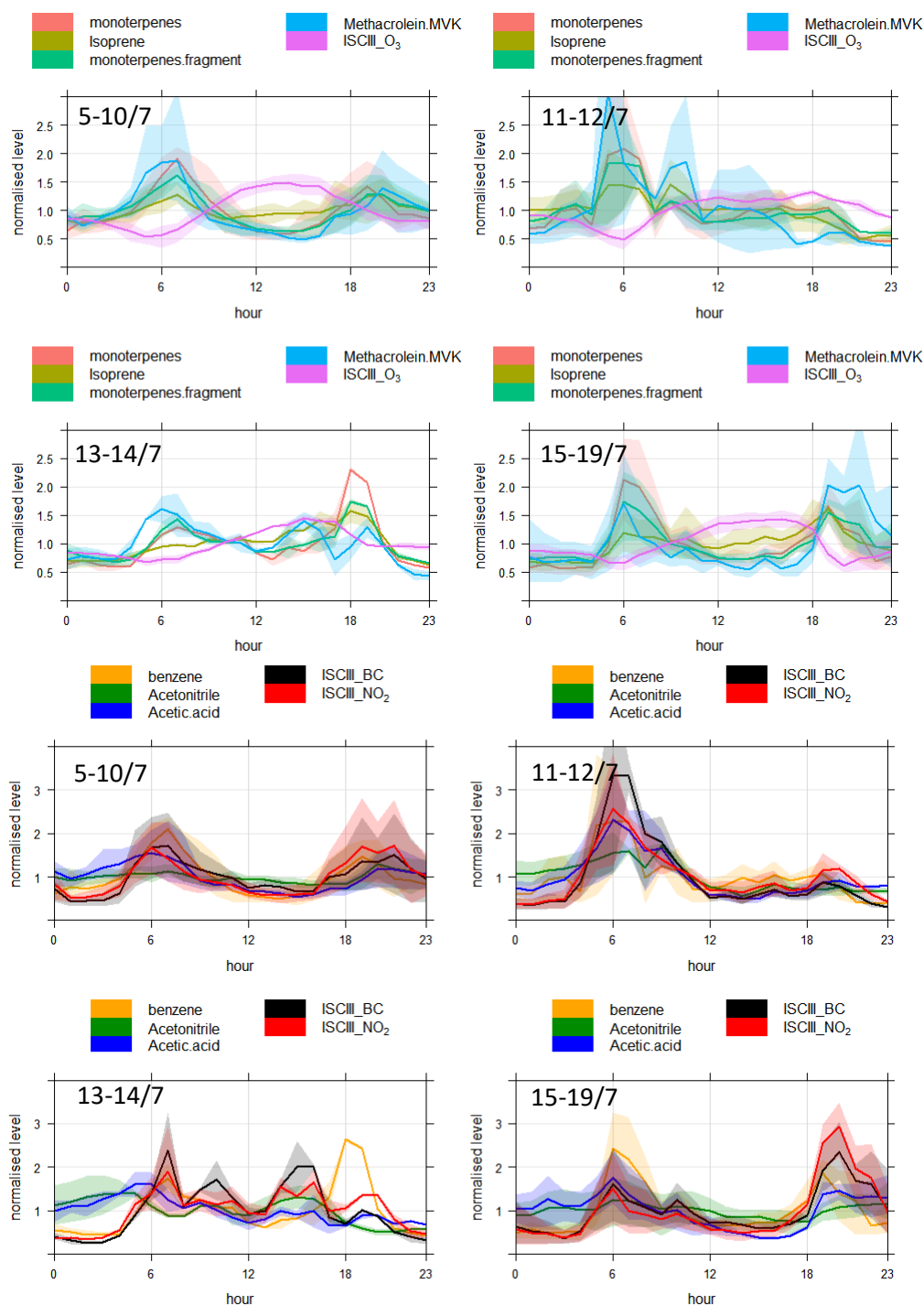


Figura 5.15. Ciclos diarios promedio de las concentraciones horarias de COVs seleccionados obtenidas mediante el ToF-PTRMS y de O₃, NO₂ y BC en ISCIII-Majadahonda para periodos: 05-10, 11-12, 13-14 y 15-19/07/2016. La parte sombreada indica la desviación de los valores promedio en cada caso.

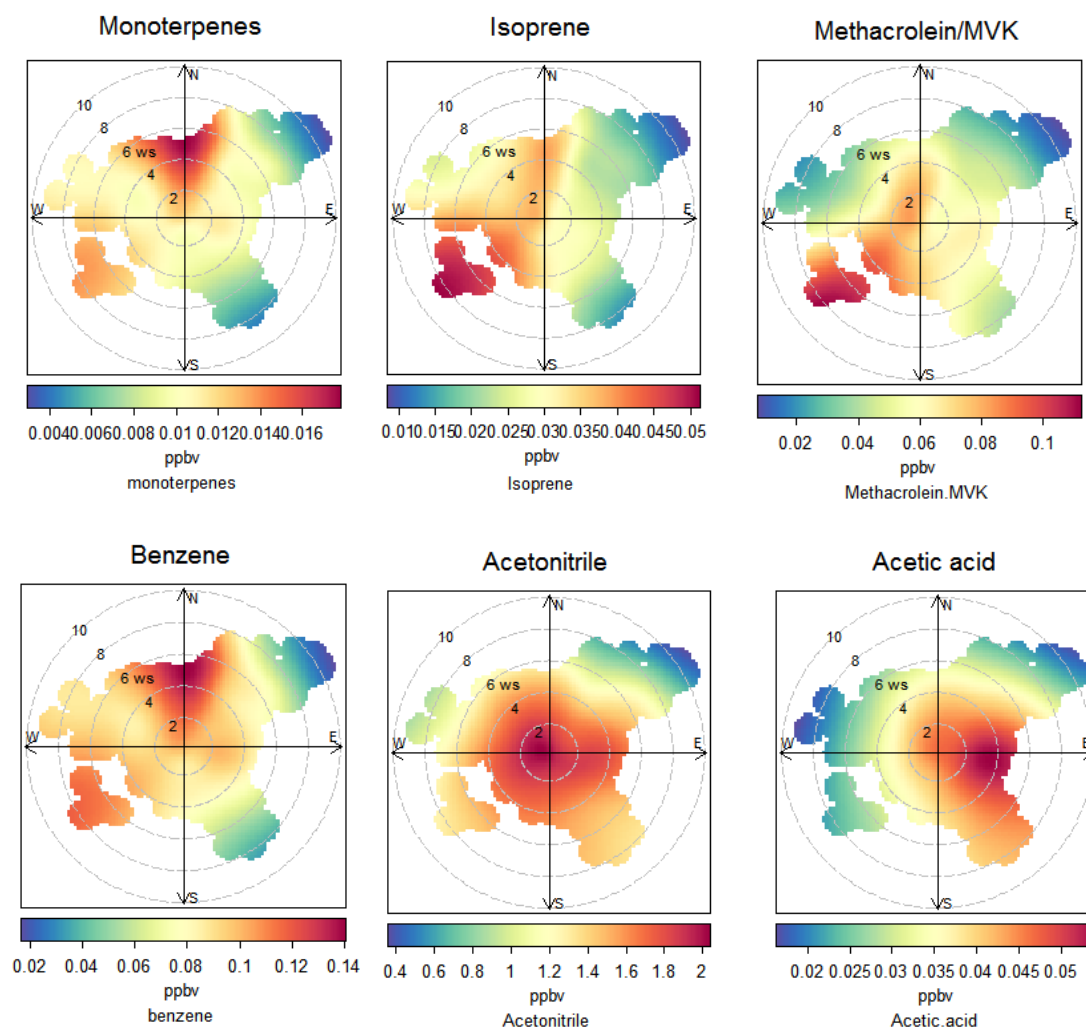


Figura 5.16. Diagramas polares (Polar plots) de concentraciones de COVs seleccionados obtenidas mediante el Tof-PTRMS en ISCIII-Majadahonda para el período 05-19/07/2016.

Para concluir, los niveles más altos de COVs se midieron durante la primera parte de la campaña, debido a la acumulación de contaminantes producida por los episodios de circulación regional ocurridos en este período. A partir del 11/07/2016, los niveles de COVs se redujeron en general debido a una entrada de masas de aire limpias. A partir de este día, como se ha visto para otros compuestos, se fueron desarrollando los ciclos diarios, y según avanzaron los días las masas de aire se fueron estancando y se fueron incrementando los niveles de COVs.

Algunos COVs antropogénicos presentan ciclos diarios similares al patrón del tráfico (benceno, ácido acético). Los compuestos biogénicos (isopreno, monoterpenos) o derivados de la oxidación de otros COVs (acetaldehído, formaldehído, metanol o etanol) suelen estar más relacionados con la radiación solar o la temperatura. Al contrario de lo observado en otros estudios, en esta campaña no se observa este patrón en el ciclo diario en el caso del isopreno y monoterpenos, debido a la degradación de estos compuestos por las altas concentraciones de O_3 registradas.

5.4. Química de PM

5.4.1. Química de PM1 con alta resolución temporal: Niveles de compuestos no refractarios

En las estaciones de ISCIII-Majadahonda y CIEMAT-Madrid se instalaron dos monitores para la especiación química de aerosoles en tiempo real (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM). En el ISCIII-Majadahonda, el ACSM del CSIC-Madrid se instaló el 06/07/2016, mientras que en el CIEMAT no se pudo instalar hasta el 13/07/2016. El ACSM permite medir las concentraciones de los compuestos no refractarios en la fracción PM1. Estos compuestos son el sulfato, nitrato, amonio y cloruros (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y Cl^-). Además, también permite determinar la masa de la materia orgánica (OA). La aplicación de métodos estadísticos permite además discriminar fuentes posibles de los compuestos orgánicos. En el caso de estudio se ha podido discriminar entre aerosoles orgánicos derivados de la combustión de hidrocarburos (HOA) y aerosoles oxidados (OOA), más envejecidos.

En el periodo de estudio el aerosol dominante es el OA, con una concentración media diaria en PM1 de $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El SO_4^{2-} es segundo componente, con una concentración media relativamente baja de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El siguiente componente es el NH_4^+ , con una concentración media de $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El NH_4^+ está asociado con el SO_4^{2-} , formando sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), y con el NO_3^- , en forma de nitrato amónico (NH_4NO_3). La concentración de NO_3^- es bastante baja, $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que es lógico debido a la inestabilidad térmica del NH_4NO_3 . No obstante se llegan a alcanzar concentraciones horarias relativamente altas de NO_3^- para el periodo estival de hasta $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones de Cl^- son muy bajas, estando frecuentemente por debajo del límite de detección, con una concentración promedio de $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Respecto al OA, domina claramente el OOA, aerosol oxidado, con una concentración media de $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por el contrario, el HOA tiene una concentración media muy baja, $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo frecuentemente inferior al límite de detección. Es necesario resaltar que esta es una interpretación preliminar y que el periodo de muestreo fue muy corto para poder hacer una contribución de fuentes al OA fiable.

En la Figura 5.17 se presenta la serie temporal de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los compuestos descritos en la estación del ISCIII-Majadahonda. Se observa que las concentraciones de los compuestos inorgánicos son bastante bajas. Se intuye un máximo diurno amplio para el SO_4^{2-} (en rojo) y un máximo marcado vespertino para NO_3^- (en azul). El OA es el aerosol dominante. En la primera parte de la campaña, durante los episodios de circulación regional, la materia orgánica (OA, Org, en verde) permanece elevada durante varios días, con concentraciones medias diarias superiores a los $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y horarias de hasta $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A partir del 11/07/2016, los niveles de OA se reducen drásticamente debido a la entrada de masas de aire limpias. A partir de este día se van desarrollando ciclos diarios de OA, con máximos el mediodía. Conforme avanza la semana los mínimos nocturnos de OA son menos marcados acumulándose el OA en la cuenca debido al desarrollo de nuevo de episodios de circulación regional. Tal como se observa en la Figura 5.16, inferior, el OA y OOA presentan una evolución temporal similar, siendo mayoritarios son los oxidados (OOA) y minoritario los HOA. Ello implica

por tanto que las masas de aire están muy envejecidas y presentan pocos aportes locales frescos.

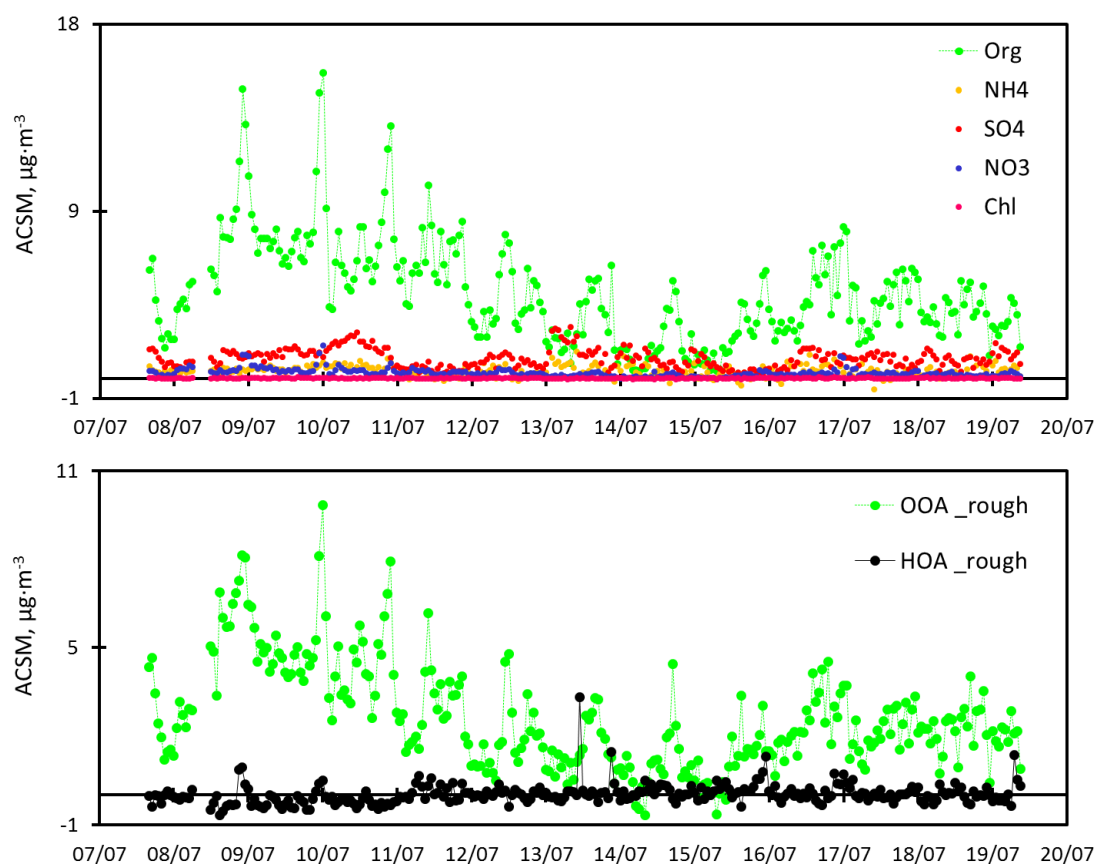


Figura 5.17. Serie temporal de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), amonio (NH_4^+), cloruros (Chl) y aerosol orgánico (Org). Abajo se presenta la evolución de las concentraciones preliminares estimadas para aerosoles orgánicos derivados de hidrocarburos (HOA) y oxidado (OOA). Los resultados fueron obtenidos con un ACSM en la estación del ISCIII-Majadahonda.

En la Figura 5.18 se presentan los ciclos diarios para todos los días en cada periodo de las concentraciones horarias de SO_4^{2-} , NO_3^- y los compuestos orgánicos (OA, "org") obtenidas con el monitor ACSM en ISCIII en los cuatro periodos que hemos diferenciado: 5-11, 11-12, 13-14 y 15-19/07/2016. En la Figura 5.19 se presentan los ciclos diarios promedio en cada periodo. El primer y último periodo muestra un ciclo diario promedio (Figura 5.19) similar con valores máximos de NO_3^- y aerosol orgánico, de las 20:00 a las 23:00 h UTC. Tal como se puede observar en la Figura 5.18, estos ciclos medios nos están reflejando los incrementos nocturnos que se producen en días específicos (8, 9 y 15-19/07/2016) y que son sincrónicos a los picos descritos para los mismos días para BC y NO_2 . Por el contrario, el SO_4^{2-} presenta un ciclo menos marcado, con un máximo por la mañana, en torno a las 10:00 h UTC el primer periodo y un poco más tarde el último.

Durante el segundo periodo, correspondiente al 11-12/07/2016, no se observa ningún ciclo marcado, con máximos para los tres componentes del PM, por la mañana, al mediodía y por la tarde. En segundo día, Figura 5.18, se observa que el aerosol orgánico y los nitratos presentan un comportamiento similar pero no muy marcado. Tanto el día

11 como el 12/07/2016 se observan máximos simultáneos de los tres componentes que pueden indicar un transporte desde zonas alejadas.

Por último, el tercer periodo, días 13 y 14/07/2016, el ciclo es diferente con un máximo marcado para el sulfato por la noche, de 00:00 a 06:00 h UTC, y un máximo de NO_3^- y OA, por la tarde, de 13:00 a 17:00 h UTC. Estos máximos se registran los dos días y pueden estar relacionados con el transporte de OA y NH_4NO_3 desde Madrid. Cabe resaltar que el NH_4NO_3 es inestable a temperaturas relativamente altas como las que se suelen registrar en verano en la Península Ibérica. No obstante, las relativamente bajas temperaturas registradas estos días, especialmente en periodos nocturnos, favorecieron la estabilidad de este compuesto.

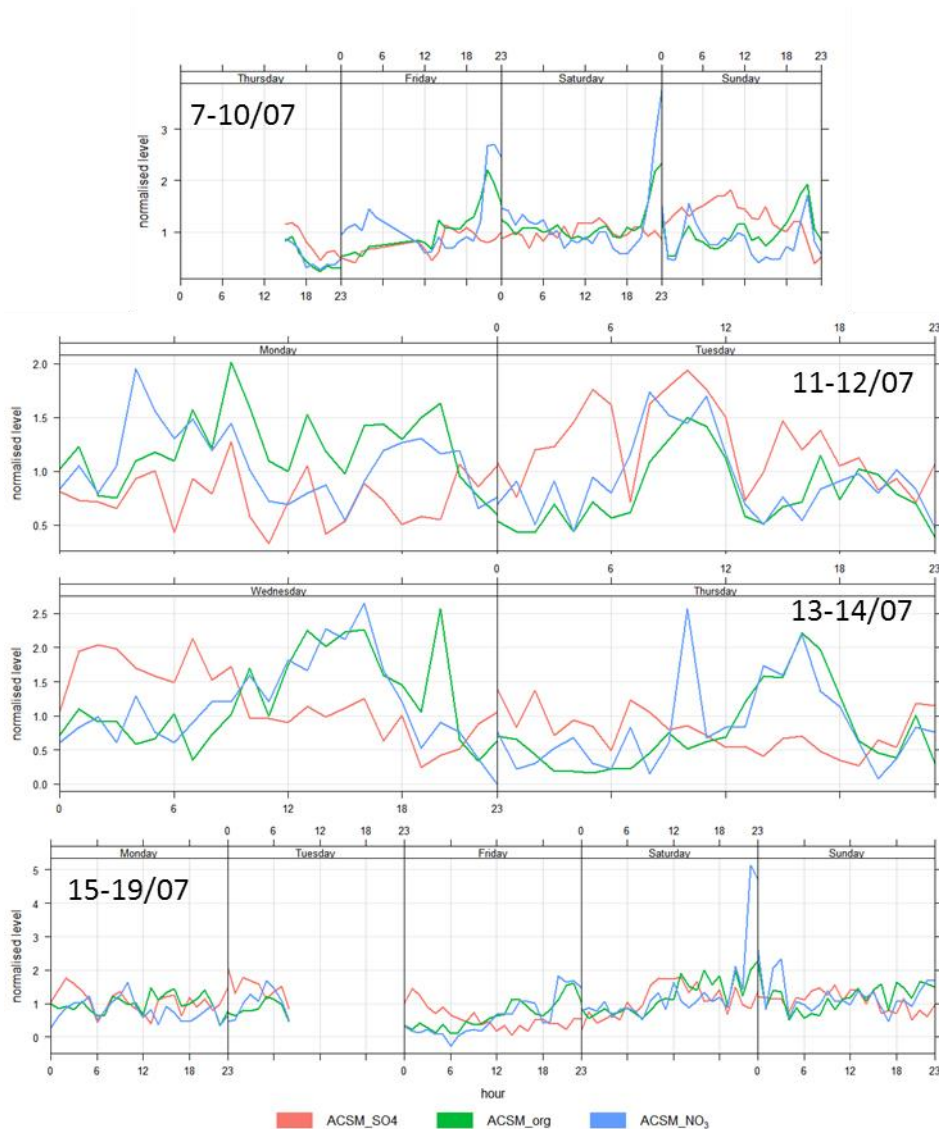


Figura 5.18. Variabilidad diaria de los niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- y compuestos orgánicos medidos con el ACSM en ISCIII-Majadahonda para los cuatro períodos definidos.

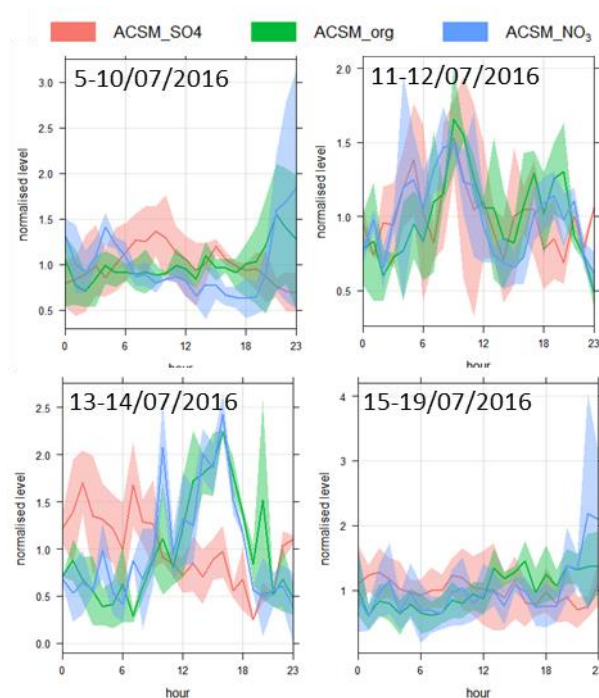


Figura 5.19. Ciclo diario promedio de las concentraciones horarias de SO_4^{2-} , NO_3^- , y los compuestos orgánicos (aerosol orgánico, org.) obtenidas con el monitor ACSM en ISCIII-Majadahonda en los cuatro periodos: 5-11/07, 11-12/07, 13-14/07 y 15-19/07.

En la Figura 5.20, se presentan los diagramas polares (polar plots) para SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , y los OA (org) distinguiendo los derivados de combustibles fósiles (HOA) y los oxigenados (OOA). Estos diagramas presentan las concentraciones horarias medias (escala de colores) de los contaminantes en función de la dirección (rosa de los vientos) y velocidad (escala concéntrica) del viento. En el caso del SO_4^{2-} y NH_4^+ las concentraciones son más elevadas en situación de viento del E, sobre todo del NE para el SO_4^{2-} con velocidades relativamente altas, y del SE para NH_4^+ . Para el NO_3^- las concentraciones aumentan en situación de viento del oeste con bajas velocidades del viento. El patrón es similar para el OA y el OOA con concentraciones más elevadas del SW. En el caso del HOA no se observa un patrón de vientos definido. Como en el caso de los COVs, con los datos disponibles no podemos realizar una interpretación coherente de esta variabilidad de concentraciones en función del viento. Puede ser que el relativamente corto periodo de muestreo limite la representatividad de los datos para este tipo de estudio.

A partir de estos resultados, todavía preliminares, sí que podemos concluir que el aerosol orgánico es el aerosol dominante en la fracción PM₁, estando formado principalmente por aerosoles orgánicos oxidados. En la primera parte de la campaña, durante los episodios de circulación regional, la materia orgánica (OA) permanece elevada durante varios días, con concentraciones medias diarias superiores a los 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A partir del 12/07/2016, los niveles de OA se reducen drásticamente debido a la entrada de masas de aire limpias. A partir de este día se van desarrollando ciclos diarios de OA, con máximos el mediodía. Conforme avanza la semana los mínimos nocturnos de OA son menos marcados acumulándose el OA en la cuenca debido al desarrollo de nuevo de episodios de circulación regional.

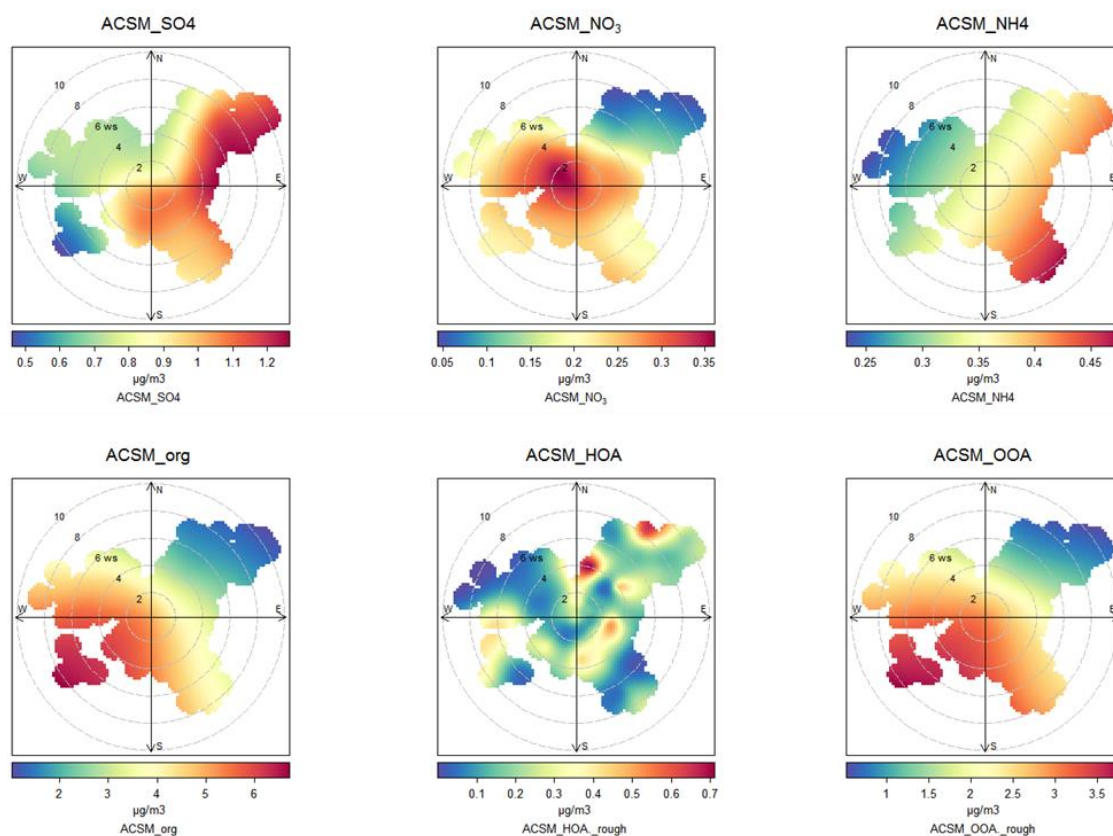


Figura 5.20. Diagramas polares (polar plots) para SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , compuestos orgánicos (org) distinguiendo los derivados de combustibles fósiles (HOA) y los oxigenados (OOA). Se muestra las concentraciones horarias medias (escala de colores) en función de la dirección (rosa de los vientos) y velocidad (escala concéntrica) del viento.

5.4.2. Química de filtros de $\text{PM}_{2.5}$ con resolución temporal de 24h

Se han analizado filtros de $\text{PM}_{2.5}$ muestreados con captadores de alto volumen ($30 \text{ m}^3/\text{h}$) simultáneamente en las estaciones de ISCIII y CIEMAT. En total se obtuvieron 15 muestras en ISCIII-Majadahonda y 7 en CIEMAT-Madrid. Los resultados de las muestras que se obtuvieron simultáneamente en las dos estaciones (del 10-15 y 19/07/2016) se muestran en la Figura 5.21.

