

# **Episodios de contaminación por ozono en Puertollano**

**ENCARGO AL CSIC PARA LA DETECCIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE  
APORTES TRANSFRONTERIZOS DE PARTÍCULAS Y OTRAS FUENTES DE  
CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, Y DE FORMACIÓN DE  
OZONO TROPOSFÉRICO (Expediente 17CAES010)**

## **INFORME PLAN OZONO**

**Realización estudios para identificar las causas que generan superaciones de los valores de  
 $O_3$  en zonas de interés**

**Realizado por:**



**Para:**

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



***Noviembre de 2021***

Autores:

Jordi Massagué, Andrés Alastuey, Xavier Querol

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

## CONTENIDO

1. OBJETO DEL INFORME .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	3
3. METODOLOGÍA.....	4
3.1 Área de estudio .....	4
3.2 Bases de datos utilizadas.....	5
3.3. Métricas de O <sub>3</sub> : niveles actuales y estimación de tendencias. ....	6
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	7
4.1 Precursores de O <sub>3</sub> : patrones espacio-temporales .....	7
4.2 Dinámica del O <sub>3</sub> : patrones espacio-temporales.....	9
4.3 Contaminación episódica por O <sub>3</sub> : tendencias y patrones de las superaciones de los umbrales horarios .....	14
4.4 Modelo conceptual de los episodios de O <sub>3</sub> .....	21
5. CONCLUSIONES .....	24
6. BIBLIOGRAFIA .....	28
MATERIAL SUPLEMENTARIO .....	31

## 1. OBJETO DEL INFORME

El presente informe resume resultados de trabajos hechos para la “Realización estudios para identificar las causas que generan superaciones de los valores de O<sub>3</sub> en zonas de interés”.

El objetivo de estos trabajos es investigar el origen de los episodios de contaminación fotoquímica y obtener información de las contribuciones de fuentes a la generación de O<sub>3</sub> troposférico en zonas de interés, con valores muy elevados de O<sub>3</sub> y frecuentes incumplimientos de los valores legislados. Estos estudios se realizarán en 1 a 3 zonas con valores muy elevados de O<sub>3</sub> y frecuentes incumplimientos de los valores legislados.

Dentro de estas actuaciones se identifican las siguientes tareas o actividades:

- Reuniones con personal del MITECO para definir las áreas de estudio.
- **Interpretación de series temporales de contaminantes registradas en estaciones de calidad del aire de la zona de estudio. Esta tarea incluirá el análisis de los escenarios meteorológicos.**
- Estudio de la variabilidad espacial de los niveles de O<sub>3</sub>, mediante la realización de campañas utilizando captadores pasivos de O<sub>3</sub> para determinar la variación espacial de las concentraciones del contaminante.
- Realización de campañas intensivas de medida durante periodos estivales para caracterizar la variación con alta resolución temporal, espacial y/o vertical de O<sub>3</sub> y precursores fotoquímicos (NO<sub>2</sub> y COVs).
- Interpretación de los resultados y elaboración de informes

En un primer informe se resumen las decisiones tomadas en las reuniones CSIC – MITECO para definir los trabajos y se presentaron los resultados obtenidos en la zona del valle del Guadalquivir.

En un segundo informe se estudiaron los episodios de Contaminación por Ozono en el Valle del Guadalquivir. Se realizó el análisis de 14 años de series históricas de mediciones en superficie de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> de estaciones automáticas de calidad del aire de los datos meteorológicos históricos, se evaluaron las observaciones de NO<sub>2</sub> troposférico por satélite y se realizó una interpretación en detalle de los datos recogidos en una campaña intensiva de mediciones realizada en Julio de 2019 en la cuenca del Guadalquivir. Se presentó una versión preliminar en Un tercer informe se centró en el estudio de la fenomenología de episodios de contaminación por O<sub>3</sub> troposférico en Castilla y León, mediante el análisis de (i) 10 años de series históricas de concentraciones de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en superficie en estaciones automáticas de calidad del aire, (ii) observaciones meteorológicas de varios parámetros, (iii) observaciones de NO<sub>2</sub> troposférico realizadas por satélite y (iv) mediciones por dosimetría de O<sub>3</sub> y precursores (VOCS y NO<sub>2</sub>) obtenidas en una campaña de medidas realizada en julio de 2020. Así mismo se añadió el resumen de los resultados de medidas de COVs en Barcelona-Vic-2019 y Castellón Interior-2020.