Primero cabe resaltar que el porcentaje de determinación de la masa de $\text{PM}_{2.5}$ es bajo (entre el 50-65%) en ambos emplazamientos. Se observa unos niveles muy similares entre las concentraciones de los componentes del $\text{PM}_{2.5}$ (OM , EC , SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) de ambos emplazamientos, con solamente una marcada diferencia en los niveles y proporción de materia mineral, siendo esta mayor en la estación del CIEMAT.

El componente dominante es la materia orgánica ($\text{OM}=\text{OA}$ citado anteriormente) determinada a partir de las concentraciones de carbono orgánico (30-35% de $\text{PM}_{2.5}$). Considerando todos los filtros muestreados, en ISCIII-Majadahonda se obtiene una concentración media de OM de 4.5 que es similar a la obtenida con las medidas en

tiempo real mediante el monitor ACSM ($4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tal como se observa en la Figura 5.22, los niveles diarios de OM disminuyen a partir del día 11 hasta el 15/07/2016 que empiezan a subir de nuevo. Esta tendencia refleja la observada a partir de las medidas de ACSM y se debe a la concatenación de los episodios meteorológicos definidos. Se observa en la Figura 5.1 que los niveles de OM son ligeramente mayores en CIEMAT-Madrid probablemente debido al mayor impacto del penacho urbano de Madrid en esta estación.

El carbono elemental (EC) presenta una concentración media de $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en CIEMAT-Madrid y $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ISCIII-Majadahonda para filtros simultáneos. Los valores tienden a disminuir en el periodo del 11 al 14/07/2016 debido al cambio de escenario meteorológico. No obstante, se ve el impacto de fuentes locales próximas que modifican la tendencia.

La materia mineral es el segundo componente mayoritario, con una concentración media de $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en CIEMAT-Madrid y $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ISCIII-Majadahonda. Llama la atención que los niveles de materia mineral sean más altos en CIEMAT-Madrid a pesar de los movimientos de tierra producidos por las obras en ISCIII-Majadahonda, que sin duda afectarán a las partículas gruesas. Esta diferencia observada para la materia mineral podría estar en parte relacionada con la localización de los captadores en cada estación, ya que en el CIEMAT-Madrid los captadores estaban situados a ras de suelo, mientras que en el ISCIII-Majadahonda el equipo se encontraba sobre el tejado de la estación (unos 3 m de altura sobre el suelo). En la Figura 5.21, se observa que la materia mineral presenta una evolución temporal con una disminución de los niveles en el periodo 11 a 15/07/2016, que es más marcada en CIEMAT-Madrid. No habría que descartar que una fracción del PM_{2.5} estuviera relacionada con las emisiones urbanas y fuera el resultado del transporte de la pluma. La menor distancia de transporte de la materia mineral debido a su mayor granulometría explicaría los mayores niveles en CIEMAT-Madrid respecto a ISCIII-Majadahonda.

La concentración media de SO_4^{2-} es de $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambas estaciones para el periodo simultáneo de medidas, siendo de $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ISCIII-Majadahonda si consideramos todo el periodo. Este valor es similar al determinado mediante el ACSM. La evolución temporal de este componente (Figura 5.22) no refleja el cambio de masas de aire y a la disminución de las concentraciones de los contaminantes en el periodo 11 a 14/07/2016. Ello podría estar relacionado con el aporte externo (transporte a larga distancia) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

La concentración media de NO_3^- es de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ISCIII-Majadahonda y $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en CIEMAT-Madrid para el periodo simultáneo de medidas, siendo de $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ISCIII-Majadahonda si consideramos todo el periodo, que es similar al determinado mediante el ACSM. La serie temporal del nitrato es similar a la descrita para OM y material mineral, con niveles ligeramente más elevados en CIEMAT y durante los periodos de circulación regional lo que indica el posible impacto del penacho de Madrid en las concentraciones de estos componentes.

El NH_4^+ , con una concentración media de $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las dos estaciones de medida para el periodo coincidente, presenta una serie temporal intermedia entre la del SO_4^{2-} y el NO_3^- ya que está asociado a los dos compuestos.

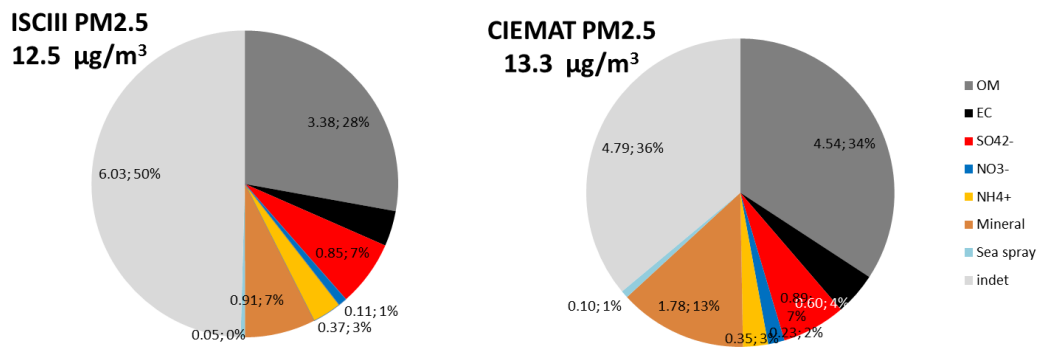


Figura 5.21. Resultados del análisis químico de filtros de PM2.5 recogidos simultáneamente en las estaciones ISCIII-Majadahonda y CIEMAT-Madrid

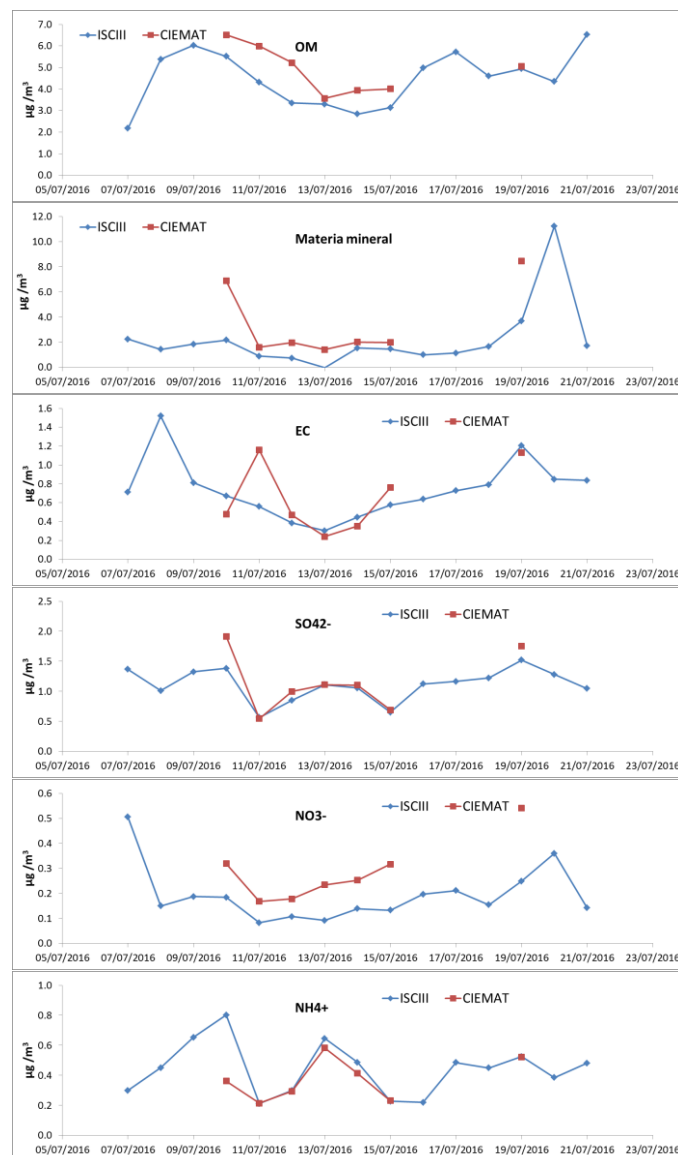


Figura 5.22. Serie temporal de las concentraciones diarias, en µg/m³, de los componentes mayoritarios de PM2.5 obtenidas en la estación de muestreo del ISCIII en Majadahonda desde el 7 hasta el 21 de julio de 2016.

5.5. Resumen de los resultados

En este apartado realizamos una interpretación conjunta de la variabilidad de los contaminantes estudiados. En la Figura 5.22 se presenta la variabilidad de los parámetros más interesantes medidos en la estación de ISCIII-Majadahonda. A continuación, resumimos los resultados más relevantes obtenidos a partir de esta interpretación.

- a. La campaña tuvo lugar en un periodo de transición entre dos escenarios de acumulación regional de contaminantes. Se han identificado cuatro periodos meteorológicos diferenciados que se reflejan en la evolución de las concentraciones de los contaminantes estudiados y en la variabilidad de los diferentes parámetros del material particulado. El primer periodo, 05-10/07/2016, coincidió con el final de un escenario de acumulación regional de contaminantes. El último periodo, 15-19/07/2016 de julio corresponde al inicio de otro ciclo de acumulación regional. Los días 11-14/07/2016 fueron días de transición que resultaron en la disminución de las concentraciones de casi todos los contaminantes.
- b. Periodos de acumulación 05-10 y 15-19/07/2016: Durante estos días, los contaminantes de origen local, principalmente relacionados con las emisiones del tráfico, presentaban concentraciones elevadas en toda la cuenca, con una evolución temporal simultánea en las tres estaciones consideradas. Así, NO, NO₂ y BC mostraban un patrón diario caracterizado por máximos de concentración por la mañana y por la noche (excepto el NO, sólo máximos matinales).
 - b.1. Las concentraciones de NO₂ mostraban una gradación espacial incrementando las concentraciones desde el centro de Madrid (CSIC) hasta Majadahonda (ISCIII). Esta gradación no se refleja en las concentraciones de NO lo que resulta en una variación de la ratio NO₂/NO que incrementa desde la estación del CSIC-Madrid hasta ISCIII-Majadahonda. Por tanto, se deduce que existe un proceso de transporte de las masas contaminadas, enriquecidas en NO₂ por la oxidación de NO a NO₂, desde Madrid hacia las zonas periféricas. Este proceso de transporte se corrobora por el incremento de las concentraciones de NO₂ y BC en Majadahonda en situaciones de viento del E.
 - b.2. Durante estos periodos de acumulación se identifican máximos nocturnos de NO₂ y BC en días específicos (8, 9 y 15-19/07/2016) que se registran en toda la cuenca y que van acompañados de la formación de NH₄NO₃ particulado, al menos en ISCIII-Majadahonda. Es necesario ver si la formación de NO₃⁻ durante estos episodios también se ha registrado en el CIEMAT una vez que dispongamos de los datos de ACSM/CIEMAT.
 - b.3. Las concentraciones de O₃ también varían simultáneamente en las tres estaciones, con máximos al mediodía y una gradación clara de concentraciones desde el centro de Madrid hasta Majadahonda de acuerdo al origen secundario de este contaminante.
 - b.4. Se ha realizado un estudio preliminar de los COVs registrados en tiempo real en la estación del ISCIII-Majadahonda utilizando un ToF-PTRMS. Se distinguen tres tipos de COVs: antropogénicos (tolueno, benceno acetoneitrilo...), biogénicos (monoterpenos, isopreno...), y productos de oxidación (acetaldehído, formaldehído, metanol, acetona...), aunque algunos de estos pueden tener

diferentes orígenes. Los COVs antropogénicos presentan un ciclo diario similar al descrito por NO₂ y BC. El mismo ciclo lo presentan los COVs biogénicos debido a la reducción de sus concentraciones al mediodía por interacción con el O₃. Cabe resaltar, que esta reducción de las concentraciones al mediodía también se produce para el isopreno que normalmente incrementa su concentración al mediodía. Este comportamiento, hasta cierto punto anómalo, revela el gran impacto de las elevadas concentraciones de O₃ en la zona.

- b.4. El número de UFP presenta concentraciones absolutas similares en las tres estaciones. El ciclo diario es complejo caracterizado por máximos coincidentes con los de NO₂ y BC, relacionados con las emisiones del tráfico, y máximos al mediodía relacionados con la generación de nuevas partículas secundarias a partir de precursores gaseosos por procesos fotoquímicos (nucleación fotoquímica). El número de UFP también presenta una cierta correlación con las concentraciones de aerosol orgánico (OA) medidos con el ACSM en ISCIII-Majadahonda.
- b.5. El aerosol orgánico es el aerosol dominante en la fracción PM₁, estando formado principalmente por OAs oxidados (OOA). Durante los episodios de circulación regional, la materia orgánica permanece elevada durante varios días, con concentraciones medias diarias superiores a los 5 µg/m³.
- c. Periodos de transición: 11-12/07/2016
 - c.1. Estos días tuvo lugar la advección desde el W que resultó primero en el transporte de masas contaminadas desde el W de la Península Ibérica, tal como se refleja en el incremento simultáneos antes del mediodía del 11/07/2016 de las concentraciones de un número de contaminantes, tales como SO₄⁻, NO₃⁻, N_{2.5}, O₃ y BC. Posteriormente tiene lugar la renovación de las masas de aire y la consecuente bajada de las concentraciones de los contaminantes.
 - c.2. Los niveles de NO₂, BC NO y O₃ son más bajos que en los periodos de acumulación. La serie temporal de Ox (NO₂+O₃) refleja claramente el cambio de masas de aire.
 - c.3. Se sigue observando el máximo matinal relacionado con las emisiones del tráfico, aunque menos marcado que en los otros periodos, y no se identifican los máximos vespertinos ni nocturnos.
 - c.4. No hay una gradación espacial tan clara como en los otros periodos y ahora las concentraciones de NO₂ y BC son similares en las tres estaciones.
 - c.5. En el caso de las UFP estos días han bajado las concentraciones, aunque dominan las formadas por procesos de nucleación fotoquímica con un máximo muy marcado al mediodía. El estudio de los rangos granulométrico de UFP permite identificar procesos de nucleación de formación de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos.
- d. En 13-14/07/2016 tenemos una atmósfera relativamente limpia sobre la que se empiezan a emitir los contaminantes urbanos.
 - d.1. En ISCIII-Majadahonda, además de los máximos el tráfico se identifica un episodio caracterizado por el incremento simultáneo de las concentraciones de BC, N_{2.5}, NO₂, NO₃⁻ y OA sobre las 16:00 h UTC que se corresponde con el transporte de la pluma de contaminación desde Madrid.

- d.2. En general, las concentraciones de todos los contaminantes decrecen durante estos dos periodos, excepto el número de UFP y algunos COVs secundarios formados por oxidación de precursores. Un aspecto importante a tener en cuenta es la función de los COVs en la formación de nuevas partículas.
- d.3. La concentración de UFP está claramente relacionada con los procesos fotoquímicos. Se identifica un máximo muy marcado al mediodía relacionado con intensos procesos de nucleación. Estos procesos se observan en toda la cuenca siendo más efectivos en ISCIII-Majadahonda y CIEMAT-Madrid, probablemente por la mayor disponibilidad de precursores y la menor concentración de partida en UFP.
- d.4. En este periodo ha disminuido la concentración de OA en PM1, aunque sigue siendo el componente mayoritario en PM1. Se van desarrollando ciclos diarios de OA, con máximos el mediodía claramente relacionados con los máximos de UFP.

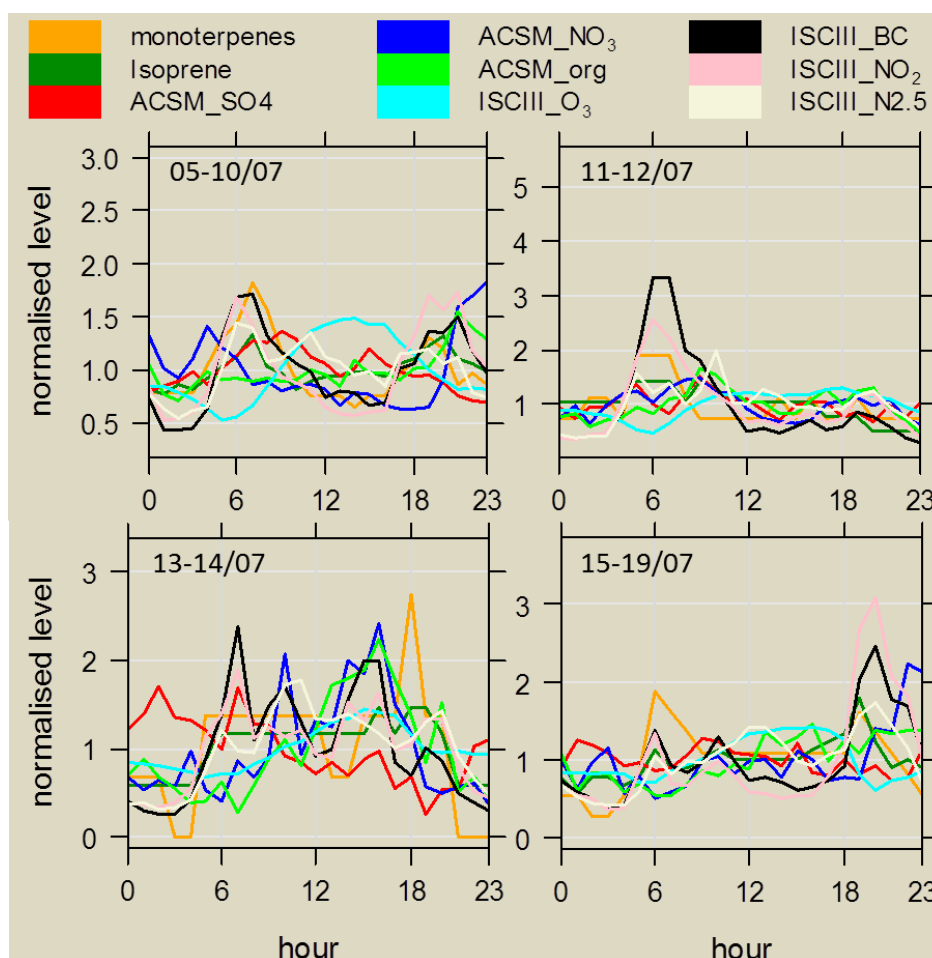


Figura 5.22. Ciclos diarios medios de varios de los componentes medidos en el ISCIII-Majadahonda durante los cuatro períodos de medida.

5.6. Variabilidad temporal con alta resolución de los niveles de O₃, UFP, otros contaminantes fotoquímicos y precursores: Resultados a destacar

Durante la campaña se observaron 3 escenarios meteorológicos:

- a. Al comienzo de la campaña una situación caracterizada por la ausencia de flujos sinópticos marcados y dominio de circulación regional de masas de aire resultó en niveles elevados de contaminantes, con picos diarios muy marcados. El 12/07/2016 tiene lugar una entrada de masas de aire limpias desde el Atlántico noreste que resultan en una disminución de las concentraciones de contaminantes. Se observa una bajada clara de los niveles de O₃, NO_x, eBC, PM₁₀, y COVs. Esta bajada de partículas disminuye la superficie de condensación de gases precursores y, por tanto, favorece los procesos de nucleación a mediodía, cuando incrementa la temperatura, dando lugar a los incrementos del número de UFP. Conforme avanza la semana, suben los niveles de contaminantes incrementando también las concentraciones de O₃. A partir del 17/07/2016 comienzan a desarrollarse de nuevo los procesos de circulación de masas de aire regional, con un escenario similar al descrito para la primera parte de la campaña.
- b. La variación de los parámetros de medida estudiados fue en general simultánea en los tres entornos, lo que la contaminación atmosférica es un problema ambiental que no se debe abordar desde un punto de vista local.
- c. La mayor correlación NO_x / BC en el fondo urbano (CSIC) indica que el NO₂ es local, y en una proporción importante primario y emitido por el tráfico rodado. La mayor dispersión observada en el ISCIII-Majadahonda y CIEMAT-Madrid podría indicar una mayor contribución de NO₂ secundario, pero la muy elevada ratio NO₂/NO y NO₂/BC obtenido en ISCIII-Majadahonda indica que es este emplazamiento el que recibe aportes importantes de masas de aire externos, probablemente del penacho urbano de Madrid.
- d. Las medidas de BC y NO₂ son claramente indicativas del impacto de las emisiones del tráfico, tanto a nivel local como del transporte del penacho urbano hasta zonas periféricas.
- e. Se han identificado episodios recurrentes de altos niveles de concentración de NO₂, BC, acompañados de incrementos de nitrato amónico y aerosoles orgánicos, que se producen por la noche en días específicos durante los episodios de acumulación y que afectan a toda la zona de estudio.
- f. En el caso de las UFP se observan dos orígenes diferentes, las relacionadas con emisiones directas de los tubos de escape de vehículos (variación simultánea al BC con máximos en horas punta de tráfico) y la formación de partículas por procesos fotoquímicos a partir de precursores gaseosos, con máximos al mediodía, cuando la radiación solar es más intensa.
- g. Se observaron claros procesos de formación y crecimiento de UFP simultáneamente en las tres estaciones a partir del 11/07/2016. Estos procesos coinciden con la entrada de masas de aire del W y NW, que limpiaron la atmósfera favoreciendo los procesos de nucleación y crecimiento de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos.

- h. En especial se destaca el origen regional de los episodios de nucleación de UFP (ya que se detectan simultáneamente en las 3 estaciones), y su importancia en cuanto a contribución de número de partículas a la media diaria, siendo la contribución del tráfico reducida respecto a la formación de UFP por nucleación en un número importante de los días de la campaña.
- i. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se caracterizan por una gran variabilidad temporal debido a la gran complejidad de sus orígenes y de sus procesos de transformación. Los resultados obtenidos, aunque preliminares, indican que estos compuestos pueden tener una gran incidencia en la formación/degradación de ozono y en la generación de UFP. Se ha evidenciado el impacto de las altas concentraciones de O₃ en el área de estudio que resultan en la degradación de compuestos relativamente estables como el isopreno.

Dado el gran volumen de datos recogidos durante la campaña quedan todavía algunos aspectos por investigar:

- Es necesario tratar los datos del ACSM situado en CIEMAT y comparar los resultados con los obtenidos en ISCIII-Majadahonda. Hay que investigar el incremento de nitratos durante los picos nocturnos y la relación entre OA y UFP.
- No se ha realizado la comparación de los resultados obtenidos con las medidas de DOAS realizadas en CSIC y en CIEMAT.
- Es necesario realizar un tratamiento más detallado de los resultados de concentración de COVs obtenidos con el PTRMS.
- No tenemos datos de AEMET de radio-sondeos y ozono-sondeos durante la campaña, cuyos datos ayudarán sin duda a interpretar mejor los datos obtenidos.

6. Resultados de la actividad 3: variabilidad vertical de O₃ y UFP

En esta sección se presentan los resultados de la actividad 3, que se centra en las medidas de los parámetros de estudio en superficie y en perfiles de 0 1200 m s.s. (800 a 2000 m s.n.m.), para así poder interpretar con más información las variaciones espaciales descritas en las actividades 1 y 2.

6.1. Contexto regional respecto a niveles de O₃ y UFP durante la campaña de sondeos

Como se ha expuesto en el apartado metodológico (sección 3.3) las medidas se realizaron en la pista de atletismo y campo de rugby de Majadahonda entre los días 11 y 14/07/2016. En un principio se tenía previsto instalar el sistema de sondeo cautivo en el cercado de las instalaciones de la policía local de Majadahonda el viernes día 8/07/2016, y así se hizo, pero el domingo día 10/07/2016 cuando se terminaba la instalación se nos denegó el permiso para montar el sistema en un área del cercado que fuese segura para los globos, por tanto tuvimos que identificar un emplazamiento y conseguir permisos y desmontar los sistemas que habíamos montado en la policía local, el lunes día 11/07/2016; cosa que logramos gracias al apoyo de personal del ayuntamiento de Majadahonda, aunque ello retrasó el inicio de las medidas hasta última hora del día 11/07/2016. Por ello las medidas principales con los globos cautivos se realizaron entre el 12 y el 14/07/2016.

Como hemos señalado anteriormente este periodo se corresponde a un periodo advectivo entre dos episodios de acumulación de O₃. El día 11/07/2016 se produce una advección desde el W y NW, que posteriormente y a partir del 12/07/2016 por la tarde viene dominada por condiciones advectivas del NE.

La Figura 6.1 muestra la variación de parámetros meteorológicos, NO₂, NO, O₃, BC y UFP (con límites de detección de tamaño de 1, 3 y 7 nm, N₁, N₃ y N₇) en las estaciones fijas de Madrid-CSIC, Madrid-CIEMAT y Majadahonda ISCIII, así como en la pista de atletismo de Majadahonda para los intervalos de tiempo en los que se realizaron medidas con sondeos cautivos. En esta figura se muestra que los días de medida con sondeos cautivos se caracterizaron por una bajada progresiva de las temperaturas (con máximos diarios de alrededor de 34 a 30°C, y mínimas de 25 a 13°C), y un consecuente incremento de los rangos de humedad relativa (20-50 a 19-72%). La radiación solar se mantuvo constante, con máximos de 900 a 950 W.

La dirección del viento en superficie en Majadahonda fue de componente N (4 a 340°) en el periodo nocturno del 11/07/2016, con un progresivo giro a la componente W (240°) en el periodo central del día. En 12/07/2016 se mantuvo anómalamente en superficie una componente N constante (10 y 330°); la cual persistió también anómalamente durante 13 y 14/07/2016 (40-350°). La velocidad del viento se mantuvo constante alrededor de 2 m/s durante 11/07/2016 y hasta las 18:00 h UTC del 12/07/2016. Desde la tarde del 12/07/2016 al final del 14/07/2016 se registraron ciclos

de velocidades de viento máximas de 6m/s en el periodo nocturno y mínimas de 2 m/s a mediodía. En la torre alta de Madrid-CIEMAT el comportamiento del viento fue claramente diferente. Éste fue similar al descrito para Majadahonda hasta la tarde del 12/07/2016, a partir de cuándo se mantuvo constantemente con una componente NE (35-45°), excepto en las horas centrales del día, cuando dominó la componente ESE (100-150°) durante 3 h el 13/07/2016 y WSW (200-270°) en las 3 h centrales del 14/07/2016. En cuanto a la velocidad del viento, las variaciones fueron muy diferentes a las descritas para Majadahonda, y más acordes a la variación del contexto meteorológico que se observó esos días. Así, los días 11 y 12/07/2016, se observan vientos de hasta 8 m/s entre las 12:00 y 14:00 h UTC, mientras que a partir del 13, se invierte la situaciones con periodos centrales diurnos con bastante calma (1 m/s), y vientos nocturnos de hasta 10 m/s.

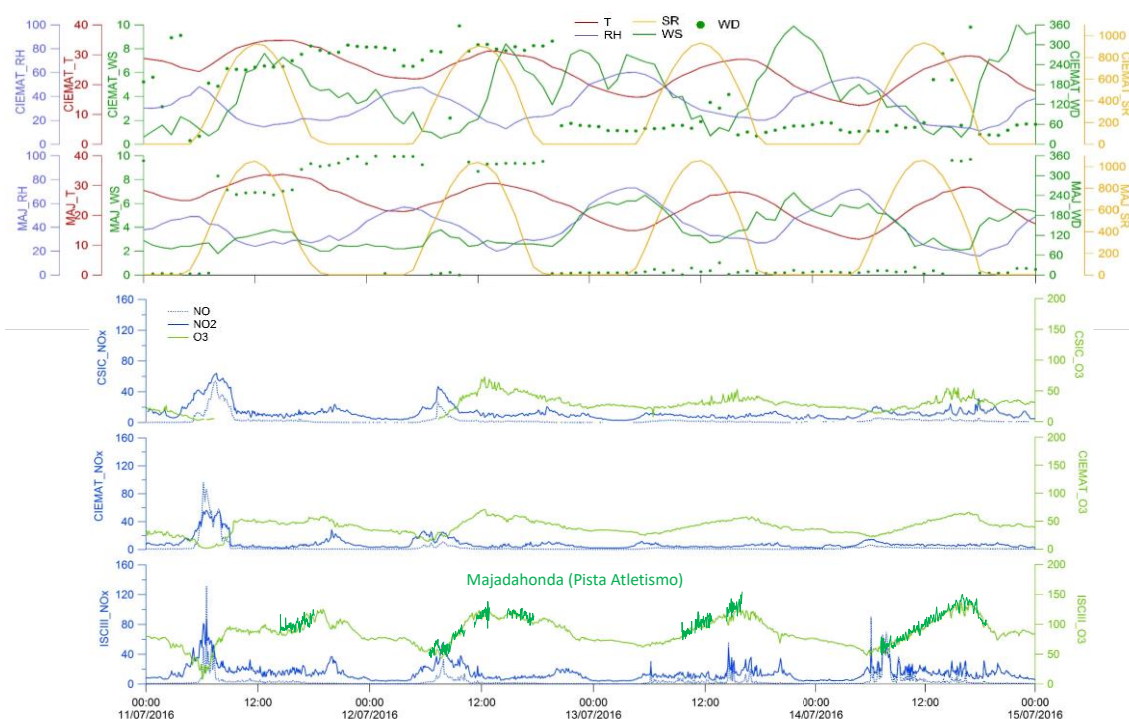


Figura 6.1. Variación de parámetros meteorológicos, NO₂, NO, O₃ en las estaciones fijas de Madrid-CSIC, Madrid-CIEMAT y Majadahonda ISCIII, así como en la pista de atletismo de Majadahonda para los intervalos de tiempo en los que se realizaron medidas con sondeos cautivos.

La altura de la medida del viento en la torre del CIEMAT es sobre los 730 m s.n.m., muy próxima a la altura de Majadahonda (740 m s.n.m.), por tanto, estas diferencias en dirección y velocidad del viento se deben a su diferente situación dentro de la cuenca. El campo de vientos que muestran las estaciones de AEMET de Colmenar V. y El Retiro son muy similares a los descritos para CIEMAT (Figura 6.2) y no tanto para los de Majadahonda, por lo que se toman los parámetros de viento de la torre del CIEMAT como base para el cálculo de los polar plots de concentraciones de contaminantes. La estación de AEMET de Valdemorillo se ve muy influenciada por la topografía de la zona, ya próxima a la sierra y tiene una componente S o SW, muy diferente de las zonas de la cuenca más abiertas.

Como se ha expuesto en el apartado anterior, a partir de primeras horas del 11/07/2016 se produjo un cambio en la situación meteorológica caracterizado por unos vientos potentes que limpiaron la cuenca. Ello permitió probablemente, además de la intensa actividad solar, la concatenación de episodios de nucleación en la cuenca. A partir de entonces se fueron acumulando aún de forma ligera y progresiva los contaminantes, como indica el progresivo aumento de los máximos de O_3 en Majadahonda, con el máximo registrado sobre las 15:00 y 17:00 h UTC del día 14/07/2016 (Figura 6.1). Solamente los días 13 y 14/07/2016 los niveles de O_3 siguen el ciclo típico para la zona, con un máximo entre las 16:00 h el 14/07/2016 y a las 14:00 h el 13/07/2016. Los dos días anteriores presenta una tendencia más irregular a lo largo del día, indicando situaciones inestables y atípicas de mes de julio. Así mismo, la Figura 6.3 muestra comunes para el origen de los aportes de O_3 a las tres estaciones fijas CSIC-Madrid, CIEMAT-Madrid, ISCI-Majadahonda, pero diferenciado para los periodos 11-12/07/2016 y 13-14/07/2016. Así en los dos primeros días las altas concentraciones de O_3 se registran del W y SW el primero, y del W el segundo, mientras que en el tercero y cuarto, éstas se registran con calmas y viento del NE. La misma Figura 6.3. muestra que las mismas masas de aire aportan O_3 y UFP (N_3) desde el NE y en situaciones de calma los días 13 y 14/07/2016. Sin embargo, en 11 y 12/07/2016 el O_3 incrementa con vientos W, seguidos del SW, mientras que las UFP lo hacen tanto del W, SW, WNW, como del NE. Los niveles de $PM_{2.5}$ se muestran independientes de la variación de UFP y de O_3 , incrementando en situaciones de calma en los dos primeros días, y con menor variación, pero con concentraciones algo superiores con viento NE en los dos segundos.

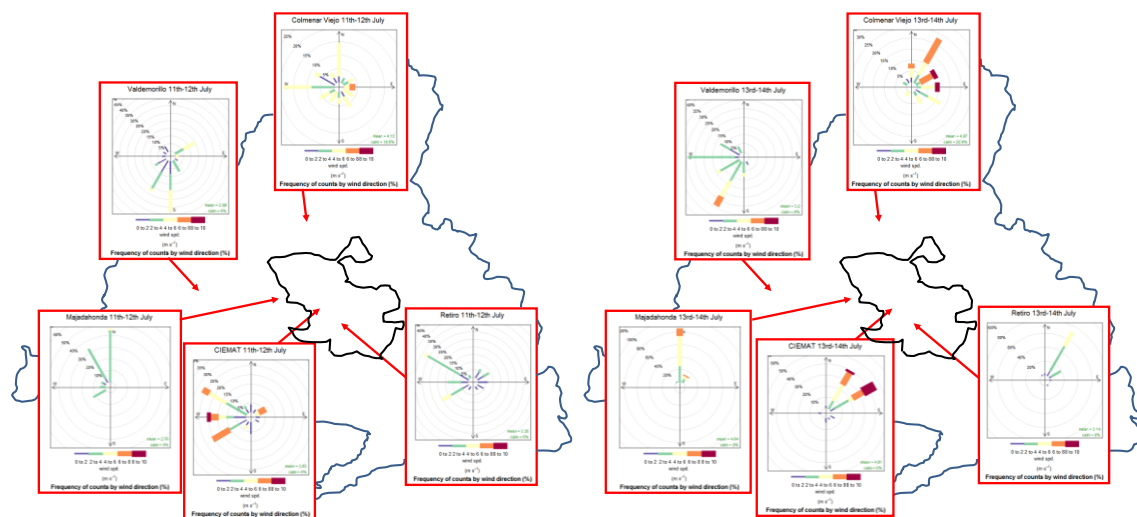


Figura 6.2. Rosas de vientos para las estaciones del CIEMAT, Majadahonda y las estaciones de AEMET de El Retiro, Colmenar Viejo y Valdemorillo.

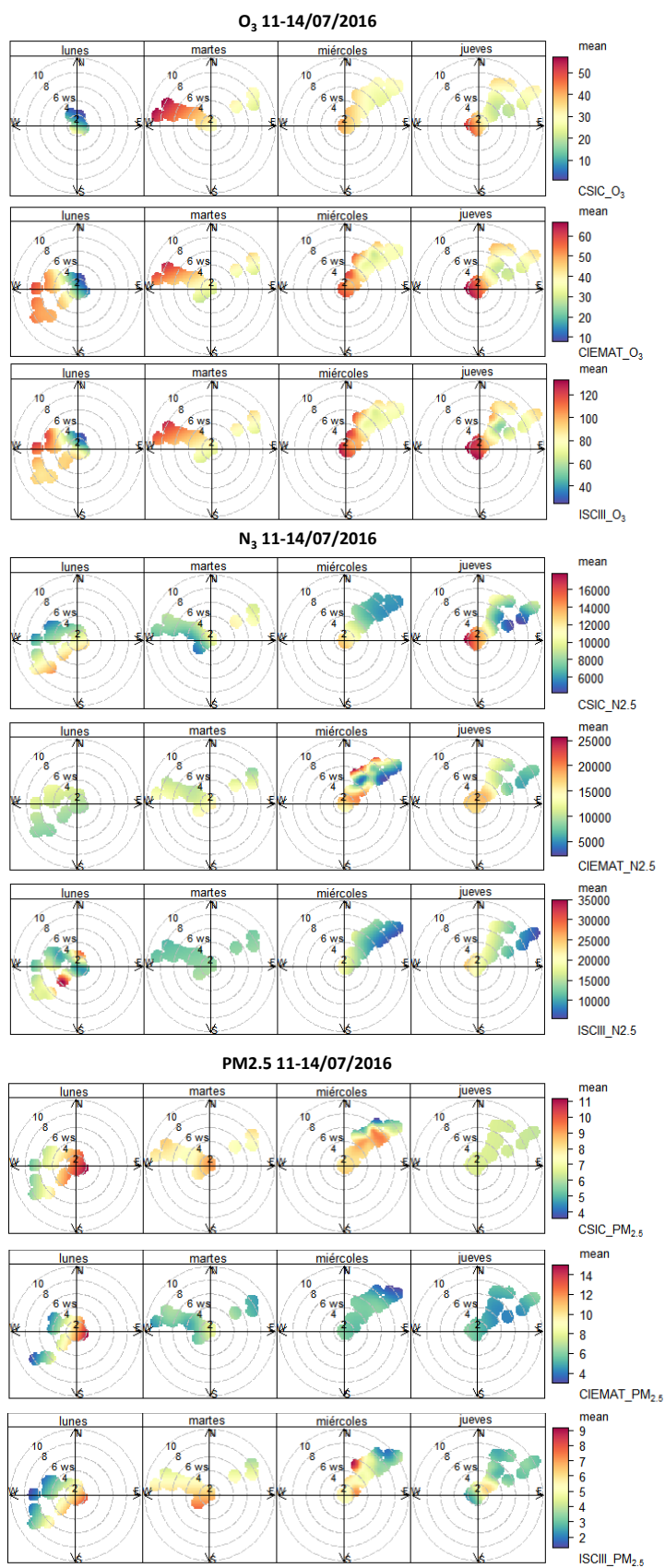


Figura 6.3. Polar plots de las concentraciones de O₃ (superior), UFP (N₃, medio) y Pm2.5 (inferior) en las estaciones fijas de Madrid-CSIC, Madrid-CIEMAT y Majadahonda ISCIII, para los días 11 a 14/07/2016.

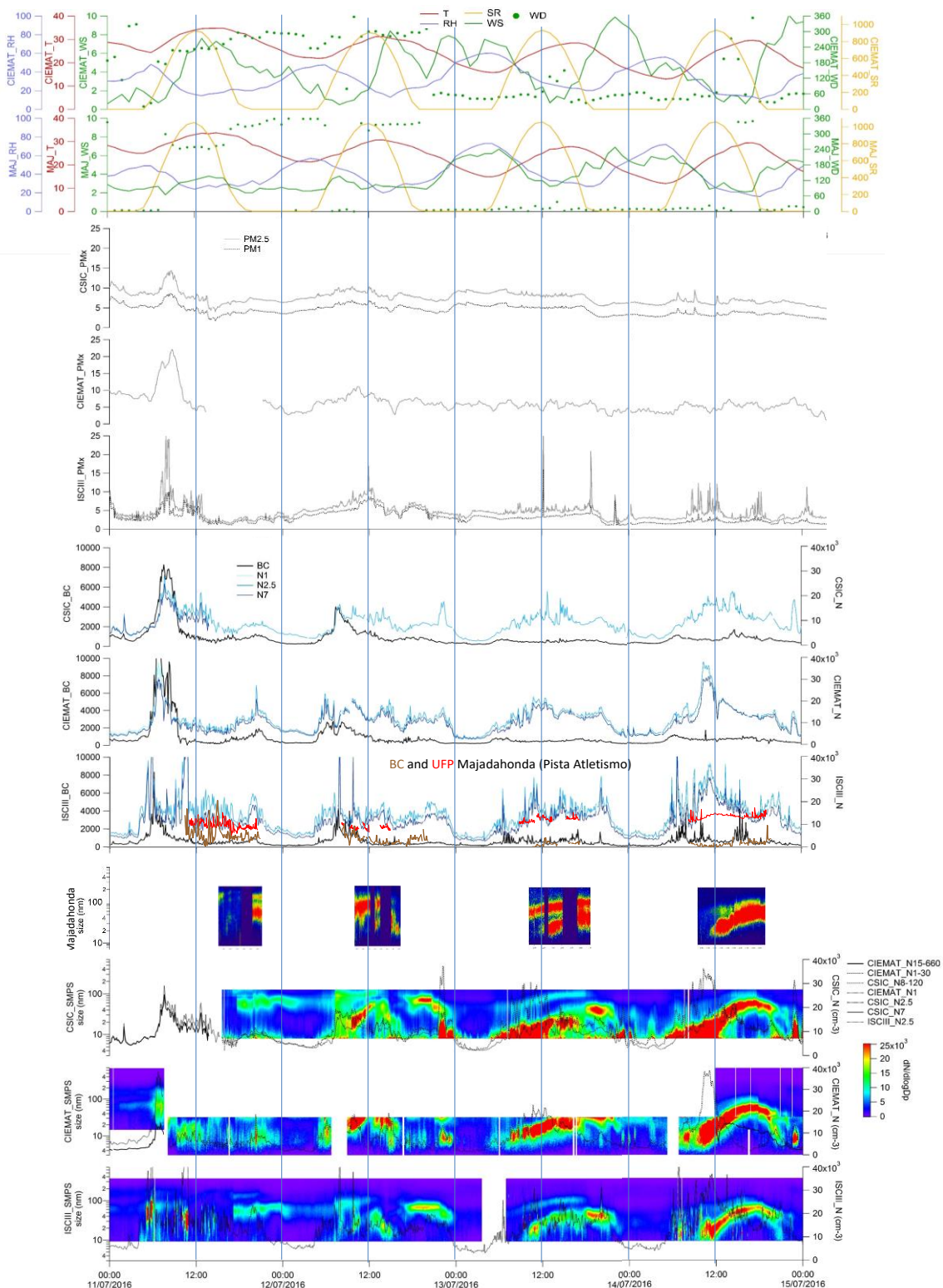


Figura 6.4. Variación de parámetros meteorológicos, PM2.5, PM1, BC y UFP (con límites de detección de tamaño de 1, 3 y 7 nm, N₁, N₃ y N₇) en las estaciones fijas de Madrid-CSIC, Madrid-CIEMAT y Majadahonda ISCIII, así como en la pista de atletismo de Majadahonda para los intervalos de tiempo en los que se realizaron medidas con sondeos cauticos.

La Figura 6.4 muestra para los cuatro días de medidas con sondeos cauticos, como se producen incrementos de UFP en el periodo diurno, y que estos aumentos, responden

en 12-14/07/2016 claramente a procesos de nucleación, seguidos por crecimiento hasta tamaños de 50 nm, que co-existen con un fondo de contaminación en UFP con una moda de tamaño próxima a los 70-100 nm, especialmente evidente en los periodos diurnos del 11 al 13/07/2016. Así pues, los días 12-14/07/2016 se caracterizaron por niveles medios de O_3 en superficie en Majadahonda de entre 120 a 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como máximos diurnos. Así mismo en estos tres periodos diurnos se produjeron en superficie tres episodios de nucleación diferenciados entre 06:00 y 12:00 h UTC, seguidos de crecimiento de partículas hasta alcanzar una moda de 50 nm (entre las 14:00 y 20:00 h UTC). Finalmente se observa una clara disminución del tamaño entre las 20:00 y 00:00 UT. Entre el 12 y 14/07/2016 se observa también un incremento de las concentraciones absolutas máximas de UFP alcanzadas, al igual que se ha descrito para O_3 .

Todos estos procesos dan lugar a morfologías de los diagramas de concentración/tamaño de UFP en forma de arco que podrían indicar: nucleación-crecimiento-volatilización (*shrinkage*). Sin embargo, el incremento marcado de niveles de UFP en la tercera de estas fases, apunta a que la disminución del tamaño se deba a un cambio de masas de aire, u otros procesos que no solo disminuyen el tamaño, sino que incrementan la concentración.

Como muestra también la Figura 6.4 estos procesos de nucleación son coincidentes en tiempo y evolución en las 4 estaciones, sitas en una zona de 17 km de diámetro. Con lo cual podemos hablar de nucleación regional. El que solamente se detecten partículas de hasta 10-15 nm con los SMPS miniaturizados en el campo de atletismo de Majadahonda, se deba posiblemente a limitaciones en las condiciones de medida con estos instrumentos tan sensibles.

Los episodios de nucleación parecen coincidir con los inicios del incremento de las concentraciones de O_3 (ambos activados foto químicamente), mientras que en los periodos de máximo O_3 parecen coincidir con los periodos de crecimiento de las partículas nucleadas, ya que la oxidación de COVs (ozonólisis) y gases inorgánicos también se acelera con la fotoquímica y con la presencia de O_3 y radicales OH, entre otros.

6.2. Variabilidad vertical de los niveles de O_3 y UFP

La Figura 6.5, muestra la sucesión temporal y altura alcanzada en los perfiles verticales de medidas realizados mediante sondas cautivas entre el 11 y 14/07/2016.

6.2.1. Día 14/07/2016

Como muestra la Figura 6.5 los perfiles verticales para el día 14/07/2014 fueron los más completos de la campaña, y por ello comenzamos la descripción por este día.

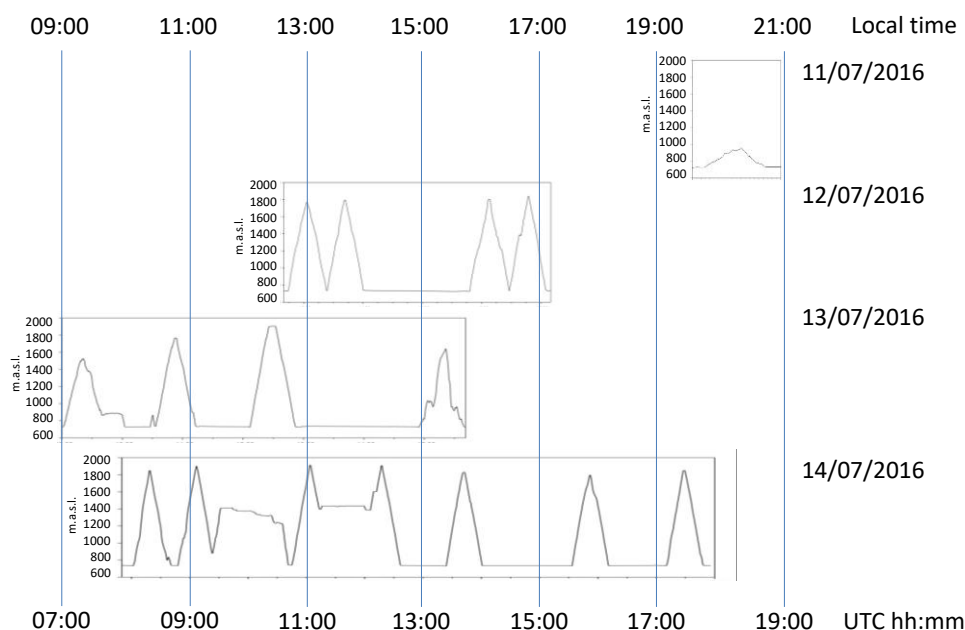


Figura 6.5. Altura y duración de los perfiles verticales de medidas realizados mediante sondas cautivas entre el 11 y 14/07/2016.

La Figura 6.6 muestra que entre las 08:05 y 11:01 h UTC se produce un crecimiento rápido y marcado de la capa de mezcla (PBL), tal y como se deduce del perfil vertical de UFP (N_3). Así en la primera hora, el límite superior de la PBL está sobre los 1030 m s.n.m., mientras que, en 2 h y 40 min, esta se sitúa 400 m por encima, con un crecimiento equivalente a 2.5 m/min. En la misma figura se observa que en este periodo inicial el perfil vertical de O_3 se caracteriza por una sucesión de estratos de diferentes concentraciones, pero con una clara tendencia a incrementar hacia los niveles superiores, desde las 37 y 50 ppb a las 08:05 y 10:45 h UTC, respectivamente en superficie, a 60 y 70 ppb a 1950 m s.n.m, a las mismas horas. La discontinuidad que podría suponer el techo de la PBL que queda reflejada en los perfiles de UFP, temperatura y humedad, no se identifica como tal en el perfil vertical de O_3 .

La misma figura muestra como el perfil de concentraciones de UFP y de O_3 se va homogeneizando en los 1200 m s.s., evidenciándose un crecimiento de las concentraciones de O_3 hasta el perfil de las 16:11 h UTC, tanto en altura como en superficie, pero más marcadamente en la última (+43 ppb entre 08:05 y 15:55 h UTC en superficie, frente a +10 ppb a 1900 m s.n.m., Figura 6.7). Ello es prueba de que el incremento y homogeneización de estos perfiles se debe en gran parte a (i) la fumigación desde estratos altos con altos niveles de O_3 , (ii) la generación fotoquímica de O_3 a partir de precursores (con concentraciones superiores en superficie), y (iii) al transporte de O_3 y precursores a través del penacho urbano de Madrid. Estos estratos han sido inyectados en altura el (o los) día(s) anteriores por re-circulaciones complejas de masas de aire ampliamente descritas por Millán et al. (1997, 2000, 2002); EC (2002 y 2004); Gangoiti (2001), Mantilla et al. (1997), Castells et al. (2008a y b) y Millán (2014) para el Mediterráneo Occidental, por McKendry et al. (2000) para otras partes del mundo; y por Plaza et al (1997), y Dieguez et al. (2007 y 2014) para la zona de Madrid. Según estos últimos autores en el caso de Madrid la disposición de la Sierra de Guadarrama provoca que el calentamiento de su ladera sur a lo largo del día vaya forzando la dirección del

viento de manera que este describe un arco que barre las zonas al norte en sentido horario desde el oeste hasta en sureste. Dieguez et al. (2014) y los resultados de la variación espacial y temporal de secciones anteriores del presente informe también muestran que las concentraciones máximas de O_3 se producen en un punto intermedio del recorrido (El Pardo, Colmenar V.), determinado por la velocidad del viento, por la composición inicial de la pluma urbana y por la intensidad de la radiación incidente que dirige la actividad fotoquímica y por tanto el tránsito en el régimen químico de la masa aérea cargada de precursores desde condiciones COV-limitadas a condiciones NO_x -limitadas en su recorrido desde el área metropolitana hasta zonas a varias decenas de kilómetros. Además de ello, nuestros resultados y los de Plaza et al. (1997), muestran que la fumigación desde capas altas contribuye también a ello, ya que las concentraciones son más elevadas arriba y posteriormente se homogeneizan en la PBL.

Tal como muestran las Figuras 6.6 y 6.7 a partir del perfil de las 16:11 h UTC del día 14/07/2016 se detecta una reducción de los niveles de O_3 en todo el 1.2 km inferior de la PBL (máxima altura alcanzada por las sondas cautivas), pero como muestran, pero la disminución vuelve a ser más marcada para los niveles inferiores (-50 ppb en superficie entre las 15:55 y 17:45 h UTC, y casi sin diferencias para el mismo periodo a 1900 m s.n.m., Figura 6.7). Ello se debe posiblemente a la menor intensidad de las corrientes convectivas que producen la fumigación, a un mayor consumo y deposición del O_3 en superficie, y a la menor generación fotoquímica tras el paso de las horas de mayor radiación. Así pues este proceso vuelve a demostrar la relevancia de estos estratos de reserva inyectados en altura y la fumigación desde éstos a la superficie, en las horas de máxima radiación solar (y por tanto convección).

Trabajos realizados en la zona en 1993 (Plaza et al., 1997) mostraban resultados diferentes, como se puede ver en la Figura 6.8, en donde se observa que las concentraciones superiores alrededor de las 12:00 h UTC se medían a pocos metros sobre la superficie para los primeros 2000 m s.s., y por ello los autores atribuyeron el origen principal del O_3 a la pluma de Madrid, más que a fumigaciones desde capas altas. Sin embargo, hay que remarcar que en el mismo trabajo se aportaban resultados de sondas libres en donde a primera hora de la mañana del 15 de Julio de 1994, se detectan estratos potentes en altura (4000 y 1800 m s.s.) con muy elevadas concentraciones de O_3 , que con el desarrollo de corrientes convectivas hacia medio día pueden dar lugar a fumigaciones en superficie.

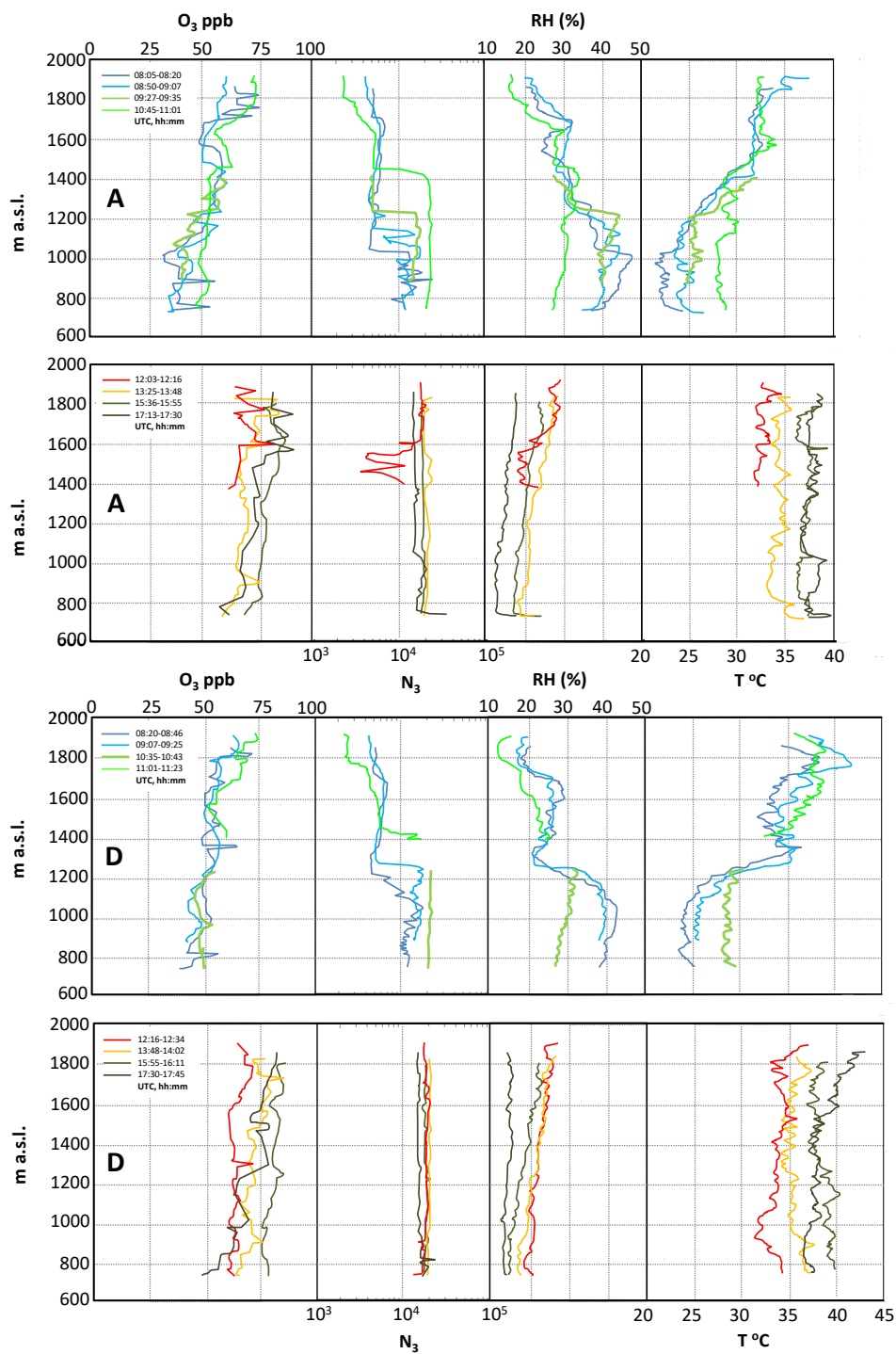


Figura 6.6. Perfiles verticales de niveles de O₃, UFP (N₃), temperatura y humedad relativa obtenidos el 14/07/2016 entre las 8:05 y las 17:45 h UTC. A: Ascendente; D: Descendente.

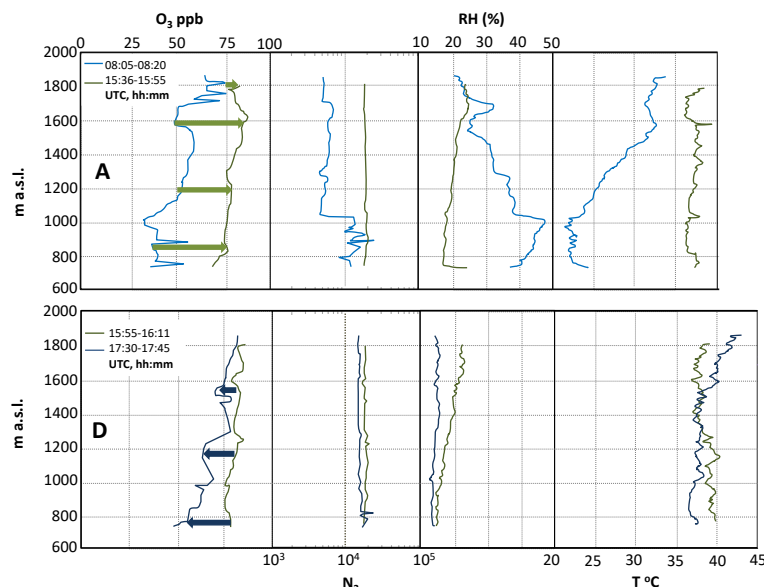


Figura 6.7. Perfiles verticales de niveles de O_3 , UFP (N_3), temperatura y humedad relativa obtenidos el 14/07/2016 entre las 8:05 y las 17:45 h UTC, mostrando el crecimiento de las concentraciones de O_3 de arriba abajo, desde las 08:05 a las 15:55 h UTC, así como un decrecimiento también más marcado en superficie entre las 15:55 y las 17:45 h UTC. A: Ascendente; D: Descendente.

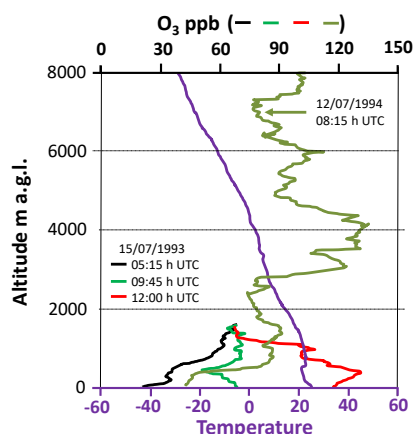


Figura 6.8. Perfiles verticales de niveles de O_3 , y temperatura obtenidos el 12/07/1994 (con sondas libres) y el 15/07/1993 (con sondas cautivas). Datos obtenidos de Plaza et al (1997).

La Figura 6.9 muestra los ozono-sondeos de AEMET realizados en Barajas (a 26.6 km al este de nuestros sondeos cautivos) sobre las 11:00 h UTC, y para el día 13/07/2016, con niveles en superficie de 40 ppb de O_3 , se evidencia un claro incremento hasta los 5000 m s.s. con capas en altura de 80 ppb (a 3000 m) y 90 ppb (4200 m). Los sondeos cautivos muestran que a partir de esa hora se produce una homogeneización de niveles en los 1100 m s.s. (y probablemente a alturas superiores). La misma figura muestra que para 06 y 13/07/2016 los perfiles verticales se caracterizan por un incremento progresivo de O_3 con la altura y por la presencia de estratos altos con altas concentraciones de este contaminante (especialmente en 13/07/2016). En 20/07/2016 el perfil muestra concentraciones superiores en una capa muy potente entre 2000 y 3500 m s.s. Tanto el

06, como el 13/07/2016, se corresponden con episodios advectivos, y por ese motivo los niveles en superficie son inferiores a los de altura (episodios de TIPO 1). Sin embargo, los perfiles del 29/06 y 27/07/2016 (así como el descrito pro Plaza et al., 1997 para el 15/07/1993), se corresponden con episodios de acumulación y ello se refleja en ozonsondeos caracterizados por concentraciones mucho más elevadas en los 2000 m inferiores de la atmósfera, añadiéndose a las posibles contribuciones por fumigación desde estratos altos, la acumulación de O₃ regional en las capas bajas (episodios de TIPO 2). Debido al desarrollo del episodio advectivo, los días de medida con los globos cautivos, los perfiles verticales son los típicos de los episodios definidos como de TIPO 1.

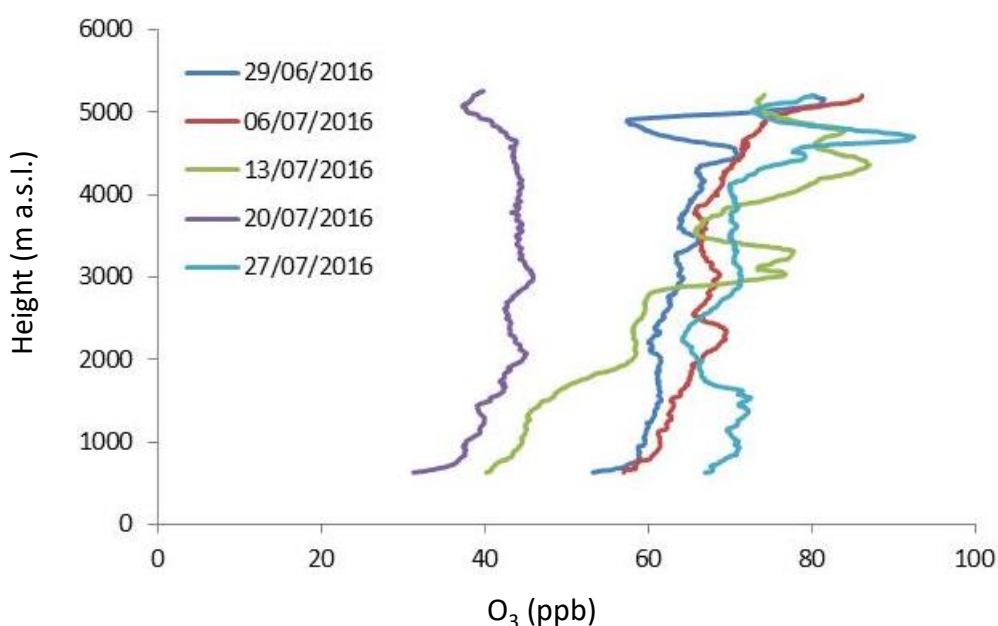


Figura 6.9. Perfiles verticales de niveles de O₃ de los sondeos libres realizados por AEMET en el aeropuerto de Adolfo Suarez, en Barajas (26.6 km al este de los sondeos cautivos).

La Figura 6.10 muestra que entre las 9:30 y 12:30 h UTC se produjo un episodio de nucleación en superficie que se registra sincrónicamente también en el resto de las estaciones (CSIC-Madrid, CIEMAT-Madrid e ISCIII-Majadahonda), seguido de crecimiento que solamente se produce en superficie, o bien dentro de la PBL. Al salir de la misma no solamente desaparece la nucleación, sino que disminuyen drásticamente las UFP, que además muestran un tamaño medio de partícula de unos 60-70 nm. La Figura 6.11 muestra que las medidas que se realizaron a una cierta altura para registrar el efecto sobre O₃ y UFP del avance del techo de la PBL en la troposfera (medidas 3 y 4c) evidencian que a 700 m s.s. y a las 11:00 h UTC, al pasar la sonda a la PBL se produce un claro incremento de UFP, desde concentraciones de 7000 a casi 20000 #/cm³, y una disminución de O₃ de alrededor de 20 ppb.

Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran también que una vez cesado el evento de nucleación de UFP a las 12.30, se produce un crecimiento claro hasta valores medios de tamaño de partícula próximos a los 60 nm, con un valor máximo alcanzado sobre las 17:00 h UTC. Si tomamos los valores de tamaño de partícula inferiores de los sucesivos espectros del SMPS entre 12:30 y 17:00 h UTC, la tasa de crecimiento es de 3.3 nm/h. Las mismas

figuras muestran que los niveles y granulometría de las UFP son muy homogéneos en toda la capa límite, especialmente en las horas de máxima convección, al igual que los son los niveles de O_3 .

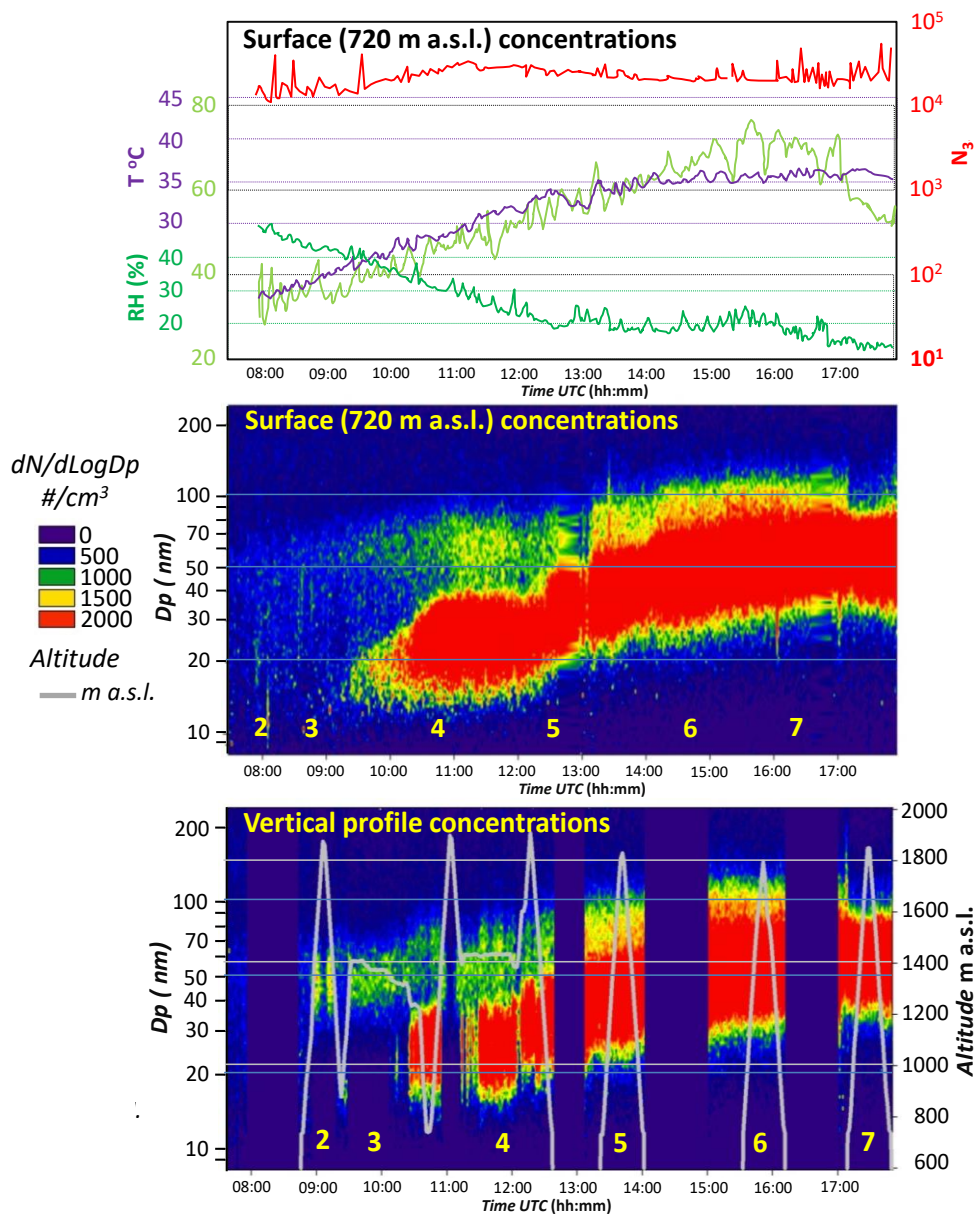


Figura 6.10. Superior: Niveles de O_3 , UFP (N_3), así como temperatura y humedad relativa en superficie durante las medidas con sondas cautivas el día 14/07/2016. Medio: Distribución de tamaño de partícula y concentraciones de UFP en superficie para el periodo citado. Inferior: Distribución de tamaño de partícula y concentraciones de UFP, así como altura sobre el nivel del mar, para los diferentes perfiles verticales obtenidos el 14/07/2016.

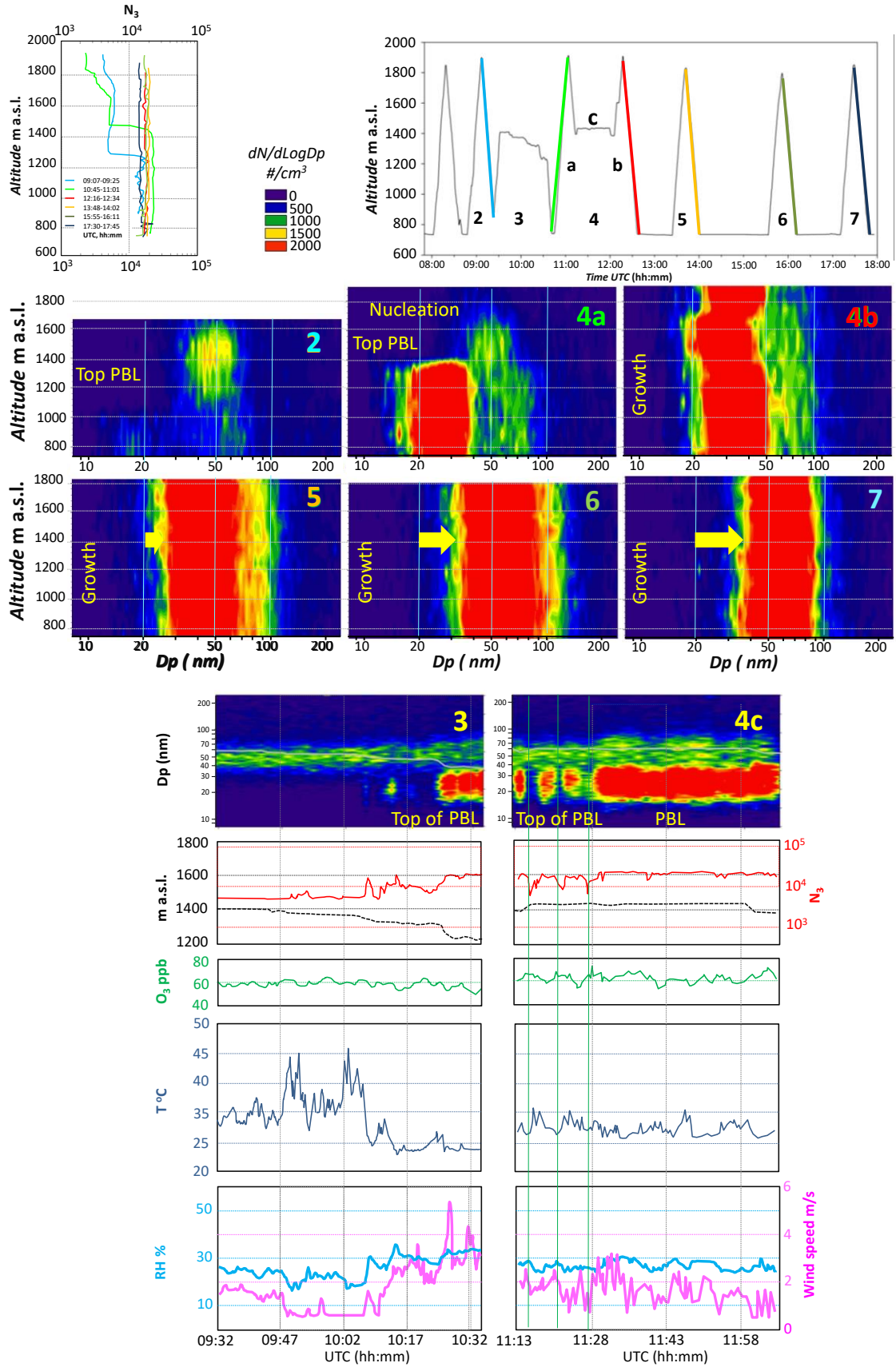


Figura 6.11. Distribución de tamaño de partícula y concentraciones de UFP para diferentes perfiles verticales obtenidos el 14/07/2016; así como niveles de O_3 , UFP (N_3), temperatura y humedad relativa para transeptos seleccionados para medir en el techo de la PBL.

6.2.2. Día 13/07/2016

La Figura 6.12 muestra cuando comenzaron los sondeos el día 13/07/2016 (a las 10:45 h UTC) el techo de la PBL ya ha superado la máxima altura alcanzada con los globos cautivos, de manera que en el perfil de los 1100 m s.s. se detecta una concentración muy homogénea. A la misma hora del día 14/07/2016 el techo de la PBL era perfectamente identificable sobre los 700 m s.s. Como se ha descrito para ese mismo día, los perfiles de O_3 el 13/07/2016 muestran concentraciones superiores progresivamente con la altura (más acentuadas en diferentes estratos, pero con tendencia creciente en altura). Se comenzaron los perfiles con concentraciones próximas a 40 ppb en superficie y hasta de 83 ppb en las alturas superiores. También, como hemos descrito para 14/07/2016, a medida que progresa el día van incrementando más las concentraciones en superficie respecto a las capas altas, hasta casi igualar las concentraciones en todo el perfil (entre 68 y 80 ppb en todas las alturas hacia las 15:00 h UTC). Por tanto, este crecimiento diferencial en la superficie (como marcan las flechas en la Figura 6.12) puede también deberse a la combinación de generación fotoquímica local de O_3 y transporte del penacho de Madrid, con la fumigación de O_3 desde estratos superiores dominando el perfil de los episodios de TIPO 1.

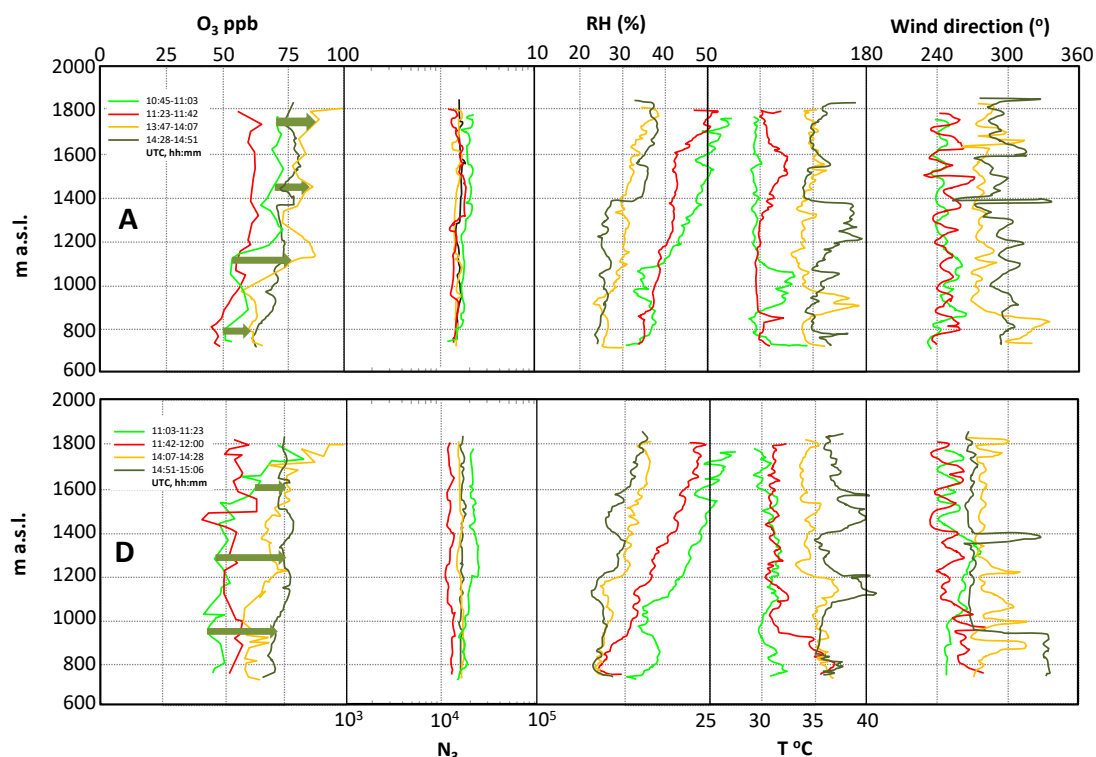


Figura 6.12. Perfiles verticales de niveles de O_3 , UFP (N_3), temperatura y humedad relativa y dirección de viento obtenidos el 13/07/2016 entre las 10:45 y las 15:06 h UTC. A: Ascendente; D: Descendente.

La Figura 6.13 evidencia que sobre las 09:00 h UTC se observa una distribución unimodal de UFP, caracterizada por una moda a 70 nm, típica de la contaminación regional de la zona, como se ha podido también observar el 14/07/2016. Sobre las 10:00 h UTC se observa una distribución bimodal, con una moda inferior a los 20 nm y la citada de 70 nm. La primera producto de nucleación, como se deduce de la misma ocurrencia en las otras 3 estaciones del estudio (ISCI-Majadahonda, CSIC-Madrid, CIEMAT-Madrid). A partir de las 11:30 h UTC se produce un claro crecimiento de ambas modas hasta modas de 40 y 90 nm a las 15:00 h UTC. Las velocidades de crecimiento son de unos 5 nm/h entre las 11:00 y 12:00 UTC. La misma Figura 6.13 en su parte inferior muestra que al estar mezcladas las masas de aire de los primeros 1100 m s.s. las distribuciones granulométricas descritas se mantienen en todo el perfil, independientemente de la altura.

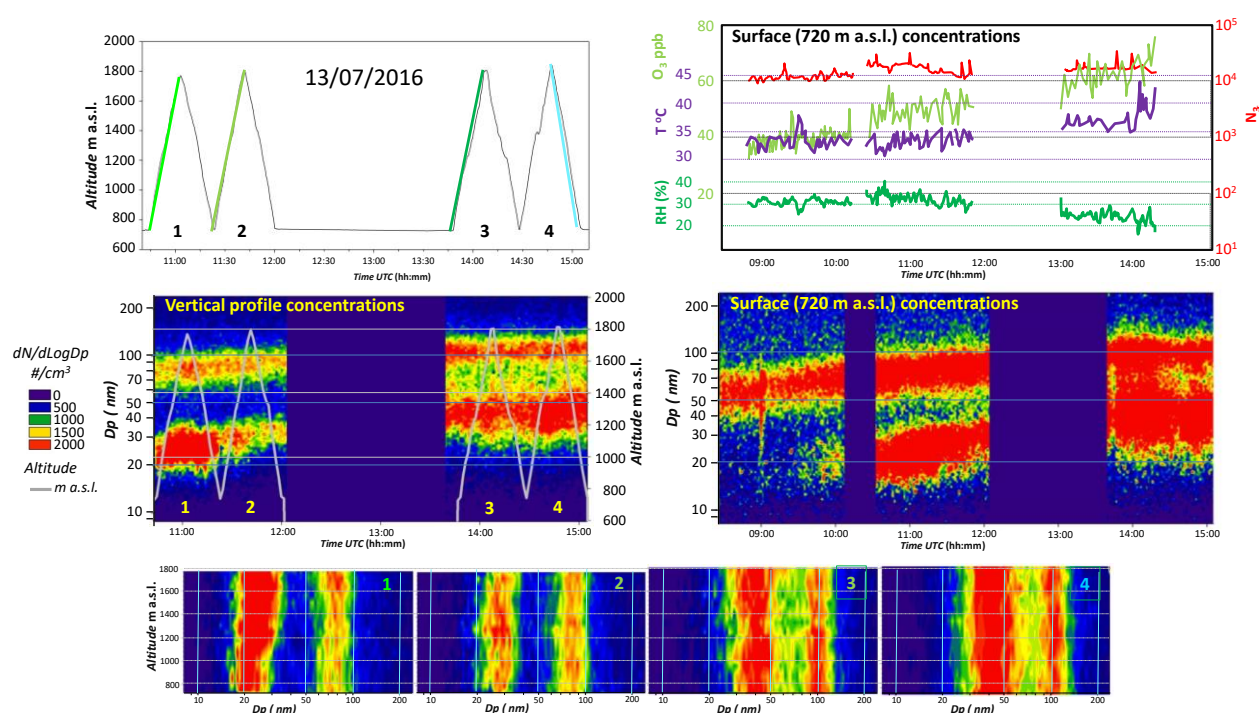


Figura 6.13. Distribución de tamaño de partícula y concentraciones de UFP en superficie y para diferentes perfiles verticales obtenidos el 13/07/2016; así como niveles de O₃, UFP (N₃), temperatura y humedad relativa en superficie.

6.2.3. Días 11 y 12/07/2016

La Figura 6.14 muestra una situación para 12/07/2016 similar a la descrita para 14/07/2016, con los niveles de UFP mostrando el techo de la PBL en las siguientes posiciones:

- Sobre 700 m s.s. a las 07:30 h UTC (5000 #/cm³ en superficie, 2000 #/cm³ en el techo de la PBL, y de 900 #/cm³ sobre ella).
- Sobre 900 m s.s. a las 09:00 h UTC (5000 a 9000 #/cm³ en la PBL, 5000 #/cm³ en el techo de la PBL, y de 2000 #/cm³ sobre ella)

- Por encima de nuestra altura máxima de medida con sondas cautivas (1200 m s.s.) a partir de las 10:00 h UTC (10000 #/cm³ en superficie y 7000 #/cm³ a 1200 m s.s.) y las 12:55 y 13:42 h (10000 #/cm³ en superficie y 20000 #/cm³ a la máxima altura de 900 m s.s.).

Los niveles de O₃, al igual que en 14/07/2016 describen estratos dentro de la PBL a diferentes alturas a primera hora, con valores de entre 30 y 55 ppb, mientras que sobre ella y a estas horas iniciales se observan niveles más altos, de entre 55 y 65 ppb, sobre las 10:00 h UTC los niveles alcanzan 75 ppb en altura y decrecen progresivamente hasta las 40 ppb en superficie, y a las 12:00 h UTC se alcanzan 87 ppb en altura, 70-75 ppb entre los 700 y 100 m s.s. y un marcado descenso desde los 75 a los 60 ppb desde 100 a 0 m s.s., debida a la titración y deposición de O₃ en superficie. Esta variación vertical con niveles > 75 ppb entre 100 y 250 m s.s. y un marcado descenso hasta 60 ppb en la superficie es también evidente durante los cortos perfiles obtenidos el 11/07/2016 a las 18:28-18:41 h UTC. Así pues, vuelve a demostrarse los niveles superiores en altura a primeras horas, el crecimiento de los mismos (más acentuados a niveles bajos), y la homogeneización de los mismos en toda la altura de los perfiles de las sondas cautivas, excepto en superficie en donde la deposición y titración de O₃ hacen disminuir marcadamente los niveles. Por tanto, tanto la fumigación desde capas con alto O₃ sitas a mayores alturas de las de las medidas con sondas cautivas, como la formación de O₃ y el transporte de éste y sus precursores por influencia de la pluma de contaminación de Madrid, pueden ser los causantes de esta evolución vertical y temporal descrita para los niveles de O₃ sobre Majadahonda.

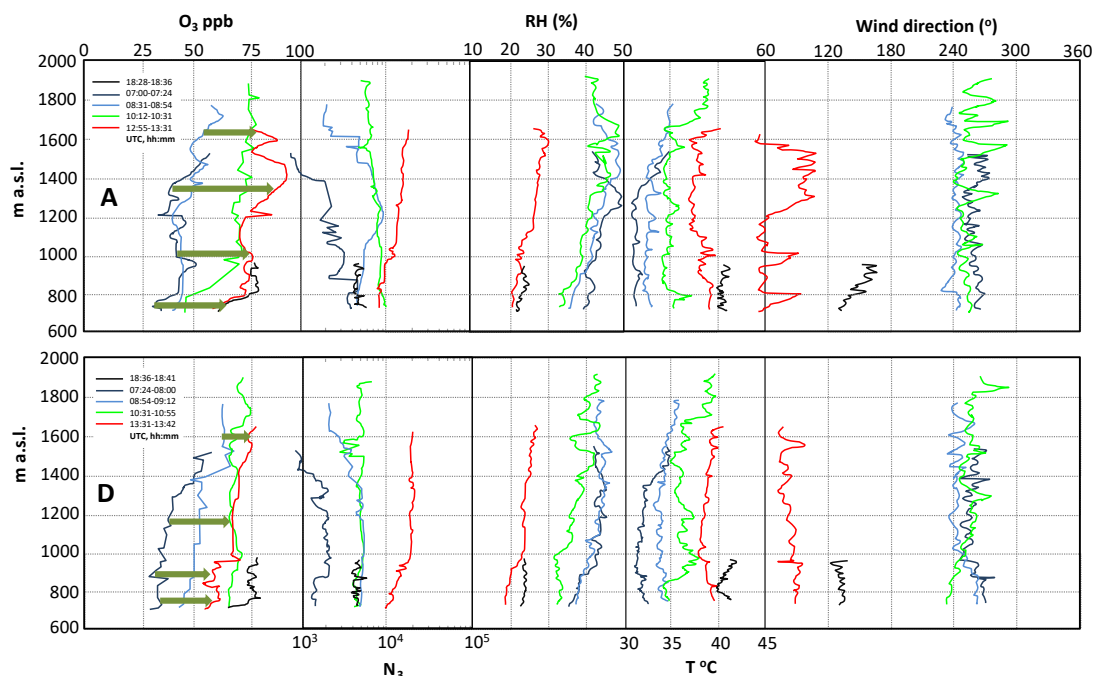


Figura 6.14. Perfiles verticales de niveles de O₃, UFP (N₃), temperatura y humedad relativa y dirección de viento obtenidos el 12 y 11/07/2016. A: Ascendente; D: Descendente.

La Figura 6.15 muestra que, en superficie, y a primeras horas de la mañana del día 12/07/2016 se registra una distribución de tamaño de partícula unimodal a 80 nm, como en otros días atribuible a la contaminación regional de fondo. En la moda nucleación se detecta un episodio que comienza con anterioridad a las 10:00 h UTC, seguido de un periodo de crecimiento a partir de las 10:30 h UTC. En ambos periodos se observa una distribución bimodal, con la moda de nucleación y la más gruesa de fondo regional. Tras un periodo sin poder medir por problemas instrumentales, sobre las 12:30 h UTC se detecta un claro cambio de masas de aire, desapareciendo la moda de 80 nm (contaminación regional) y apareciendo una distribución unimodal a 30 nm (12:40-13:20 h UTC). Posteriormente se registra en superficie una distribución unimodal, pero con dominio de partículas de la moda nucleación (<20 nm), desapareciendo también la moda de 30 nm (13:30-14:30 h UTC), y disminuyendo la concentración en N_{30-300} .

Muy interesantemente, la Figura 6.15 muestra que en los últimos perfiles entre las 13:00 y 13:40 h UTC, se observa mayores concentraciones en altura (hasta 20000 $\#/cm^3$ a 900 m s.s.), mientras que entre 300 y 0 m s.s. los niveles de UFP no llegan a la mitad de los registrados a la máxima altura. Este incremento de UFP (como puede observarse en la Figura 6.15 -4a) se debe al incremento de la moda 30-40 nm y no de la moda nucleación (<20nm); y coincide con mayores concentraciones de O_3 en altura. Por tanto, se trata de masas de aire con altos niveles de O_3 y UFP transportadas (no nucleadas *in situ*) en alturas >300 m s.s., y seguramente muy por encima de la altura máxima del perfil de las 13:00 h UTC del día 12/07/2016 (900 m s.s.). Interesantemente, a partir de las 13:20 h UTC, este cambio de masas de aire parece haber permitido la nucleación, ya que como muestra la Figura 6.15 4b, se registra una distribución bimodal en altura (900 m s.s., con modas a <20 nm y 30-40 nm), pero unimodal en la nucleación, para alturas inferiores a 300 m s.s., en donde se nuclea partículas a partir de mayores concentraciones de precursores, y probablemente mediante consumo de O_3 .

Los posibles fenómenos de nucleación descritos a las 10:00 y 13:20 h UTC, se confirman al ser claramente evidentes en las otras tres estaciones de medida de distribución de tamaño de UFP (Figura 6.4), alguna distante hasta 17 km en dirección ESE (CSIC-Madrid). El que solamente se detecten partículas de hasta 15 nm se deba posiblemente a limitaciones en las condiciones de medida con los SMPS miniaturizados. Si no se detectaran simultáneamente en un área de 17 km de diámetro podrían deberse a la influencia del penacho urbano de Madrid, pero éste probablemente se caracterice por UFP de 30-40 nm, y no tanto de 80 nm (UFP de fondo regional) o <20 nm (nucleación).

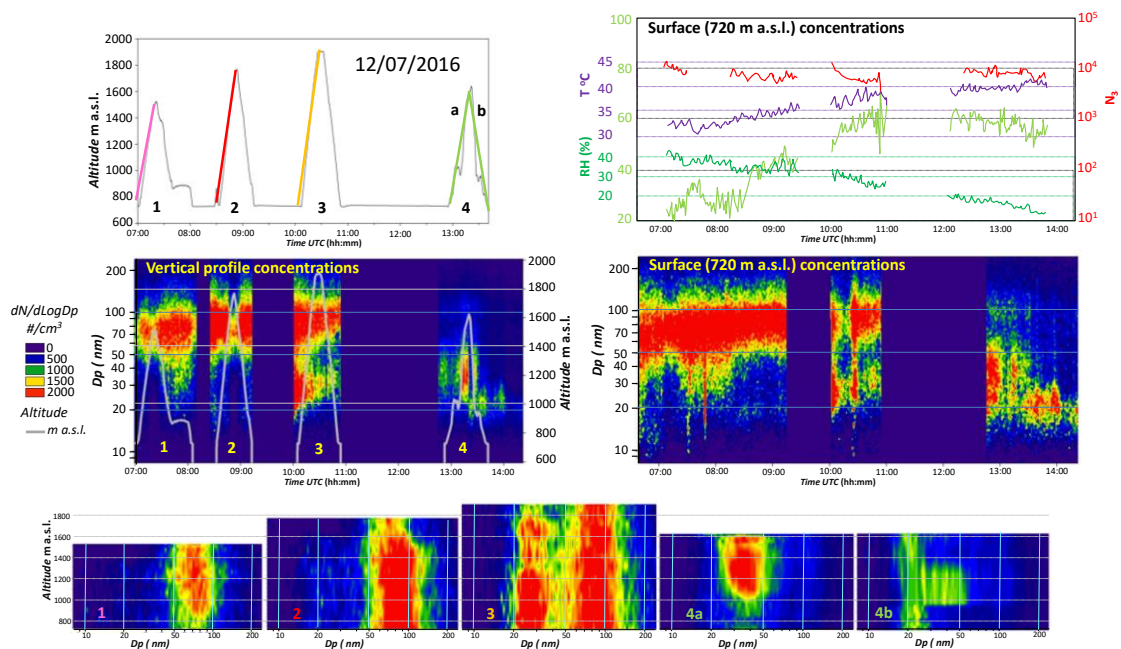


Figura 6.15. Distribución de tamaño de partícula y concentraciones de UFP en superficie y para diferentes perfiles verticales obtenidos el 12/07/2016; así como niveles de O_3 , UFP (N_3), temperatura y humedad relativa en superficie.

6.3. Variabilidad vertical de niveles de O_3 y UFP en 11-14/07/2016: Resultados a destacar

- Las medidas se realizaron en la pista de atletismo y campo de rugby de Majadahonda entre los días 11 y 14/07/2016. Por problemas logísticos las medidas principales con los globos cautivos se realizaron entre el 12 y el 14/07/2016.
- Se registraron simultáneamente parámetros meteorológicos, NO_2 , NO , O_3 , BC y UFP (con límites de detección de tamaño de 1, 3 y 7 nm, N_1 , N_3 y N_7) en las estaciones fijas de Madrid-CSIC, Madrid-CIEMAT y Majadahonda ISCIII, así como en la pista de atletismo de Majadahonda para los intervalos de tiempo en los que se realizaron medidas con sondeos cautivos.
- Los días de medida con sondeos cautivos se caracterizaron por una bajada progresiva de las temperaturas (con máximos diarios de alrededor de 34 a 30°C, y mínimas de 25 a 13°C), y un consecuente incremento de los rangos de humedad relativa (20-50 a 19-72%). La radiación solar se mantuvo constante, con máximos de 900 a 950 W.
- La dirección del viento en superficie en Majadahonda fue de componente N (derrame de ladera) en el periodo nocturno del 11/07/2016, con un progresivo giro a la componente W en el periodo central del día. En 12/07/2016 se mantuvo constantemente con la componente NE, excepto en las horas centrales del día, cuando dominó la componente ESE, durante 3 h el 13/07/2016 y WSW en las 3 h centrales del 14/07/2016.
- En cuanto a la velocidad del viento, los días 11 y 12/07/2016, se observan vientos de hasta 8 m/s entre las 12:00 y 14:00 h UTC, mientras que a partir del 13/07/2016, se invierte la situación con periodos centrales diurnos con bastante calma (1 m/s), y vientos nocturnos de hasta 10 m/s.

- f. El cambio en la situación meteorológica caracterizado por unos vientos potentes que limpiaron la cuenca a partir de primeras horas del 11/07/2015. Ello permitió probablemente, además de la intensa actividad solar, la concatenación de episodios de nucleación de UFP en la cuenca. A partir de entonces se fueron acumulando aún de forma ligera y progresiva los contaminantes, entre ellos es evidente un progresivo aumento de los máximos de O_3 en Majadahonda.
- g. Todos estos procesos dan lugar a morfologías de los diagramas de concentración/tamaño de UFP en forma de arco que podrían indicar: nucleación-crecimiento-volatilización (srinkage). Sin embargo, el incremento marcado de niveles de UFP en la tercera de estas fases, apunta a que la disminución del tamaño se deba a un cambio de masas de aire, u otros procesos que no solo disminuyen el tamaño, sino que incrementan la concentración.
- h. Los episodios de nucleación parecen coincidir con los inicios del incremento de las concentraciones de O_3 (ambos activados foto químicamente), mientras que en los periodos de máximo O_3 parecen coincidir con los periodos de crecimiento de las partículas nucleadas, ya que la oxidación de COVs (ozonólisis) y gases inorgánicos también se acelera con la fotoquímica y con la presencia de O_3 y radicales OH, entre otros.
- i. Los perfiles verticales para el día 14/07/2014 fueron los más completos de la campaña debido a condiciones meteorológicas favorables para ellos.
- j. Se ha podido constatar que en todos los días de medidas entre las 08:00 y 11:00 h UTC se produce un crecimiento rápido y marcado de la capa de mezcla (PBL), tal y como se deduce del perfil vertical de UFP (N_3). Así esa primera hora, el límite superior de la PBL está sobre los 300 y 900 m s.s., los días 14 y 13/07/2016, respectivamente. Sobre las 11:00 h UTC el techo de la PBL se situaba a los 750 m s.s. el día 14/07/2016 y por encima de los 1200 m s.s. el 12/07/2016 (Figura 6.16).
- k. En estas primeras etapas del día, se observan perfiles verticales de O_3 caracterizados por una sucesión de estratos de diferentes concentraciones, pero con una clara tendencia a incrementar hacia los niveles superiores, desde las 35-50 ppb en superficie, a 60-85 ppb a 1200 m s.s. (Figura 6.16) La discontinuidad que podría suponer el techo de la PBL que queda reflejada en los perfiles de UFP, temperatura y humedad, no se identifica como tal en el perfil vertical de O_3 (Figura 6.16)
- l. A medida que avanza el día el perfil de concentraciones de UFP y de O_3 se va homogeneizando en los 1200 m s.s., evidenciándose un crecimiento de las concentraciones de O_3 hasta el perfil de las 16:00-17:00 h UTC (Figura 6.16), tanto en altura como en superficie, pero más marcadamente en la superficie (por ejemplo +43 ppb entre 08:05 y 15:55 h UTC en superficie del día 14/07/2016, frente a +10 ppb a 1200 m s.s.).
- m. Ello es prueba de que el incremento y homogeneización de estos perfiles se debe en gran parte a (i) la fumigación desde estratos altos con altos niveles de O_3 , (ii) la generación fotoquímica de O_3 a partir de precursores (con concentraciones superiores en superficie), y (iii) al transporte de O_3 y precursores a través del penacho urbano de Madrid. Estos estratos en altura han sido inyectados en altura el (o los) día(s) anteriores por re-circulaciones complejas de masas de aire ampliamente descritas por Millán et al. (1997, 2000, 2002); EC (2002 y 2004); Gangoiti (2001), Mantilla et al. (1997), Castells et al. (2008a y b) y Millán (2014) para el Mediterráneo Occidental, por McKendry et al. (2000) para otras partes del

mundo; y por Plaza et al (1997), y Dieguez et al. (2007 y 2014) para la zona de Madrid.

- n. Según estos últimos autores en el caso de Madrid la disposición de la Sierra de Guadarrama provoca que el calentamiento de su ladera sur a lo largo del día vaya forzando la dirección del viento de manera que este describe un arco que barre las zonas al norte en sentido horario desde el oeste hasta en sureste. Dieguez et al. (2014) y los resultados de la variación espacial y temporal de secciones anteriores del presente informe también muestran que las concentraciones máximas de O_3 se producen en un punto intermedio del recorrido (El Pardo, Colmenar V.), determinado por la velocidad del viento, por la composición inicial de la pluma urbana y por la intensidad de la radiación incidente que dirige la actividad fotoquímica y por tanto el tránsito en el régimen químico de la masa aérea cargada de precursores desde condiciones COV-limitadas a condiciones NO_x -limitadas en su recorrido desde el área metropolitana hasta zonas a varias decenas de kilómetros. Además de ello, nuestros resultados y los de Plaza et al. (1997), muestran que la fumigación desde capas altas contribuye también a ello, ya que las concentraciones son más elevadas arriba y posteriormente se homogeneizan en la PBL.
- o. El giro descrito del penacho urbano desde el W (Majadahonda-San Martín de V.) a primera hora hacia el NW, N y NE, y a veces al E y SE, seguido del derrame nocturno hacia el SW, parece ser el causante de las superaciones del umbral de información de O_3 , ya que los mapas de superaciones siguen esta distribución espacial y temporal. Estos impactos del penacho, se producen en periodos en los que el O_3 es ya alto por las fumigaciones desde estratos altos y por la generación fotoquímica local.
- p. A partir de las 16:00-17:00 h UTC se detecta una reducción de los niveles de O_3 en todo el 1.2 km inferior de la PBL (máxima altura alcanzada por las sondas cautivas). Esta disminución vuelve a ser más marcada para los niveles inferiores (por ejemplo -50 ppb en superficie entre las 15:55 y 17:45 h UTC del 14/07/2016, y casi sin diferencias para el mismo periodo a 1200 m s.s.). Ello se debe posiblemente a la menor intensidad de las corrientes convectivas que producen la fumigación, a un mayor consumo y deposición del O_3 en superficie, y a la menor generación fotoquímica tras el paso de las horas de mayor radiación. Así pues, este proceso vuelve a demostrar la relevancia de estos estratos de reserva inyectados en altura y la fumigación desde éstos a la superficie, en las horas de máxima radiación solar (y por tanto convección).
- q. Tanto en el periodo de crecimiento de niveles de O_3 hasta unas horas posteriores al mediodía, como en el de descenso de la tarde, cuando se evidencia una homogeneización de los perfiles de O_3 , se detecta muy claramente un descenso desde 100 a 0 m s.s., debido a la titración y deposición de O_3 en superficie.
- r. Los estratos de reserva en altura se evidencian claramente por el ozono-sondeo de AEMET realizado en Barajas (a 26.6 km al este de nuestros sondeos cautivos) sobre las 11:00 h UTC, y para el día 13/07/2016, con niveles en superficie de 40 ppb de O_3 , evidencia un claro incremento hasta los 5000 m s.s. con capas en altura de 80 ppb (a 3000 m) y 90 ppb (4200 m).
- s. Trabajos realizados en la zona en 1993 (Plaza et al., 1997) mostraban resultados diferentes, ya que las concentraciones superiores se registraban a las 12:00 h UTC a pocos metros sobre la superficie para los primeros 2000 m s.s., y por ello los

autores atribuyeron el origen principal del O_3 a la pluma de Madrid, más que a fumigaciones desde capas altas. Sin embargo hay que remarcar que en el mismo trabajo se aportaban resultados de sondas libres en donde a primera hora de la mañana del 15 de Julio de 1994, se detectan estratos potentes en altura (4000 y 1800 m s.s.) con muy elevadas concentraciones de O_3 , que con el desarrollo de corrientes convectivas hacia medio día pueden dar lugar a fumigaciones en superficie.

- t. La comparación de los niveles de O_3 registrados en superficie por la red de estaciones de la CAM y del Ayuntamiento de Madrid entre 29/06/2017 y 31/07/2016, con los ozono-sondeos de AEMET para los días 29/06/2016, 06, 13 y 27/07/2016, y los datos obtenidos con las medidas de los globos cautivos para 11-14/07/2016 nos permiten definir 2 tipos de episodios de ozono en la cuenca de Madrid:
 - t.1. TIPO 1, que se producen en condiciones atmosféricas advectivas con ozono-sondeos caracterizados por aportes probablemente externos y elevados niveles en estratos altos de reserva y fumigaciones de éstos sobre la superficie (caso de los episodios del 6 y 11-14/07/2016, estos últimos, días en los que se realizaron las medidas con globos cautivos).
 - t.2. TIPO 2, producidos en episodios de estancamiento y acumulación regional, con niveles de O_3 más altos en toda la columna, que en los que además de la fumigación hay una clara formación de O_3 en la capa de mezcla y una posible influencia del penacho urbano de Madrid tal como muestran los ozono-sondeos de los días 29/06/2016 y 27/07/2016 o bien las medidas con globos cautivos realizados por Plaza et al (1997) en 1993, en todos los casos con niveles más altos en las capas bajas atmosféricas que en las altas.
- u. Los resultados muestran 4 episodios de nucleación en superficie repartidos en 3 días que se registran sincrónicamente también en el resto de las estaciones (CSIC, CIEMAT-Madrid e ISCIII-Majadahonda, separadas hasta 17 km) y por tanto son regionales. Tras la nucleación se produce una fase de crecimiento (entre 3 y 5 nm/h, hasta alcanzar una moda de 60-70 nm) en superficie o bien dentro de la PBL. Al salir de la misma no solamente desaparece la nucleación, sino que disminuyen drásticamente las UFP, que además muestran un tamaño medio de partícula de unos 60-70 nm. Se distingue gran parte de los días una moda de 70-100 nm que representa el fondo regional de la zona y que en ocasiones se evidencia simultáneamente con la moda de nucleación y/o la de crecimiento de las partículas nucleadas, dando distribuciones bimodales.
- v. Las características de las UFP en cuanto a niveles y granulometría son muy homogéneas en toda la capa límite, especialmente en las horas de máxima convección, al igual que los son los niveles de O_3 en ese periodo.
- w. Los procesos de nucleación son coincidentes en tiempo y evolución en las 4 estaciones, sitas en una zona de 17 km de diámetro. Con lo cual podemos hablar de nucleación regional. El que solamente se detecten partículas de hasta 10-15 nm con los SMPS miniaturizados en el campo de atletismo de Majadahonda, se deba posiblemente a limitaciones en las condiciones de medida con estos instrumentos tan sensibles. Los episodios de nucleación, excepto el episodio de las 13:20 h UTC del día 12/07/2016, parecen coincidir con los inicios del incremento de las

concentraciones de O_3 , mientras que en los periodos de máximo O_3 parecen coincidir con los periodos de crecimiento de las partículas nucleadas. Si no se detectaran simultáneamente en un área tan grande podrían deberse a la influencia del penacho urbano de Madrid, pero éste probablemente se caracterice por UFP de 30-40 nm, y no tanto de 80 nm (UFP de fondo regional) o <20 nm (nucleación).

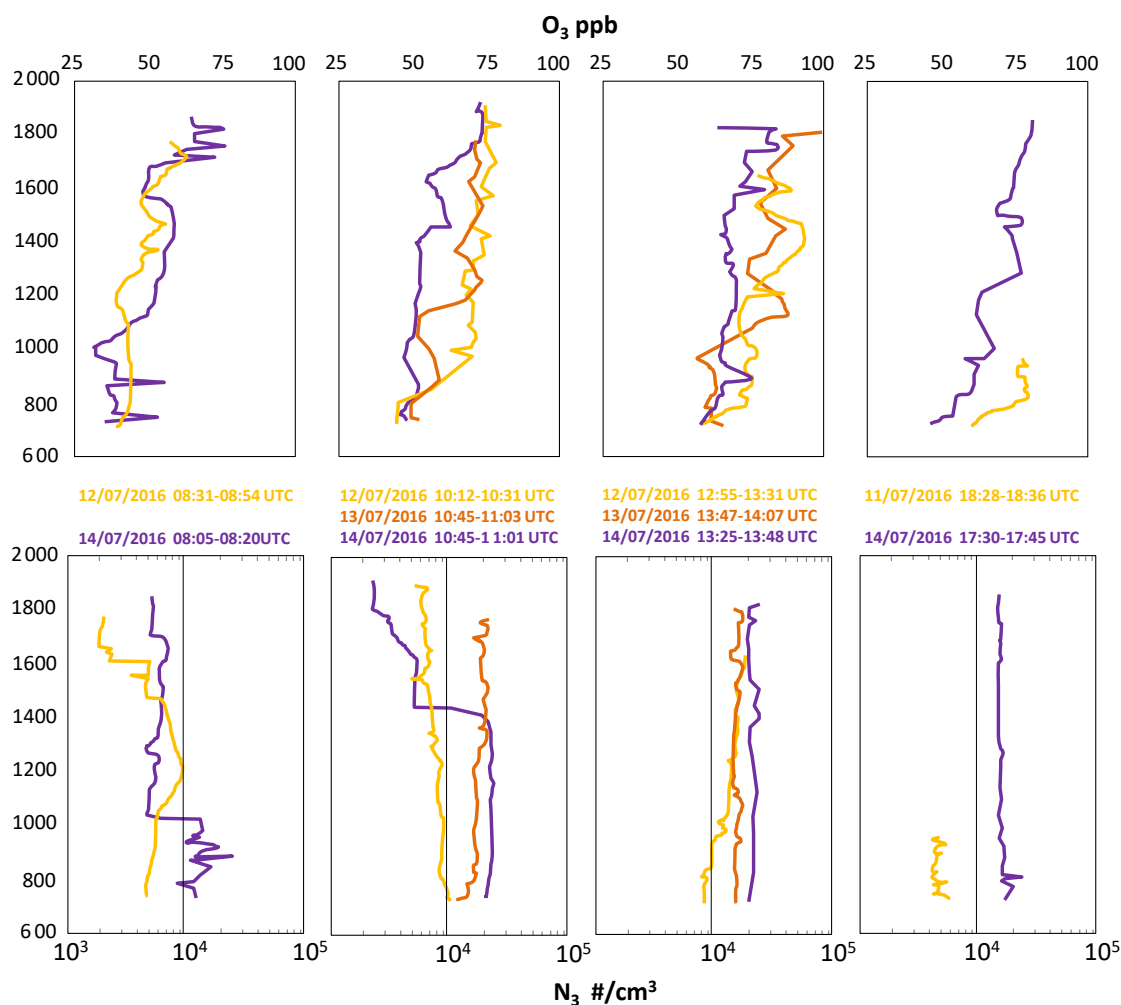


Figura 6.16. Perfiles de O_3 y UFP (N_3) para los días de medida agrupadas por tramos horarios desde la mañana a la tarde.

- x. Es interesante ver como en superficie los niveles de O_3 incrementan progresivamente del 11 al 14/07/2016 (Figura 6.4), mientras que los niveles máximos de los perfiles de 0 a 1200 m s.s. van decreciendo para el mismo periodo (Figura 6.16). Sobre todo, el 14/07/2016 disminuye respecto a 12-13/07/2016. Igualmente, interesante es que los niveles de UFP en superficie se incrementan, al igual que para O_3 , en este periodo (Figura 6.6), y en este caso los niveles de los perfiles entre 0 y 1200 m s.s. también lo hacen (Figura 6.16), con marcadamente mayores niveles de UFP en todos los perfiles el 14/07/2016 respecto al 12/07/2016, siendo el 13/07/2016 intermedio. Así para las UFP coinciden tendencias temporales de superficie y perfiles verticales y dicha tendencia es inversa a la del perfil vertical de O_3 . Como muestra la Figura 6.16 el 12/07/2016 a las 08:05 y 10:12 h UTC el techo de la PBL (marcado por la reducción radical de los niveles de UFP) se sitúa en los 900 y >1200 m s.s., respectivamente;

mientras que en horas próximas a las citadas (08:05 y 10:45 h UTC) del 14/07/2016 el techo de esta PBL se sitúa a 300 y 700 m s.s., y solo a partir del mediodía supera los 1200 m s.s. Esta tendencia de convección decreciente entre 12 y 14/07/2016 es compatible con el descenso progresivo de 4°C entre las temperaturas máximas en superficie a lo largo del periodo. Un menor crecimiento de la PBL, en un escenario de emisiones diarias similares y procesos de nucleación repetidos en cada día, pudo haber sido la causa del registro progresivo de concentraciones superiores de UFP en la sección inferior de la atmósfera de Majadahonda entre el 12 y 14/07/2016. Por el contrario, una mayor convección el día 12/07/2016 diluye las UFP, pero a su vez incrementa la intensidad de la fumigación de O₃ desde capas altas, y por ello la tendencia de las concentraciones absolutas de los perfiles verticales de O₃ y UFP serían inversas. Una alternativa o causa añadida para el incremento de las UFP el 14/07/2016 en superficie puede ser la mayor intensidad y/o duración de los episodios de nucleación registrados claramente en la mañana de dicho día (Figura 6.5). La menor potencia de la PBL del día 14/07/2016 se evidencia en los cálculos realizados con las herramientas de la web de la NOAA para tal fin (Figura 6.17).

- y. En cuanto al O₃, el incremento progresivo del 11 al 14/07/2016 coincide con un cambio de dirección de vientos con altas concentraciones de este contaminante, en los dos primeros días dominan las concentraciones elevadas con altas velocidades desde el W y SW, probablemente derivadas de la recirculación de la pluma de Madrid, que ha sido transportada hacia el SW durante la noche y madrugada, además de la posible fumigación desde capas altas. Sin embargo, el día 14/07/2016 se evidencia elevados niveles durante episodios de calma y secundariamente con transporte desde el NE. Es en el último día donde se alcanzan niveles de O₃ más altos. Esta reducción de la ventilación de la cuenca y la generación local de O₃, además del transporte desde Madrid, y la fumigación desde capas en altura las que probablemente causaron las mayores concentraciones en la cuenca.
- z. Como muestra la Figura 6.18 los días 11 y 12/07/2016 se caracterizan por presentar dos máximos de concentración de O₃, el primero entre las 11:00 y 14:00 h UTC en 11/07/2016 y entre las 12:00 y 13:00 h UTC del 12/07/2016, un mínimo sobre las 16:00 y 14:00 h UTC, respectivamente, y un segundo máximo con pico a las 20:00 y 16:00 h UTC, respectivamente. Los días 13 y 14/07/2016 presentan la típica distribución unimodal con el típico máximo de las 15-16:00 h UTC, pero que en estos dos días alcanza valores de concentración horarios de O₃ más elevados que los dos primeros. Esta diferente distribución horaria hace que las medias diarias y las 8-horarias sean mayores los dos primeros días, mientras que las horarias lo son los dos últimos. Además, como muestra la Figura 6.18, de forma muy interesante se observa como los niveles de los 2 máximos diarios del 11-12/07/2016 son menos marcados en Majadahonda y van creciendo hacia el E y NE (El Pardo, Alcobendas, Algete y El Atazar), mientras que el 13-14/07/2016 es Majadahonda la estación con valores superiores, seguida por las estaciones de la cuenca de Madrid (El Pardo, Alcobendas, Algete Fuenlabrada) e inferior en El Atazar, pero elevado también hacia el SW (S. Pablo de los M.), mostrando un gradiente a incrementar en la cuenca hacia W y SW. Ello se debe probablemente a que en esta fase posterior de la campaña, el O₃ es local/regional en su gran parte con una mayor producción y transporte vertical y horizontal del E y NE al W y SW; mientras que en la primera fase se transporta un alto fondo (externo??) de O₃ desde el W a la cuenca (probablemente desde el W de

la península Ibérica), afectando a Majadahonda, y sobre este fondo se añade el regional/local a medida que se transporta la masa de aire hacia el E y NE.

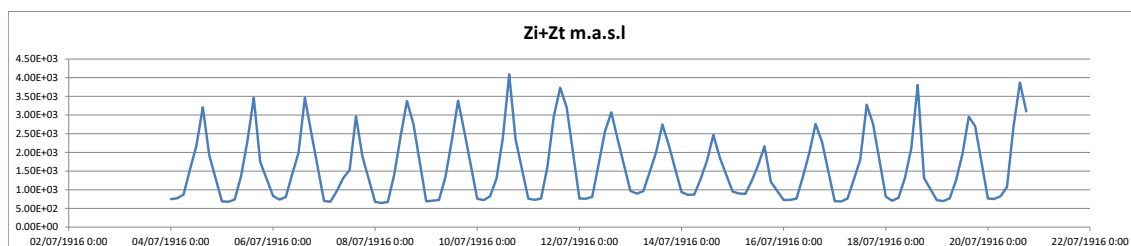


Figura 6.17. Altura de la PBL según cálculos realizados con la herramienta NOAA Air Resources laboratory.

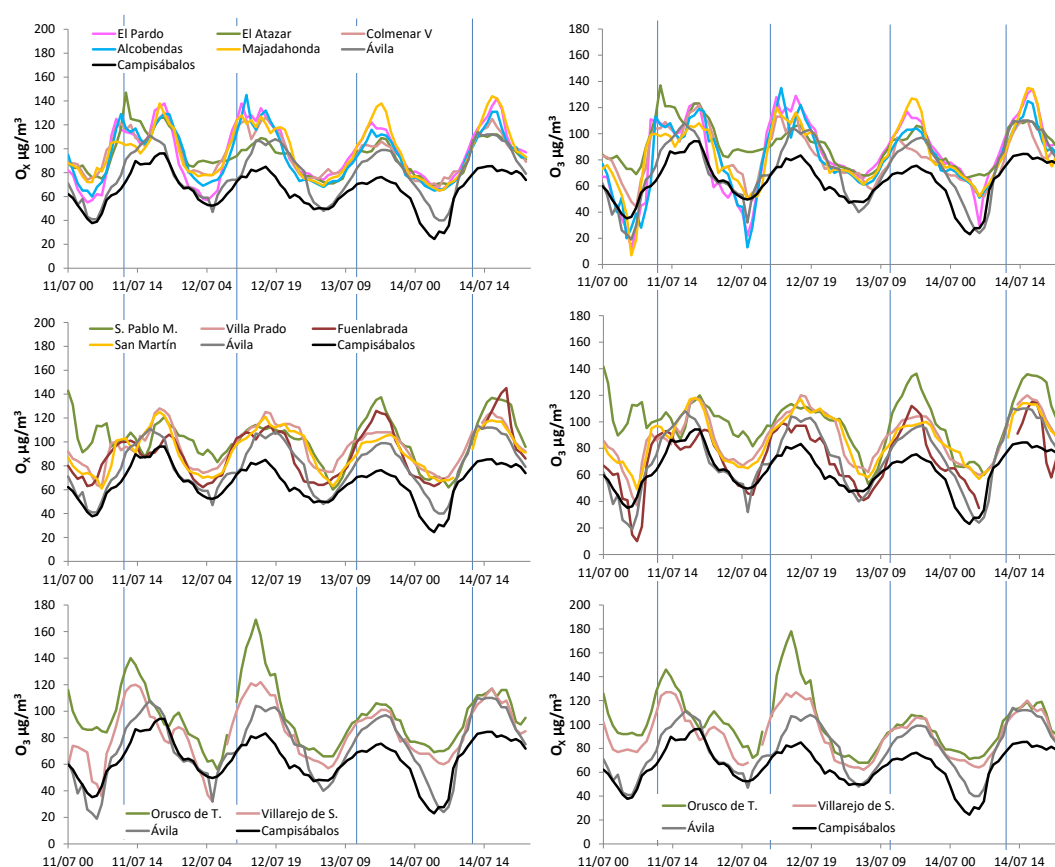


Figura 6.18. Concentraciones horarias de O_3 y O_x en estaciones seleccionadas de las tres zonas de O_3 diferenciadas en secciones anteriores: cinturón W-centro-E y NE (superior), SW (medio) y SE (inferior), utilizando en todos los casos las estaciones de referencia de Campisábalos y Ávila 2.

7. Conclusiones y recomendaciones

- a) Las estaciones de Campisábalos y Ávila2 pueden ser utilizadas como estaciones de referencia para evaluar la contribución local/regional de O_x . Aunque puedan estar afectados también por el O_3 regional, el impacto diario de este no es tan marcado como en otras zonas. Se demuestra que utilizando estas dos estaciones (como referencia), así como El Pardo, Majadahonda, San Martín de V., Orusco de T. y Alcobendas, y calculando el O_x , se pueden detectar los episodios de O_3 generados en la cuenca, de los causados por causas regionales de mayor escala.
- b) Se distinguen las siguientes zonas en base al mayor o menor impacto en la formación de O_x (mayoritariamente O_3) en julio 2016:

c.1. ESTACIONES DE REFERENCIA: Estaciones con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes: **Campisábalos y Ávila.**

c.2. CINTURON CENTRO y NE: Estaciones con niveles muy elevados de ambos contaminantes sitas en un cinturón el cinturón W, NW, N y NE limítrofe a Madrid, y la mitad N de su término municipal. Desde Galapagar-Villanueva del P.-Colmenarejo-Villanueva de la Cañada (zona desprovista de estación de vigilancia de calidad del aire), Boadilla del Monte-Las Rozas-Majadahonda- Pozuelo de A.-Alarcón-Móstoles, así como Colmenar V.-Alcobendas-Algete, y la mitad N del término de la Villa de Madrid, en donde se detecta una gran contribución de O_x local/regional, que en determinados días puede alcanzar 50-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x en las horas de mayor producción de O_3 , fumigación de estratos en altura sobre la superficie y posibles aportes del penacho urbano de Madrid. Así como se incluye un cinturón periférico más amplio hacia el NE (alcanzando El Atazar, pero no Campisábalos), donde esta contribución sería del orden de 25-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x . Estaciones representativas: **Majadahonda, El Pardo, Alcobendas, Algete, El Atazar y Colmenar V.**

c.3. SECTOR SW: Estaciones con niveles elevados sitas al SW de la CAM y fuera de ella en la misma dirección. En un cinturón periférico más amplio hacia el SW (alcanzando S. Pablo de los M.) que, hacia el W, N, E, SE y S, donde esta contribución sería del orden de 25-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ O_x . Estaciones representativas: **San Martín de V., Villar del Prado y S. Pablo de los M.** En ellas se registran niveles de O_x 25-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ superiores a las dos estaciones de referencia.

c.4. SECTOR SE: Estaciones con niveles elevados sitas al SE de la CAM. Estaciones representativas: **Orusco de T. y Villarejo de S.** En ellas se registran niveles de O_x 25-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ superiores a las dos estaciones de referencia.

- d) En julio de 2016 se evidencian claramente 3 ciclos de acumulación de O_3 y O_x que duran entre 6 y 12 días, con periodos de máximos de entre 5 y 8 días, y de mínimos de entre 1 y 4 días. Se trata de periodos más cortos advectivos, con relativamente bajos niveles de ambos contaminantes, y periodos caracterizados por circulaciones regionales con acumulación progresiva de los contaminantes. Se han evidenciado ciclos similares para julio de 2014 y 2015. Entender la

meteorología de los episodios de acumulación y predecirla, es pues básico para poder aplicar potenciales medidas de reducción de precursores.

- e) El mes julio de 2016 se puede considerar representativo en términos de variaciones espaciales de la media mensual de O_3 y O_x con respecto a 2008-2016, con la excepción del O_x en el sector SW (San Martín-Villar del Prado) donde se presentan niveles algo más altos en 2016 que en promedio 2008-2016.
- f) Por el contrario, se evidencia una gran variabilidad interanual del número y localización geográfica de las superaciones de este umbral entre los meses de julio 2003 y los nueve años del periodo 2008-2016. En general se observa un solapamiento solamente parcial entre las zonas con valores medio de O_3 y O_x más altos y las de máximas superaciones del umbral de información. Zonas coincidentes serían: la mitad norte del término municipal de Madrid y el NE de la Comunidad de Madrid. Sin embargo, sectores como el SW, S, SE y el cinturón W-N no presentan un registro equivalentemente elevado de superaciones del valor de información teniendo niveles promedio altos. También se detecta un efecto de la canalización del corredor del Henares donde hay un alto número de superaciones, pero con niveles medios de O_3 y O_x en julio.
- g) Se evidencia un posible efecto ‘fin de semana’ caracterizado por niveles de O_x homogéneos en la cuenca, mientras que en los días de la semana se produce un crecimiento muy marcado de O_x en los cinturones anteriormente citados y en la mitad norte del término de Madrid, lo cual apunta a una mayor generación de O_x local/regional; y por tanto a la posibilidad de que haya una respuesta muy positiva en el caso de reducir las emisiones de precursores (NO_x sobre todo). Este efecto ‘fin de semana’ se ha detectado en otras zonas de España.
- h) Se han identificado 4 procesos que contribuyen al incremento de los niveles de O_3 en la cuenca de Madrid, a saber: i) formación fotoquímica local-regional; ii) aportes externos desde regiones sitas fuera de la cuenca; iii) fumigación, desde estratos de reserva en altura con origen diverso (externo o regional recirculado), favorecida por el crecimiento de la capa de mezcla que causa el transporte descendente de parte de la masa de aire de dichos estratos, y iv) aportes de O_3 y precursores del penacho urbano de Madrid.
- i) La campaña ha mostrado dos tipos de episodios de O_3 , a saber:
 - TIPO 1, que se producen en condiciones atmosféricas advectivas con ozono-sondeos caracterizados por aportes probablemente externos y elevados niveles en estratos altos de reserva y fumigaciones de éstos sobre la superficie (caso de los episodios del 6 y 11-14/07/2016, estos últimos, días en los que se realizaron las medidas con globos cautivos); y**
 - TIPO 2, producidos en episodios de estancamiento y acumulación regional, con niveles de O_3 más altos en toda la columna, que en los que además de la fumigación hay una clara formación de O_3 en la capa de mezcla y una posible influencia del penacho urbano de Madrid tal como muestran los ozono-sondeos de los días 29/06/2016 y 27/07/2016 o bien las medidas con globos cautivos realizados por Plaza et al (1997) en 1993, en todos los casos con niveles más altos en las capas bajas atmosféricas que en las altas.**
- j) Los perfiles verticales demuestran la gran importancia de las fumigaciones de estratos con altos niveles de O_3 en altura probablemente inyectados en alturas

a través de las sierras el (los) día(s) anterior(es), aunque el transporte horizontal de la pluma de Madrid tiene también gran relevancia en los episodios (especialmente en las superaciones del umbral horario de información).

- k) Es evidente que el modelo simple de un penacho urbano (proceso iv) anteriormente expuesto) que gira según las agujas del reloj desde el W al N y finalmente al NE no es suficiente para explicar la distribución temporal y espacial descrita en la campaña, y que es necesario tener en cuenta los procesos i), ii) y iii) sobre los cuales se suman las contribuciones del penacho urbano. Así pues, este giro puede explicar en parte la variación horaria de los máximos más recientes en Majadahonda, seguidos por El Retiro, Colmenar V., y Alcobendas, pero ello no implica necesariamente que en cuanto al porcentaje de contribución al nivel máximo, el de la contribución del penacho sea la superior, ya que la suma de los otros tres procesos probablemente sumen una contribución mucho mayor.
- l) Es muy importante realizar análisis meteorológicos por parte de grupos especializados para definir que escenarios dictan que se registre un episodio de TIPO 1 o de TIPO 2. Para ello se debe encargar estudios meteorológicos de los días con ozono-sondeos de AEMET de series temporales de los últimos años que permitan clasificar los episodios de los dos tipos.
- m) Se aconseja realizar estudios de los escenarios meteorológicos de episodio muy altos NO_2 y BC, y muy bajo O_3 ; no solamente por el hecho de incrementar tanto los niveles de NO_2 , sino porque al día siguiente constituyen reservas muy importantes de precursores que pueden dar lugar a episodios de O_3 .
- n) Así mismo recomendamos encargar estudios meteorológicos que expliquen los altos niveles de O_x y O_3 en el cinturón Majadahonda-El Retiro-Colmenar V.-Alcobendas (W-N-NE-E de Madrid) teniendo en cuenta los procesos i) a iv) anteriormente expuestos.
- o) Desde 2013 se evidencia un cambio drástico en la ciudad de Madrid con respecto al incremento marcado en el registro de superaciones del umbral de información, el cual se producía muy excepcionalmente en 2006-2013.
 - o.1. Existe una clara disminución de niveles de NO, NO_2 y NO_x desde 2006 a 2013, así como un incremento desde 2013 a 2016, probablemente como resultado de las mayores emisiones del tráfico rodado debido a la reactivación económica.
 - o.2. Se produce claramente un incremento de los niveles medios y máximos O_3 de 2006 a 2013, probablemente debido a la disminución de los niveles de NO que consumen el O_3 por titración (tal como parece apuntar que al evaluar las tendencias de O_x , este incremento no es evidente). Sin embargo, si consideramos el periodo 2013 a 2016 los niveles máximos y medios de O_3 parecen disminuir o mantenerse constantes, probablemente como resultado del incremento de NO, en los casos con tendencias decrecientes de O_3 .
 - o.3. No parece haber un descenso preferencial de NO respecto a NO_2 , que pudiera dar lugar a una menor titración (consumo) de O_3 en el periodo 2013-2016 respecto al 2006-2013. No se registran tendencias marcadas y consistentes en las ratios NO/NO_x en estos dos periodos. Es por ello que concluimos que las ratios NO/NO_x o la disminución de NO (que a su vez

disminuiría el consumo de O_3 por titración, y podría dar lugar a episodios más altos de O_3) en el periodo final (2013-2016) no parecen apuntar ser las causas del incremento de las superaciones del umbral de información de O_3 .

- o.4. Por el contrario, estas superaciones parecen muy relacionadas con las temperaturas máximas y medias del mes de julio de cada año, y anti-correlacionadas con la velocidad del viento. Es decir, años como 2010, 2013 y 2015, con altas temperaturas y frecuentes episodios de acumulación regional (episodios de TIPO 2 anteriormente descritos) en el mes de julio causan el desarrollo de episodios agudos de O_3 , con muy frecuentes superaciones del umbral de información horario. Así pues, el aumento de la frecuencia de registro de las citadas superaciones observado para 2013-2016 con respecto a 2006-2013 se debe probablemente a causas meteorológicas, regidas por una mayor frecuencia de olas de calor y de episodios meteorológicos de acumulación regional de contaminantes en la cuenca (ambos relacionados).
- p) Es necesaria una mayor información de las concentraciones de precursores (COVs, todos los aconsejados por el RD102/2011 como precursores de O_3 , especialmente con medidas en diferentes zonas), así como de la modelización de los radicales oxidantes en la atmósfera de Madrid para estudiar si la generación de episodios TIPO 1 o TIPO 2 depende también, no solo de la meteorología, sino de propiedades fotoquímicas de la atmósfera.
 - q) Una vez identificados los escenarios meteorológicos que producen los ciclos de acumulación y los episodios de TIPO1 y 2, se podría intentar realizar predicciones de los mismos por parte de grupos expertos en este tipo de meteorología, para intentar aplicar medidas de reducción de emisiones (el mismo día para los de TIPO 2, y días anteriores para los de TIPO 1 causados por estratos de reserva de recirculaciones verticales de masas de aire de la cuenca de Madrid).
 - r) Una vez bien definida la meteorología compleja que gobierna los dos tipos de episodios se debería de aplicar estudios de contribución de fuentes a dos niveles, a saber: i) uno a mayor escala para diferenciar entre aportes locales/regionales de la cuenca, de aquellos externos a la cuenca; y ii) otro a escala regional/local para atribuir contribuciones a los diferentes sectores (tráfico rodado, industria, generación eléctrica, domésticas y residenciales, tráfico marítimo,).
 - s) Una vez demostrado que los modelos reproducen adecuadamente, tanto los escenarios meteorológicos regionales identificados, como la variabilidad espacio-temporal de O_3 , se deberían de aplicar estudios de sensibilidad del O_3 a los posibles escenarios de reducción de NO_x y COVs. Ello debería hacerse mediante modelos, pero también mediante el estudio de la diferente respuesta de O_3 a los fines de semana (con emisiones de precursores reducidas respecto a la semana laboral) o bien antes y después del inicio y final del periodo vacacional, para periodos de meses estivales en donde estos cambios de fecha se produzcan sin variar el escenario meteorológico.
 - t) Se identifica una situación muy diferente a la del Mediterráneo, en donde la brisa se canaliza por valles perpendiculares a la costa, y por ello la circulación local/regional está mucho mejor definida. El problema dentro de su complejidad es más sencillo que en el centro de la meseta.

- u) Se han evidenciado frecuentes e intensos episodios de nucleación de UFP que afectan a toda la cuenca de Madrid simultáneamente, y en 04-27/07/2016 son la causa de los episodios de niveles más altos de UFP.
- v) En especial se destaca el origen regional de los episodios de nucleación de UFP (ya que se detectan simultáneamente en las 4 estaciones), y su importancia en cuanto a contribución de número de partículas a la media diaria, siendo la contribución del tráfico reducida respecto a la formación de UFP por nucleación en un número importante de los días de la campaña. Ello tiene mucha importancia a la hora de la posible inclusión de nuevos parámetros de calidad del aire en la revisión de la directiva de calidad del aire de la CE, ya que de seleccionarse UFP, las fuentes que contribuyen a incrementarlas son muy diferentes en el sur de Europa respecto al norte y centro del continente, en donde su variabilidad en zonas urbanas viene muy ligada a las variaciones del tráfico rodado, y no tanto a la nucleación fotoquímica. Tanto en nuestro ambiente urbano como en el del norte y centro de Europa, el BC refleja de manera más homogénea y con pocas interferencias la influencia de fuentes como el tráfico rodado o la quema de biomasa.
- w) Así pues, los resultados obtenidos durante la campaña indican que los escenarios regionales favorecen la acumulación de contaminantes, y sería en ellos recomendable establecer medidas adicionales para reducir emisiones durante los períodos en los que se desarrollen estas condiciones atmosféricas. Las emisiones de tráfico están relacionadas con unos niveles altos de NO_x y BC en el fondo urbano, y adicionalmente la formación de NO₂ secundario en zonas suburbanas. La reducción de las emisiones de tráfico ayudaría también a reducir los niveles de concentración de UFP que son emitidas directamente por los tubos de escape de los vehículos. Sin embargo como hemos dicho existe otro proceso de formación de partículas secundarias, la nucleación fotoquímica, que ocurre en la atmósfera a partir de gases precursores cuando la radiación solar es más intensa.

8. Conclusiones y recomendaciones relacionadas con la gestión de la calidad del aire

a) Se distinguen las siguientes zonas en base al mayor o menor impacto en la formación de O_x (mayoritariamente O_3) en julio 2016:

ESTACIONES DE REFERENCIA con *relativamente bajos niveles de ambos contaminantes*:
Campisábalos y Ávila: Media diaria julio 2016: $80 \mu g O_x/m^3$

CINTURON CENTRO y NE *con niveles muy elevados* de ambos contaminantes sitas en un cinturón el cinturón W, NW, N y NE limítrofe a Madrid, y la mitad N de su término municipal. **Se detecta una gran contribución de O_x local/regional, que en determinados días puede alcanzar $+50-100 \mu g/m^3 O_x$ en el máximo diario (El Atazar, del orden de $25-50 \mu g/m^3$), y $+35 \mu g/m^3 O_x$ en la media diaria, superiores a las estaciones de referencia.**

SECTOR SW *con niveles elevados* sitas al SW de la CAM y fuera de ella en la misma dirección. **Se registran niveles de $O_x +25-50 \mu g/m^3$ superiores en, la máxima horaria diaria, a las dos estaciones de referencia.**

SECTOR SE *con niveles elevados* sitas al SE de la CAM. **Se registran niveles de $O_x 25-50 \mu g/m^3$ superiores, la máxima horaria diaria, a las dos estaciones de referencia.**

b) Se desarrollan claramente **episodios de acumulación de O_3 y O_x** que duran entre 6 y 12 días, con periodos de máximos de entre 5 y 8 días, delimitados por **periodos de advección**, con mínimos de entre 1 y 4 días.

c) Se identifican 4 procesos que contribuyen al incremento de los niveles de O_3 en la cuenca de Madrid, a saber:

- i) formación fotoquímica local-regional;
- ii) aportes externos desde regiones sitas fuera de la cuenca;
- iii) fumigación, desde estratos de reserva en altura con origen diverso (externo o regional recirculado), favorecida por el crecimiento de la capa de mezcla;
- iv) aportes de O_3 y precursores del penacho urbano de Madrid.

d) Los periodos de acumulación se caracterizan por perfiles de O_3 con altos niveles en niveles bajos y medios y vienen dados por:

- i) altura de la inversión térmica a mediodía por lo general no excede 1500 m s.n.m.,
- ii) velocidades del viento en superficie por lo general bajas $<3m/s$, con flujos de viento NE,
- iii) desarrollo de brisas de ladera en la cara S de la Sierra de Guadarrama que provocan vientos S, SW o SE.
- iv) la conjunción de i) a iii), con el efecto barrera de la Sierra de Guadarrama (>2400 m s.n.m., superior a la altura de la inversión en estos episodios (aprox 1500 m.s.n.m) en los que se atrapan y recirculan masas de aire con O_3 regional) causan recirculaciones verticales de masas de aire enriquecidas en

O₃ que se sitúan en altura y fumigan la superficie al ser afectadas por el crecimiento de la capa de mezcla.

e) En los periodos advectivos fumigan las capas en altura (de origen diverso, regional o externo) y se caracterizan por perfiles de O₃ que incrementan gradualmente con la altura.

f) Recomendamos realizar:

- i) Análisis meteorológicos por parte de grupos especializados para caracterizar estadísticamente la relación de los citados parámetros definidos en d) para los periodos de acumulación de años anteriores
- ii) Estudios meteorológicos de los días con ozono-sondeos de AEMET de series temporales de los últimos años que permitan clasificar los episodios de los dos tipos.

g) Se necesita mayor información de las concentraciones de COVs precursores (no solo hidrocarburos) EN LA CIUDAD DE MADRID, así como de la modelización de los radicales oxidantes en la atmósfera de Madrid para evaluar si episodios advectivos y de acumulación dependen de propiedades fotoquímicas de la atmósfera. Dado que gran parte del O₃ viene de fumigaciones, no tiene mucho sentido estudiar su relación con los COVs en superficie. Los estudios de COVs en Madrid a horas punta pueden dar información de que NO_x-COVs-O₃ relación seguirán las emisiones.

h). Desde 2013 en la ciudad de Madrid incremento marcado de superaciones del umbral de información, el cual se producía muy excepcionalmente en 2006-2013.

- i) Disminuyen NO, NO₂ y NO_x desde 2006 a 2013, e incrementan 2013 a 2016.
- ii) No se evidencia un descenso preferencial NO/NO₂, que pudiera dar lugar a una menor titración (consumo) de O₃ en 2013-2016 respecto al 2006-2013.
- iii) Clara relación con altas temperaturas y frecuentes episodios de acumulación regional en el mes de julio 2013-2016 con respecto a 2006-2013.
- iv) Es necesario realizar estudios de tendencias con correcciones de los efectos meteorológicos para ver respuesta a cambios en emisiones.

i) **Efecto inverso al ‘fin de semana’ con O_x homogéneos en la cuenca, y en laborales crecimientos marcados de O_x en los cinturones anteriormente citados y en la mitad norte del término de Madrid**, lo cual apunta a una mayor generación de O_x local/regional; y por tanto a la posibilidad de que haya una respuesta muy positiva en el caso de reducir las emisiones de precursores. Aunque se debería de investigar que no se den cambios meteorológicos coincidentes con algunos fines de semana.

j) **Origen y procesos que dan lugar a episodios: En Madrid muy diferentes de las del Mediterráneo**, en donde la brisa se canaliza en valles, y la circulación local/regional está más definida. El problema dentro de su complejidad es más sencillo que en el centro de la meseta. Se recomienda caracterizar las 7 cuencas atmosféricas identificadas por el CEAM y por el último estudio 2000-2015 del CSIC-MAPAMA-CEAM-CUG-UPV(EHU).

k). **Posible estrategia para plan O₃** (ejemplos de Madrid y Barcelona)

- i) Comprobación causa efecto de los escenarios meteorológicos de ciclos de acumulación episodios TIPO ADVECTIVO Y ACUMULATIVO para al menos 2013-2017.
- ii) Si se confirman, realizar predicciones de los mismos por parte de grupos expertos en este tipo de meteorología.
- iii) Si modelos reproducen los escenarios, aplicar estudios de contribución de fuentes a dos niveles, a saber: a) gran escala para aportes locales/regionales y externos a la cuenca; y b) escala regional/local para atribuir contribuciones a los diferentes sectores (tráfico rodado, industria, generación eléctrica, domésticas y residenciales, tráfico marítimo,).
- iv) Si modelos reproducen, tanto los escenarios meteorológicos regionales y variabilidad espacio-temporal de O_3 , análisis de sensibilidad O_3 a posibles escenarios reducción precursores. Complementar con estudio de respuesta de O_3 a en fines de semana (con menores emisiones), y antes/después del inicio y final del periodo vacacional en para periodos con escenarios meteorológicos constantes.

Otros aspectos relevantes en gestión de calidad del aire

- l) Recomendamos estudios de los escenarios meteorológicos de episodio nocturnos muy altos NO_2 y BC, y muy bajo O_3 ; no solo por el incremento de NO_2 , sino porque al día siguiente suponen reservas importantes de precursores que darán lugar a episodios de O_3 .
- m) Frecuentes e intensos episodios de nucleación de UFP tanto en Madrid como en Barcelona que afectan a sus cuencas, y que en ocasiones producen los episodios de niveles más altos de UFP.
- n) Importante a la hora de posible inclusión de nuevos parámetros en revisión de la directiva 2008/50/CE: De seleccionarse UFP, las fuentes que contribuyen a incrementarlas son muy diferentes en el sur de Europa respecto al norte y centro del continente, en donde su variabilidad en zonas urbanas viene muy ligada a las variaciones del tráfico rodado, y no tanto a la nucleación fotoquímica. Tanto en nuestro ambiente urbano como en el del norte y centro de Europa, el BC refleja de manera más homogénea y con pocas interferencias la influencia de fuentes como el tráfico rodado o la quema de biomasa.

9. Referencias

- Carslaw, D. C. and K. Ropkins, (2012) openair --- an R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, 52-61.
- Castell N., Mantilla E., and Millán M.M., 2008a. Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain). Environmental Monitoring and Assessment, 136, 3-11.
- Castell N., Stein A.F., Salvador R., Mantilla E., and Millán M.M., 2008b. The impact of biogenic VOC emissions on photochemical ozone formation during a high ozone pollution episode in the Iberian Peninsula in the 2003 summer season. Advances in Science and Research, 2, 9-15.
- Castell N., Tellez L., and Mantilla E., 2012. Daily, seasonal and monthly variations in ozone levels recorded at the Turia river basin in Valencia (Eastern Spain). Environmental Science and Pollution Research, 19, 3461-3480.
- Dieguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L., 2009. 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. http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/8_A_Informe_final_ozono-ceam_Julio_2009_tcm7-152609.pdf
- Dieguez J.J., Calatayud V., Mantilla E., 2014. CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad. Informe Final. Memoria Técnica Proyecto CONOZE. CONTaminación por OZono en España. 137 pp http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Informe_t%C3%A9cnico_CONOZE%5B1%5D_tcm7-330956.pdf
- Doval M., Castell N., Téllez L., and Mantilla E., 2012. The use of experimental data and their uncertainty for assessing ozone photochemistry in the Eastern Iberian Peninsula. Chemosphere, 89, 796-804.
- EC, 2002. Ozone dynamics in the Mediterranean Basin: A collection of scientific papers resulting from the MECAPIP, RECAPMA and SECAP Projects. Air Pollution Report 78. DG RTD I.2, LX 46 2/82, B-1049 Brussels.
- EC, 2004. European Commission Decision of 19 March 2004 "Concerning guidance for implementation of Directive 2002/3/EC of the European Parliament and the Council relating to ozone in ambient air (2004/279/EC). Official Journal of the European Union L87/50 of 25.3.2004.
- EEA, 2015. Air quality in Europe-2015 report. European Environmental Agency Report, No 5/2015. ISBN 978-92-9213-702-1, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 64 pp.
- EEA, 2016. Air quality in Europe-2016 report. EEA Report, No 28/2016. ISBN 978-92-9213-824-0, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 88 pp..
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., and Mantilla E., 2001. 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.
- Kley D., Geiss H., 1994. Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe. Atmospheric Environment 8, 1, 149-158.

- Lee, H.-K., Hwang, I.-K., Ahn, K.-H., 2014. Development and Evaluation of Hy-CPC. *Particle and Aerosol Research* 10, 93-97.
- Lee, H.-K., Eun, H.-R., Lee, G.-H., Ahn, K.-H., 2015. Development and evaluation of Hy-SMPS, *Particle and Aerosol Research* 11, 57-61.
- Mantilla E., Millán M.M., Sanz M.J., Salvador R., and Carratalá A., 1997. Influence of mesometeorological processes on the evolution of ozone levels registered in the Valencian Community. In: I Technical workshop on ozone pollution in southern Europe. Valencia.
- McKendry I.G., Lundgren J. (2000) Tropospheric layering of ozone in regions of urbanized complex and/or coastal terrain: a review. *Progress in Physical Geography* 24, 3.
- Millán M.M., 2002. Ozone dynamics in the Mediterranean basin. A collection of scientific papers resulting from the MECAPIP, RECAPMA and SECAP Projects. *Air Pollution Research Report 78*. Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo - CEAM. Valencia, España. 287 pp.
- Millán, M.M. 2014. Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe. *J. Hydrol.* 518B: 206-224.
- Millán M.M., Artiñano B., Alonso L., Navazo M., Castro M., 1991. The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the Western Mediterranean area. *Atmospheric Environment* 25A, 5/6, 949-963.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., Artiñano B., 1996a. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment*, 30, 1909-1924.
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Kallos G., 1996b. Regional and long-range transport scenarios for photo-oxidants on the Mediterranean basin in summer. Ninth joint conference on applications of air pollution meteorology. 438-441. American Meteorological Society, Boston.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., 1996c. Mesoscale processes and photo-oxidants cycles on the Spanish Mediterranean coast. Ninth joint conference on applications of air pollution meteorology. 434-437. American Meteorological Society, Boston.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., and Kallos G., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.
- Millán M.M. and Sanz M. J., 1999. Ozone in Mountainous regions and in Southern Europe. In: *Ad hoc Working group on Ozone Directive and Reduction Strategy Development*, (eds.). Ozone Position Paper. 145-150. European Commission, Brussels.
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiti G., and Navazo M., 2000. Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain. *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487-508.
- Millán M.M., Sanz M.J., Salvador R., and Mantilla E., 2002. Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 118, 167-186.
- Minguillón M.C., Brines M., Pérez N., Reche C., Pandolfi M., Fonseca A.S., Amato F., Alastuey A., Lyasota A., Codina B., Lee H.-K., Eun H.-R., Ahn K.-H., Querol X., 2015. New particle formation at ground level and in the vertical column over the Barcelona area. *Atmospheric Research* 164-165, 118-130.

- Minguillón M. C., Pérez N., Marchand N., Bertrand A., Temime-Roussel B., Agrios K., Querol X., 2016. Secondary organic aerosol origin in an urban environment: Influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discussions*, 189, 337–359. Journal Article. <http://doi.org/10.1039/c5fd00182j>
- Navazo M., Durana N., Alonso L., Gómez M.C., García J.A., Ilardia J.L., Gangoiti G., Iza J., 2008. High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. *Environ Monit Assess*, 136, 53–68.
- 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., and Williams M.L., 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973.
- Palacios M., Kirchner F., Martilli A., Clappier A., Martín F., Rodríguez M.E., 2002. Summer ozone episodes in the Greater Madrid area. Analyzing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric Environment*, 36, 5323–5333.
- Plaza J., Pujadas M., Artíñano B., 1997. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47, 766–774.
- Querol X., Alastuey A., Pandolfi M., Reche C., Pérez N., Minguillón M.C., Moreno T., Viana M., Escudero M., Orio A., Pallarés M. and Reina F., 2014, '2001–2012 trends on air quality in Spain', *Science of the Total Environment* 490, 957–969.
- Querol X., Alastuey A., Orio A., Pallares M., Reina F., Dieguez JJ., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M., 2016. On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Science of the Total Environment*, 572, 379–389.
- Salvador R., Millán M.M., and Calbo J., 1999. Horizontal Grid Size Selection and its influence on Mesoscale Model Simulations. *Journal of Applied Meteorology*, 38, 1311–1329.
- Salvador R., Millán M.M., Mantilla E., and Baldasano J.M., 1997. Mesoscale modelling of atmospheric processes over the western Mediterranean area during summer. *International Journal of Environment and Pollution*, 8, 513–528.
- Seco R., Peñuelas J., Filella I., Llusà J., Molowny-Horas R., Schallhart S., Hansel, A., 2011. Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(24), 13161–13179.
- Stein A.F., Mantilla E., and Millán M.M., 2004. Ozone formation downwind an industrial complex in the western Mediterranean. In: 13th World Clean Air and Environmental Protection. August 22–27. London, U.K.
- Stein A.F., Mantilla E., and Millán M.M., 2005. Using measured and modelled indicators to assess ozone-NO_x-VOC sensitivity in a western Mediterranean coastal environment. *Atmospheric Environment*, 39: 7167–7180.

Tabla A.1. Coordenadas y concentraciones de NO₂, O₃ y O_x obtenidas con los dosímetros GRADKO para la primera y segunda campaña (29/06-13/07/2016 y 13-27/07/2016, respectivamente) y la media de las dos.

Name	x y		NO ₂ µg/m ³	NO ₂ µg/m ³	NO ₂ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O _x µg/m ³	O _x µg/m ³	O _x µg/m ³
			1ª campaña	2ª campaña	media	1ª campaña	2ª campaña	media	1ª campaña	2ª campaña	media
M68	-3.10	40.36	4	4	4	81	77	79	85	81	83
M40	-3.29	40.66	6	4	5	77	76	76	82	80	81
M32	-3.31	40.78	5	4	4	81	74	77	86	78	82
M31	-3.38	40.76	7	5	6	84	86	85	90	91	91
M22	-3.40	40.83	7	5	6	91	93	92	98	98	98
M23	-3.25	40.82	4	4	4	79	84	82	83	88	86
M17	-3.35	40.94	3	3	3	85	86	85	88	89	88
M11	-3.25	41.01	3	3	3	89	86	87	92	89	90
M5	-3.23	41.13	3	2	2	84	70	77	86	72	79
M4	-3.31	41.11	3	3	3	88	86	87	91	89	90
M3	-3.42	41.11	3	3	3	98	94	96	101	97	99
M10	-3.44	41.01	3	3	3	93	91	92	95	94	95
M21	-3.48	40.83	5	3	4	82	77	80	87	81	84
M95	-3.68	40.00	7	5	6	82	81	81	89	86	88
M83	-3.60	40.16	14	9	12	92	77	85	106	87	96
M57	-3.26	40.42	5	4	5	88	84	86	93	88	91
M66	-3.32	40.36	7	5	6	95	79	87	102	84	93
M67	-3.25	40.35	5	4	4	83	74	78	87	78	83
M87	-3.10	40.23	5	3	4	98	79	88	102	82	92
M79	-3.32	40.25	7	1	4	84	81	82	91	82	87
M78	-3.45	40.26	8	8	8	88	83	86	96	91	94
M88	-3.06	40.16	5		5	88		88	93		93
M96	-3.78	39.94	12	8	10	75	72	73	87	80	84
M93	-3.15	40.11	11	11	11	89	81	85	100	92	96
M92	-3.24	40.07	7	5	6	84	73	79	91	79	85
M91	-3.38	40.10	5	4	4	87	74	80	92	78	85
M90	-3.45	40.08	5	5	5	90	82	86	95	86	91
M85	-3.42	40.15	5	5	5	94	86	90	99	91	95
M84	-3.50	40.15	5		5	82	76	79	87		87
M89	-3.51	40.06	22	11	16	85	79	82	107	90	99
M37	-3.58	40.64	17	11	14	80	80	80	98	91	94
M30	-3.49	40.75	6	5	5	78	76	77	84	81	82
M29	-3.57	40.74	9	8	8	77	78	77	86	86	86
M56	-3.31	40.43	6	4	5	79	75	77	84	80	82
M48	-3.38	40.54	10	6	8	81	76	79	91	82	87
M39	-3.39	40.63	7	5	6	87	80	83	93	85	89
M38	-3.51	40.62	10	7	9	86	78	82	95	85	90
M46	-3.59	40.59	13	10	11	92	87	90	105	97	101
M47	-3.43	40.54	13	12	12	91	76	83	103	87	95
M65	-3.38	40.34	6	5	5	85	74	79	91	79	85
M64	-3.51	40.33	12	10	11	90	70	80	102	80	91
M76	-3.59	40.26	10	8	9	82	76	79	92	84	88
M26	-3.98	40.78	3	3	3	87	94	91	90	97	93

M97	-3.98	40.83		4	4	94	84	89		87	87
M98	-3.73	40.59	11	11	11	82	76	79	93	87	90
M86	-3.28	40.17	12	11	12	110	78	94	122	89	106
M80	-3.22	40.29	5	4	4	96	82	89	101	86	94
M77	-3.46	40.30	15	14	15	87	77	82	102	91	97
M94	-3.59	40.03	13	10	12	89	79	84	102	89	96
M50	-3.71	40.48	40	32	36	81	79	80	122	111	116
M49	-3.69	40.50	28	21	24	82	82	82	109	102	106
M16	-3.47	40.91	4	4	4	106	91	99	110	95	102
M104	-3.68	40.42	52	50	51	84	74	79	136	124	130
M103	-3.70	40.43		35	35		69	69		105	105
M99	-3.70	40.46									
M108	-3.65	40.38	38	33	36	82	74	78	120	107	114
M106	-3.71	40.41		32	32		71	71		103	103
M105	-3.65	40.40	34	28	31	75	75	75	109	104	106
M102	-3.63	40.43	33	29	31	80	71	76	113	100	106
M101	-3.65	40.44	35	30	32	78	78	78	112	107	110
M100	-3.67	40.45	32	27	29	79	76	77	111	102	107
M107	-3.70	40.39	38	31	35	76	79	77	114	110	112
M1	-3.60	41.10	5	5	5	75	81	78	80	86	83
M2	-3.46	41.08	5	5	5	78	87	82	83	91	87
M6	-3.73	40.99	4	4	4	87	85	86	90	89	89
M7	-3.67	41.01	4	4	4	89	91	90	94	95	94
M8	-3.59	41.03	7	6	7	75	78	76	82	84	83
M9	-3.47	41.03	2	3	2	75	81	78	77	84	81
M12	-3.85	40.92	6	5	5	78	84	81	83	90	86
M13	-3.74	40.91	4	4	4	83	71	77	87	75	81
M14	-3.70	40.94	6	6	6	90	88	89	96	94	95
M15	-3.60	40.93	8	7	7	86	91	88	93	98	96
M18	-3.84	40.84	3	3	3	79	84	82	82	88	85
M19	-3.76	40.83	5	5	5	78	83	80	83	88	85
M20	-3.61	40.82	7	7	7	87	86	86	94	93	94
M27	-3.90	40.74	1	5	3	88	83	85	89	88	88
M28	-3.76	40.74	8	7	8	84	85	85	92	92	92
M81	-3.77	40.18	17	18	17	90	89	90	108	106	107
M35	-3.87	40.63		5	5	98	86	92		91	91
M36	-3.68	40.61	8	6	7	80	81	80	87	87	87
m45	-3.88	40.55	9	7	8	88	91	90	97	99	98
M75	-3.68	40.24	21	17	19	82	87	84	103	104	104
M74	-3.81	40.25	15	17	16	84	86	85	99	103	101
M63	-3.93	40.35	17	16	17	99	96	97	115	112	114
M55	-3.95	40.45	11	11	11	88	93	90	98	105	102
M44	-3.99	40.55	9	7	8	96	103	99	105	109	107
M25	-4.04	40.73	7	7	7	81	91	86	89	98	93
M33	-4.05	40.64	12	14	13	81	77	79	94	91	92
M41	-4.24	40.56	8	6	7	94	86	90	102	92	97
M42	-4.15	40.54	4	4	4	85	81	83	89	85	87
M43	-4.09	40.55	6	5	6	78	82	80	84	87	86
M54	-4.05	40.42	9	8	8	87	99	93	95	107	101

M53	-4.17	40.44	6	5	5	78	74	76	84	78	81
M52	-4.24	40.45	5	4	4	85	77	81	90	81	85
M51	-4.30	40.46	5	4	5	71	68	70	77	72	74
M62	-4.04	40.36	7	7	7	85	85	85	92	93	92
M61	-4.14	40.35	8	8	8	92	91	91	100	98	99
M60	-4.25	40.38	8	5	7	93	88	91	101	94	97
M73	-3.93	40.27	15	18	16	97	89	93	113	106	110
M72	-4.03	40.30	10	9	9	89	83	86	99	93	96
M71	-4.13	40.28	6	7	7	84	81	82	90	88	89
M59	-4.33	40.37	8	8	8	79	74	76	87	82	84
M70	-4.44	40.26	5	4	4	89	82	86	94	86	90
M69	-4.51	40.26	5	4	4	95	89	92	99	93	96
M58	-4.40	40.37	8	7	7	95	87	91	103	94	98
M82	-3.68	40.19	18	18	18	85	85	85	103	103	103
M34	-4.01	40.63	24	26	25	88	78	83	112	105	108
M24	-3.70	40.78	8	8	8	90	86	88	98	94	96
M110	-3.71	40.37	44	38	41	80	81	80	124	119	121
M109	-3.74	40.40	32	31	31	83	84	84	115	115	115
M111	-3.68	40.42	33	26	29	77	75	76	110	100	105
M112	-3.68	40.42	109	105	107	73	72	73	182	177	179
M113	-3.77	40.45	27	25	26	78	77	78	104	103	103

Tabla A.1 (continuación). Coordenadas y concentraciones de NO₂, O₃ y Ox obtenidas para la primera y segunda campaña en estaciones de vigilancia de la calidad del aire (29/06-13/07/2016 y 13-27/07/2016, respectivamente) y la media de las dos.

Name	x y		NO ₂ µg/m ³	NO ₂ µg/m ³	NO ₂ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O ₃ µg/m ³	O _x µg/m ³	O _x µg/m ³	O _x µg/m ³
			1ª campaña	2ª campaña	media	1ª campaña	2ª campaña	media	1ª campaña	2ª campaña	media
Ávila2	-4.69	40.66	9	9	9	76	80	78	85	89	87
Cuenca	-2.13	40.06	18	17	17	88	91	89	105	108	107
Azuqueca de H.	-3.26	40.57	14	12	13	86	85	85	100	97	98
Campisábalos	-3.14	41.27	3	2	2	75	76	76	78	78	78
Guadalajara	-3.17	40.63	16	13	14	77	84	81	93	97	95
Alacalá de H	-3.38	40.48	26	24	25	79	80	79	106	104	105
Alcobendas	-3.64	40.54	20	18	19	89	91	90	109	109	109
Alcorcón	-3.83	40.34	21	20	20	81	84	83	103	104	103
Algete	-3.50	40.59	9	9	9	96	95	96	105	104	104
Aranjuez	-3.59	40.04	12	10	11	81	84	83	93	94	94
Arganda del R.	-3.46	40.30	17	16	16	86	84	85	103	100	101
El Atazar	-3.47	40.91	4	4	4	105	105	105	109	108	109
Colmenar V.	-3.77	40.67	17	16	17	94	95	95	111	111	111
Collado V.	-4.01	40.63	29	32	30	74	73	74	103	105	104
Coslada	-3.55	40.43	34	30	32	66	73	70	100	103	102
Fuenlabrada	-3.80	40.28	20	19	20	77	79	78	97	98	98
Getafe	-3.72	40.31	24	23	24	80	79	80	104	103	103
Guadalix de la S.	-3.70	40.78	8	8	8	84	85	85	92	93	93
Leganes	-3.74	40.34	27	26	27	74	78	76	101	104	102
Plaza España	-3.71	40.42	47	39	43						
Escuelas Aguirre	-3.68	40.42	57	50	53	64	70	67	121	120	120
Ramon y Cajal	-3.68	40.45	46	38	42						
A. Soria	-3.64	40.44	32	25	29	68	74	71	99	99	99
Villaverde	-3.71	40.35	31	28	29	73	78	75	104	106	105
Farolillo	-3.73	40.39	30	28	29	86	81	83	115	109	112
Casa de Campo	-3.75	40.42	15	15	15	85	89	87	100	104	102
Barajas-Pueblo	-3.58	40.47	29	28	29	75	78	76	104	105	105
P. del	-3.70	40.42	45	47	46	50	69	60	95	116	106
Morataláz	-3.65	40.41	32	28	30						
Cuatro Caminos	-3.71	40.45	39	33	36						
Barrio del Pilar	-3.71	40.48	35	31	33	73	82	77	109	112	111
Puente Vallecas	-3.65	40.39	31	29	30						
Mendez Álvaro	-3.69	40.40	26	25	26						
Castellana	-3.69	40.44	34	28	31						
Retiro	-3.69	40.41	27	19	23	72	77	74	98	96	97
Plaza Castilla	-3.69	40.47	43	33	38						
Ensanche de V.	-3.61	40.37	27	23	25	85	82	84	112	106	109
Urbanización E.	-3.58	40.46	34	32	33	58	69	64	93	102	97
Fdez Ladreda	-3.72	40.38	52	52	52						
Sanchinarro	-3.66	40.49	29	23	26						
El Pardo	-3.77	40.52	18	14	16	89	95	92	106	109	108
Juan Carlos I	-3.61	40.47	18	15	17	92	88	90	110	103	106
Tres Olivos	-3.69	40.50	29	22	26	85	97	91	114	119	116

Majadahonda	-3.87	40.45	21	17	19	91	94	92	111	111	111
Móstoles	-3.88	40.32	15	14	14	79	81	80	94	95	94
Orusco de T.	-3.22	40.29	6	3	4	102	102	102	108	105	107
Rivas-VaciaM.	-3.54	40.36	29	27	28	82	82	82	111	109	110
San Martín de V.	-4.40	40.37	7	7	7	93	95	94	100	103	101
Torrejón de A.,	-3.48	40.46	22	18	20	79	79	79	101	97	99
Valdemoro	-3.68	40.19	16	16	16	84	82	83	100	98	99
Villar del Prado	-4.27	40.25	13	11	12	92	93	92	105	104	104
Villarejo de S.	-3.28	40.17	11	9	10	87	89	88	98	98	98
Segovia2	-4.11	40.96	9	10	9	83	87	85	91	97	94
E. Sagra (Illescas)	-3.83	40.12	11	11	11	83	82	82	94	93	93
S Pablo Montes	-4.35	39.55	2	1	1	108	105	107	109	106	108
Talavera de la R.	-4.85	39.96									
Toledo2	-4.02	39.87	20	17	18	89	94	92	109	112	110

Tabla A.2. Ecuaciones lineales de tendencia de concentraciones promedio de O₃ y O_x en el mes de julio para el periodo 2008-2016 registradas en cada una de las estaciones de monitoreo de la zona de estudio. También se establece el nivel de significación de la tendencia según el test de Mann-Kendall (+ nivel signif. 0.1, * nivel signif. 0.05). Las estaciones están ordenadas de mayor a menor en la pendiente de la ecuación de tendencia de O₃.

Station	O ₃ trend line (µg/m ³)	O _x trend line (ppb)
ES0125A-VILLVERDE	O ₃ (2016)=5.2*O ₃ (2009)+35 (+)	O _x (2016)=2.2*O _x (2009)+36 (*)
ES1810A-VILLAR DEL PRADO	O ₃ (2016)=3.9*O ₃ (2008)+65 (*)	O _x (2016)=2.0*O _x (2008)+36 (*)
ES1805A-GUADALIX DE LA SIERRA	O ₃ (2016)=3.1*O ₃ (2008)+69 (+)	O _x (2016)=1.8*O _x (2008)+37 (*)
ES1818A-TOLEDO2	O ₃ (2016)=2.9*O ₃ (2008)+74 (*)	O _x (2016)=1.0*O _x (2008)+46 (*)
ES1801A-ARGANDA DEL REY	O ₃ (2016)=2.9*O ₃ (2008)+66	O _x (2016)=1.0*O _x (2008)+43 (*)
ES1809A-VALDEMORO	O ₃ (2016)=2.8*O ₃ (2008)+60 (*)	O _x (2016)=1.4*O _x (2008)+37 (*)
ES1567A-LEGANÉS	O ₃ (2016)=2.7*O ₃ (2008)+61 (+)	O _x (2016)=1.1*O _x (2008)+44 (*)
ES1564A-ALCOBENDAS	O ₃ (2016)=2.7*O ₃ (2008)+74 (*)	O _x (2016)=1.3*O _x (2008)+44 (*)
ES1611A-ARANJUEZ	O ₃ (2016)=2.6*O ₃ (2008)+61 (*)	O _x (2016)=1.0*O _x (2008)+40 (*)
ES1947A-TRES OLIVOS	O ₃ (2016)=2.6*O ₃ (2010)+71 (+)	O _x (2016)=1.0*O _x (2010)+49
ES0118A-ESCUELAS AGUIRRE	O ₃ (2016)=2.3*O ₃ (2008)+48 (*)	O _x (2016)=1.1*O _x (2008)+52 (+)
ES1941A-ENSANCHE DE VALLECAS	O ₃ (2016)=2.2*O ₃ (2010)+65	O _x (2016)=0.9*O _x (2010)+46
ES1945A-EL PARDO	O ₃ (2016)=2.2*O ₃ (2010)+72	O _x (2016)=1.1*O _x (2010)+45
ES1890A-ALCORCÓN 2	O ₃ (2016)=2*O ₃ (2008)+71	O _x (2016)=0.2*O _x (2009)+51
ES1807A-RIVAS-VACIAMADRID	O ₃ (2016)=1.9*O ₃ (2008)+67 (*)	O _x (2016)=0.4*O _x (2008)+48
ES1565A-FUENLABRADA	O ₃ (2016)=1.9*O ₃ (2008)+65	O _x (2016)=0.7*O _x (2008)+46
ES1939A-RETIRO	O ₃ (2016)=1.9*O ₃ (2010)+59	O _x (2016)=0.5*O _x (2010)+45
ES1858A-CUENCA	O ₃ (2016)=1.8*O ₃ (2008)+74 (*)	O _x (2016)=0.6*O _x (2008)+46
ES1521A-BARRIO DEL PILAR	O ₃ (2016)=1.8*O ₃ (2008)+63	O _x (2016)=0.4*O _x (2008)+52
ES1645A-BARAJAS - PUEBLO	O ₃ (2016)=1.6*O ₃ (2010)+67	O _x (2016)=-0.5*O _x (2010)+57
ES1808A-S. M. DE VALDEIGLESIAS	O ₃ (2016)=1.6*O ₃ (2008)+83	O _x (2016)=0.8*O _x (2008)+45
ES0126A-FAROLILLO	O ₃ (2016)=1.6*O ₃ (2008)+66	O _x (2016)=0.4*O _x (2008)+51
ES1613A-COLMENAR VIEJO	O ₃ (2016)=1.5*O ₃ (2008)+85	O _x (2016)=0.5*O _x (2008)+53
ES1568A-MÓSTOLES	O ₃ (2016)=1.5*O ₃ (2008)+67 (*)	O _x (2016)=0.4*O _x (2008)+46
ES1869A-COSLADA	O ₃ (2016)=1.4*O ₃ (2008)+58 (*)	O _x (2016)=0.3*O _x (2008)+48
ES1838A-ALGETE	O ₃ (2016)=1.3*O ₃ (2008)+89	O _x (2016)=0.2*O _x (2008)+51
ES1752A-TORREJON DE ARDOZ II	O ₃ (2016)=1.3*O ₃ (2008)+70	O _x (2016)=0.5*O _x (2008)+46
ES1946A-JUAN CARLOS I	O ₃ (2016)=1.3*O ₃ (2010)+78	O _x (2016)=0.1*O _x (2010)+51
ES1612A-MAJADAHONDA	O ₃ (2016)=1.2*O ₃ (2008)+83	O _x (2016)=0.9*O _x (2008)+50 (+)
ES1536A-AZUQUECA DE HENARES	O ₃ (2016)=1.1*O ₃ (2008)+80	O _x (2016)=0.1*O _x (2008)+49
ES0001R-S. P. DE LOS MONTES	O ₃ (2016)=1.1*O ₃ (2008)+101	O _x (2016)=0.4*O _x (2008)+51
ES1967A-SEGOVIA 2	O ₃ (2016)=0.8*O ₃ (2010)+78	O _x (2016)=0.1*O _x (2010)+46
ES1811A-VILLAREJO DE SALVANES	O ₃ (2016)=0.8*O ₃ (2008)+81	O _x (2016)=0.3*O _x (2008)+46
ES1563A-ALCALÁ DE HENARES	O ₃ (2016)=0.8*O ₃ (2008)+72 (*)	O _x (2016)=0.3*O _x (2008)+50
ES1193A-CASA DE CAMPO	O ₃ (2016)=0.7*O ₃ (2008)+81	O _x (2016)=0.1*O _x (2008)+50
ES1802A-EL ATAÍZAR	O ₃ (2016)=0.7*O ₃ (2008)+101	O _x (2016)=0.2*O _x (2008)+53
ES1943A-F. LADREDA-OPORTO	O ₃ (2016)=0.4*O ₃ (2008)+60	O _x (2016)=0.8*O _x (2010)+52
ES0124A-ARTURO SORIA	O ₃ (2016)=0.4*O ₃ (2008)+74	O _x (2016)=-0.2*O _x (2008)+52
ES1803A-COLLADO VILLALBA	O ₃ (2016)=0.3*O ₃ (2008)+65	O _x (2016)=0.1*O _x (2008)+49
ES1422A-P. DEL CARMENARMEN	O ₃ (2016)=0.3*O ₃ (2008)+65	O _x (2016)=0.1*O _x (2008)+56
ES1806A-ORUSCO DE T.	O ₃ (2016)=0.3*O ₃ (2008)+99	O _x (2016)=0.1*O _x (2008)+52
ES1537A-GUADALAJARA	O ₃ (2016)=-0.4*O ₃ (2008)+84	O _x (2016)=-1.0*O _x (2008)+54
ES2028A-GETAFE	O ₃ (2016)=-0.5*O ₃ (2013)+83	O _x (2016)=-0.1*O _x (2013)+54
ES1963A-E. DE LA SAGRA (ILLESCAS)	O ₃ (2016)=-0.5*O ₃ (2010)+87	O _x (2016)=-0.5*O _x (2010)+51
ES0009R-CAMPISÁBALOS	O ₃ (2016)=-0.6*O ₃ (2008)+86	O _x (2016)=-0.5*O _x (2008)+44
ES1859A-TALAVERA DE LA REINA	O ₃ (2016)=-4.0*O ₃ (2008)+81	O _x (2012)=0.1*O _x (2008)+45
ES2029A-ÁVILA 2	O ₃ (2016)=-4.5*O ₃ (2012)+109	O _x (2016)=0.4*O _x (2013)+40

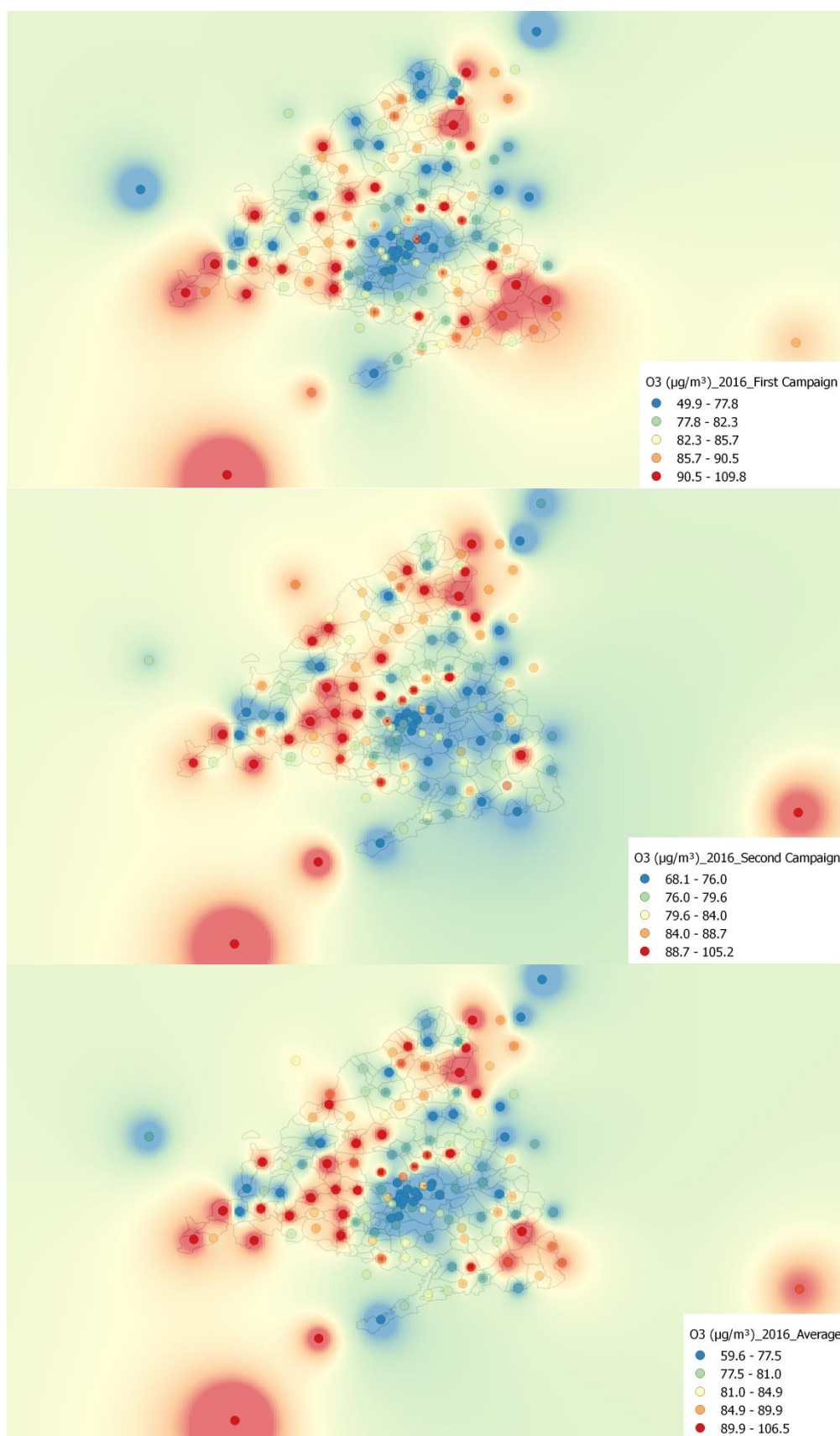


Figura A.1. Concentraciones medias de O₃ para 29/06/2016 a 13/07/2016, 13 a 27/07/2016 y para los dos periodos estudiados conjuntamente.

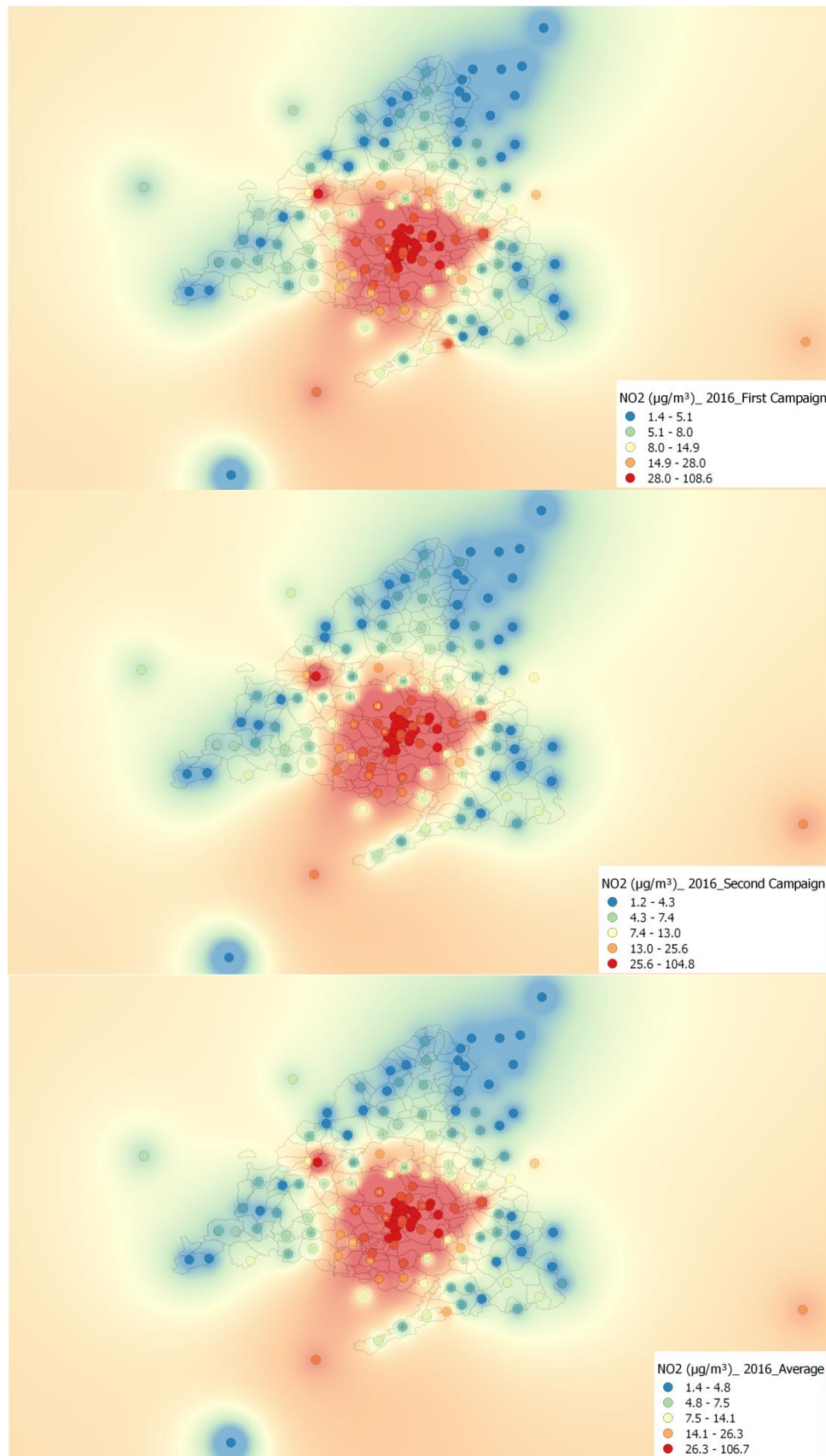


Figura A.2. Concentraciones medias de NO₂ para 29/06/2016 a 13/07/2016, 13 a 27/07/2016 y para los dos periodos estudiados conjuntamente.

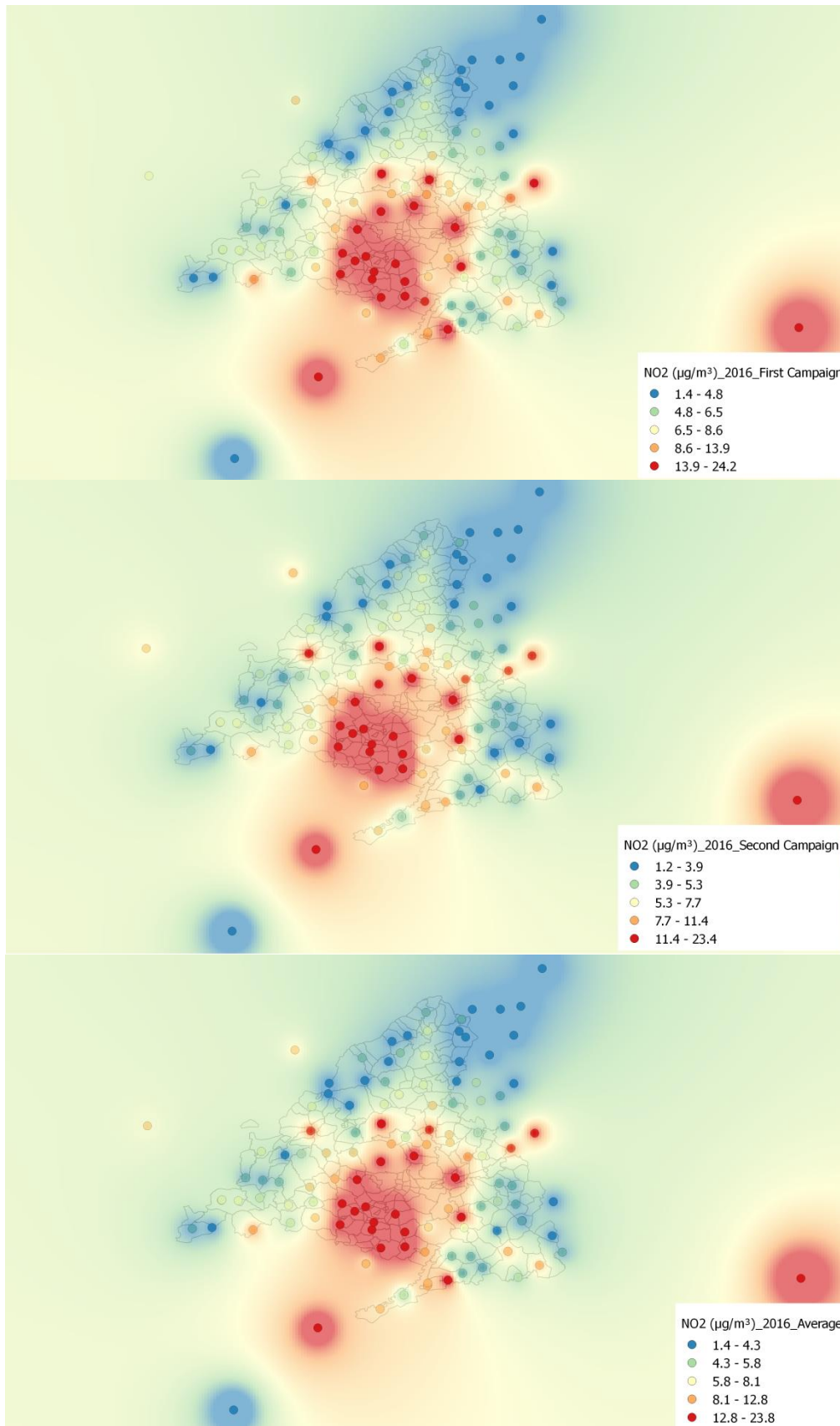


Figura A.3. Concentraciones medias de NO₂, excluyendo valores superiores a 25 µg/m³, para 29/06/2016 a 13/07/2016, 13 a 27/07/2016 y para los dos periodos estudiados conjuntamente.

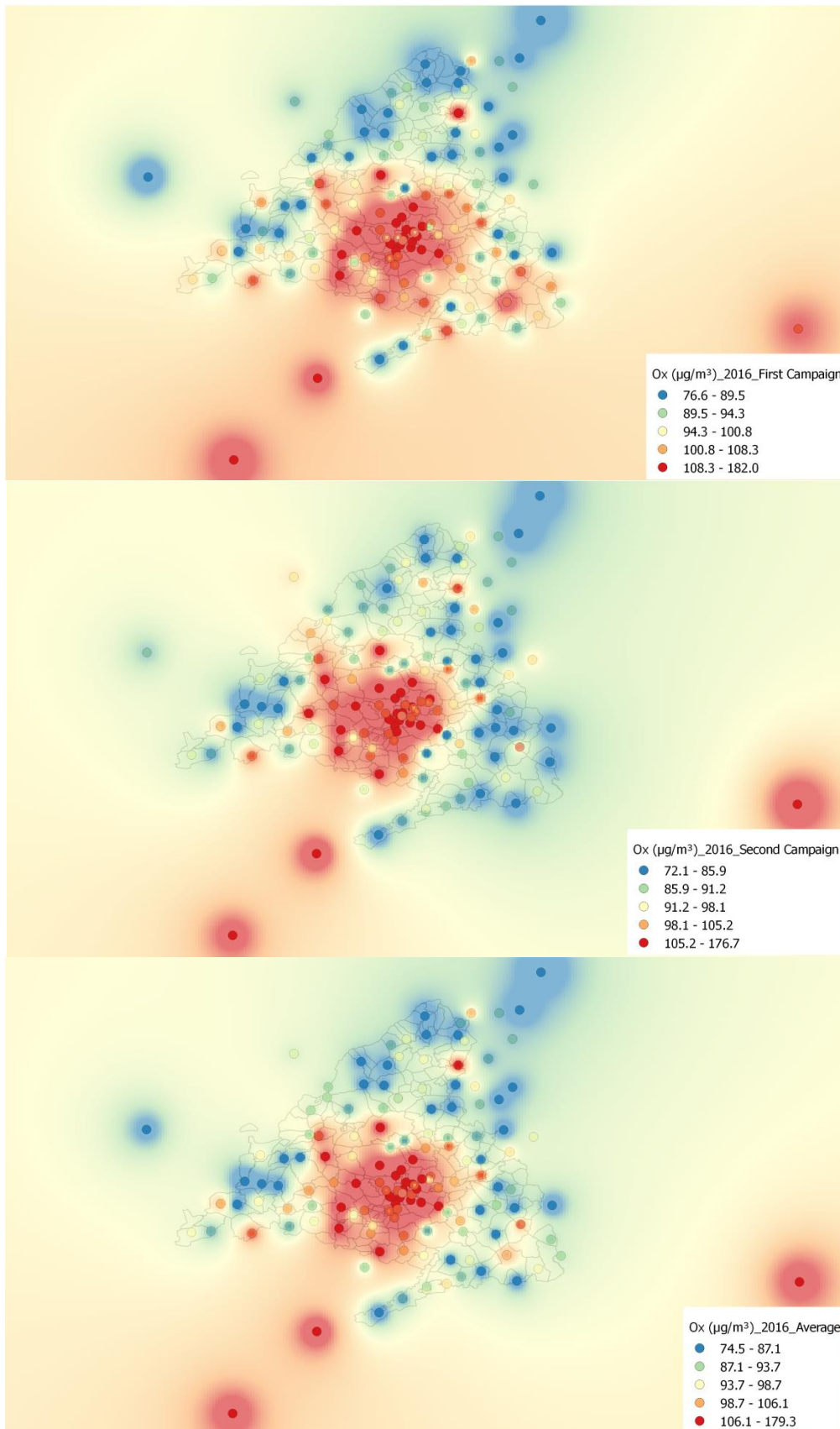


Figura A.4. Concentraciones medias de Ox para 29/06/2016 a 13/07/2016, 13 a 27/07/2016 y para los dos periodos estudiados conjuntamente.

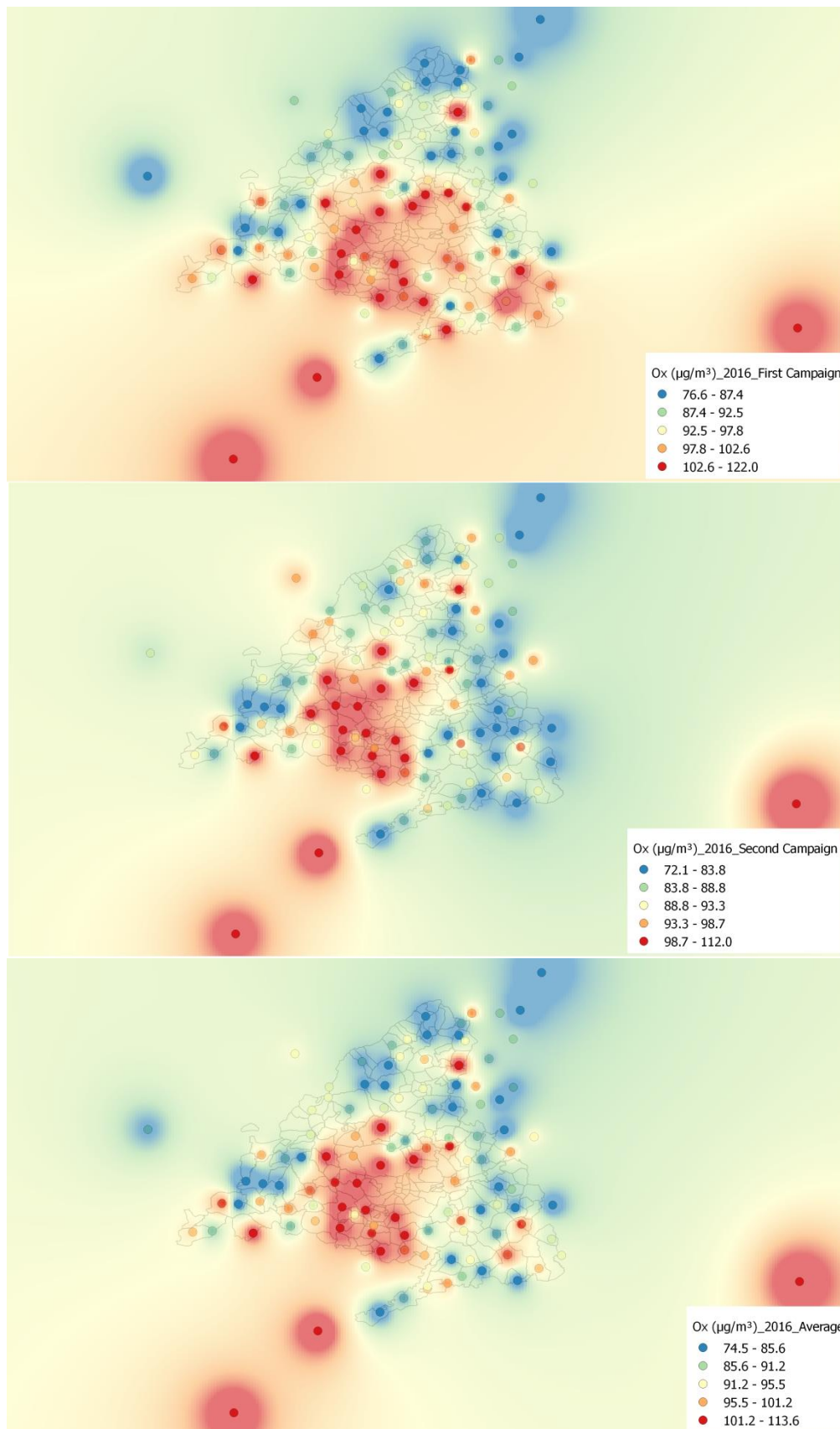


Figura A.5. Concentraciones medias de O₃, excluyendo valores superiores a 25 µgNO₂/m³, para 29/06/2016 a 13/07/2016, 13 a 27/07/2016 y para los dos periodos estudiados conjuntamente.

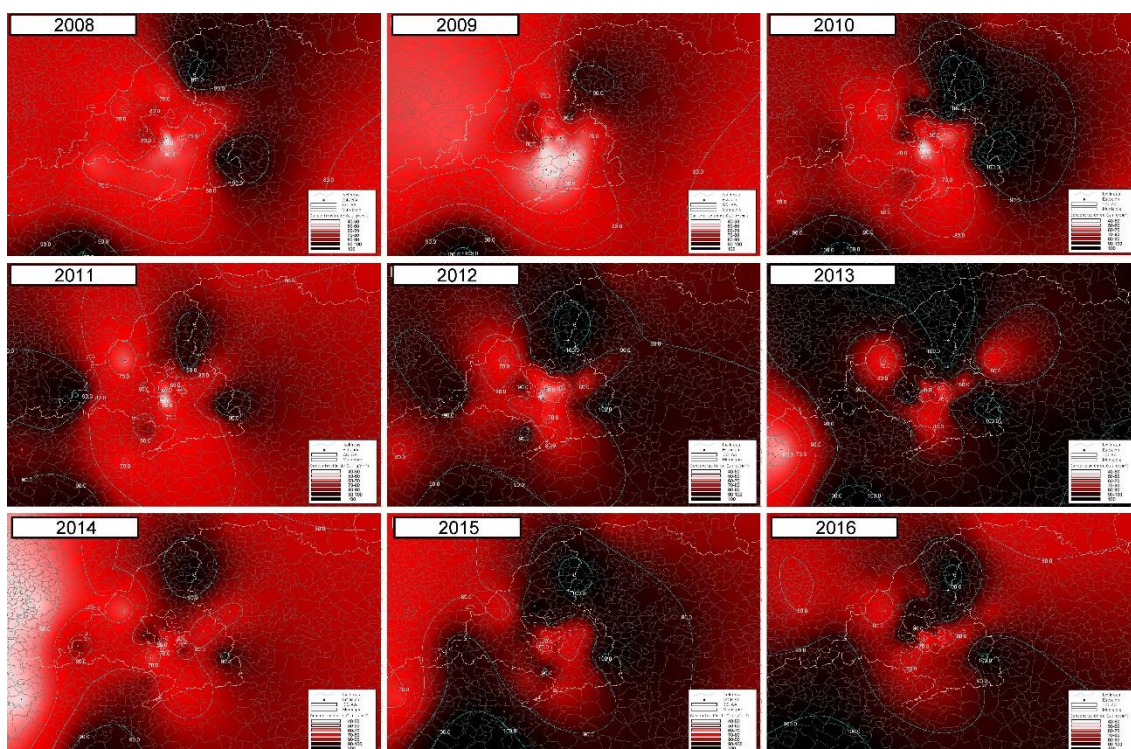


Figura A.6. Mapas de concentracions promedio de O₃ en los meses de julio de los 9 años del periodo 2008-2016.

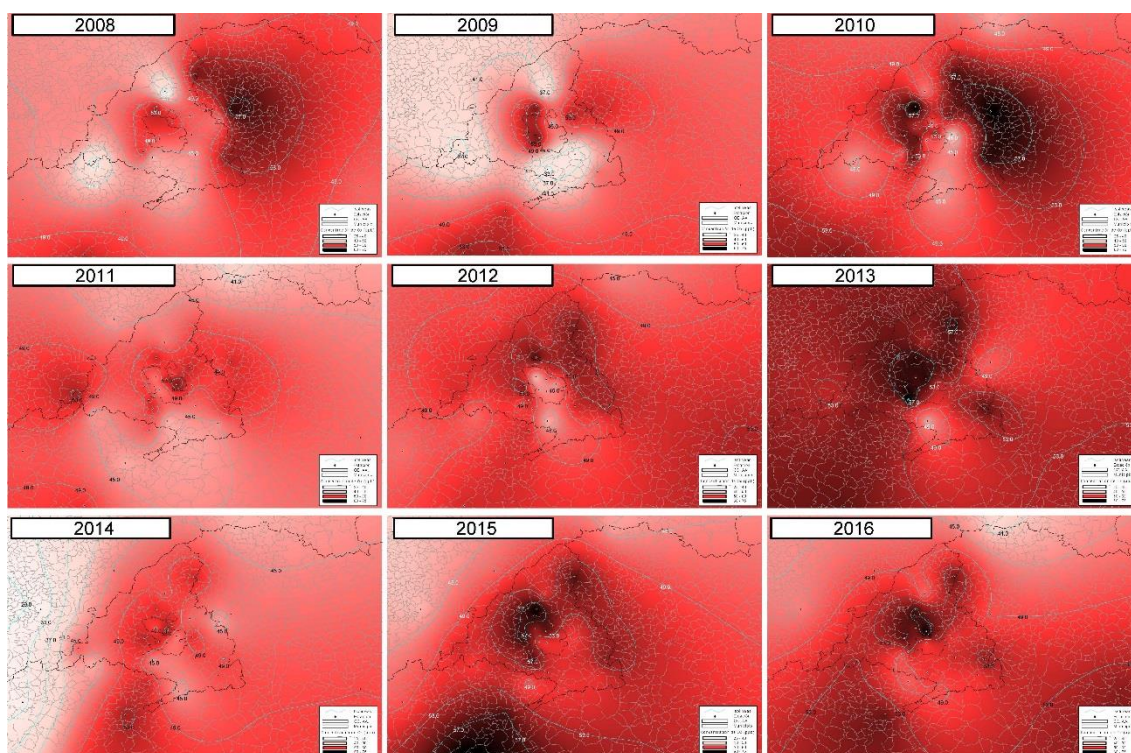
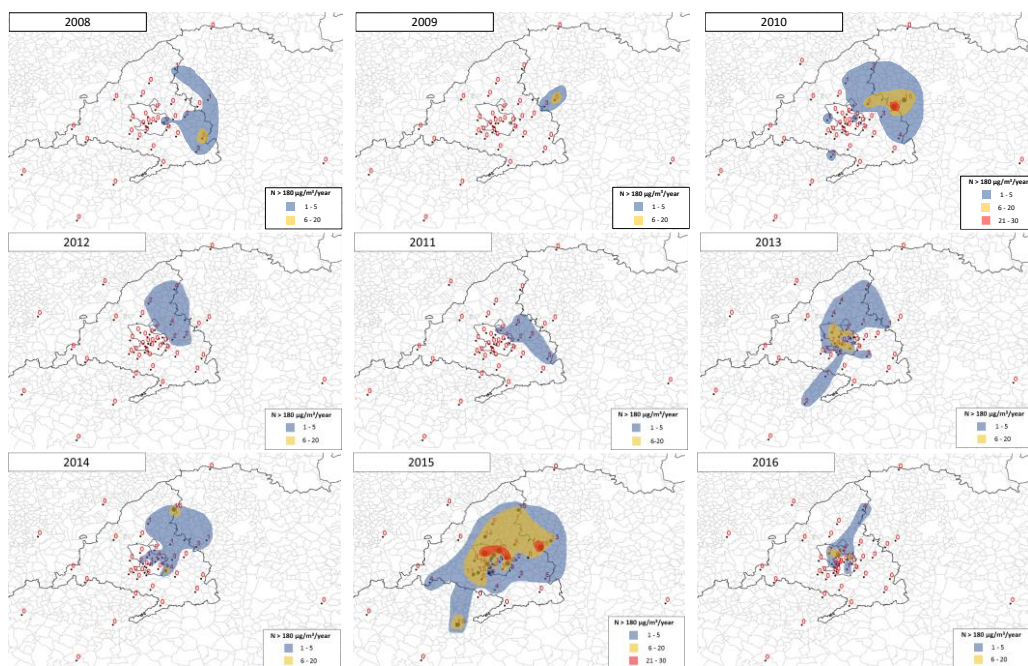


Figura A.7. Mapas de concentracions promedio de O_x en los meses de julio de los 9 años del periodo 2008-2016 excluyendo las estaciones con promedio de NO₂ superior a 25 µg/m³.



Figura

A.8. Número de superaciones horarias del valor umbral de información a la población de O_3 ($>180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) registradas en cada una de las estaciones de monitoreo de la zona de estudio en los meses de julio del periodo de 9 años 2008-2016.