**El presente informe se centra en la interpretación de la serie temporal de O<sub>3</sub> en la cuenca de Puertollano para obtener un modelo conceptual sobre el origen de los episodios de este contaminante en esta cuenca.**

Así pues los **objetivos del presente informe** son profundizar y actualizar el estudio de la fenomenología de los episodios agudos de contaminación de O<sub>3</sub> en Puertollano, mediante el análisis de series históricas de datos actualizadas de concentración de O<sub>3</sub> y precursores medidos

en estaciones de vigilancia de la calidad del aire, así como observaciones de NO<sub>2</sub> troposférico realizadas por satélite, para aportar información sobre el origen y causas de los episodios de contaminación por O<sub>3</sub>, relativamente frecuentes en esta cuenca aérea.

## 2. INTRODUCCIÓN

En Castilla-La Mancha (CLM), así como en gran parte de la mitad sur del país, se registran habitualmente valores altos de concentración de ozono troposférico ( $O_3$ ) (MITERD, 2021), con frecuentes superaciones de los umbrales para la protección de la salud legislados en la Directiva Europea (2008/50/CE): el valor objetivo (VO) y, aún sin vigencia, el valor objetivo a largo plazo (VOLP). Una superación del VOLP implica que la concentración de  $O_3$  máxima diaria calculada a partir de las medias móviles octohorarias (MD8h) es superior a  $120 \mu g m^{-3}$ . La superación de dicho VOLP durante más de 25 días por año civil de promedio durante 3 años, implica el incumplimiento del VO (CE, 2008). CLM y la mayor parte del territorio nacional están expuestos sistemáticamente a niveles de  $O_3$  por encima del valor guía recomendado por la OMS (MD8h =  $100 \mu g m^{-3}$ ; OMS, 2021), significativamente más restrictivo que los umbrales de la Directiva, como sucede también con el 99% de la población urbana a nivel europeo, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2020). Desde finales de 2021, existe además otro restrictivo valor guía de la OMS que recomienda un máximo de  $60 \mu g m^{-3}$  como promedio de las MDA8h en los 6 meses con mayores concentraciones de  $O_3$  (OMS, 2021).

La cuenca de Puertollano, situada en el sur de CLM, es la única zona de calidad del aire de la comunidad en la que el VO se supera sólo de forma ocasional. Tanto es así, que en el periodo 2008-2019, dicho umbral sólo se superó en 2011 y 2012 (MITERD, 2021), evidenciando niveles promedio de  $O_3$  no excesivamente altos en comparación con las zonas de calidad del aire colindantes, que registran problemas de contaminación crónica por  $O_3$ . Sin embargo, en Puertollano se dan situaciones episódicas asociadas a niveles muy elevados de  $O_3$  y otros contaminantes (Diéguez et al., 2009a; 2009b), con superaciones habituales del umbral horario de información (UI,  $180 \mu g m^{-3}$ ) y ocasionales del umbral de alerta (UA,  $240 \mu g m^{-3}$ ) (Saiz-López et al., 2009; CLM, 2021). En el periodo 2000-2015, Querol et al. (2016) cuantificaron un promedio anual de 11 superaciones del UI en las estaciones industriales de la zona.

Estas situaciones episódicas son causadas por las características geográficas y orográficas de la zona, los fenómenos de inversión térmica y estancamiento que, junto con la presencia de focos importantes de emisión, la hacen una de las áreas de interior de la geografía española donde se dan peores condiciones para la dispersión de contaminantes. En estas condiciones, se pueden dar concentraciones muy altas de contaminantes sin un periodo de acumulación previo (Millán 2009; Diéguez et al, 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014).

El periodo de estudio seleccionado (2008-2019), se ha enmarcado entre dos eventos que influenciaron fuertemente la emisión de precursores a nivel global, por un lado, la Crisis Financiera de 2007-2008 y por el otro, el brote de la pandemia de COVID-19 en 2020. Consideramos dicho periodo relevante para el estudio de medidas políticas de reducción de emisiones en la actualidad.

Como se ha comentado en el apartado anterior, el objetivo de este informe es el de profundizar y actualizar el estudio de la fenomenología de los episodios agudos de contaminación de  $O_3$  en Puertollano, mediante el análisis de series históricas de datos actualizadas de concentración de  $O_3$  y precursores medidos en estaciones de vigilancia de la calidad del aire, así como observaciones de  $NO_2$  troposférico realizadas por satélite, para aportar información sobre el

origen y causas de los episodios de contaminación por  $O_3$ , relativamente frecuentes en esta cuenca aérea.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Área de estudio

Castilla-La Mancha, situada en el centro de la península Ibérica, cubre una extensión de casi 80.000 km<sup>2</sup>, ocupando la mayor parte del sur de la Meseta central. Las áreas montañosas más importantes bordean en parte la comunidad, en el norte, el Sistema central ejerce de división natural con Castilla y León, en el nordeste se halla el Sistema Ibérico, en el sur Sierra Morena y Sierra de Alcaraz, divisiones naturales con Andalucía y Murcia, y en el oeste se encuentran los Montes de Toledo, Figura 1. En el resto del territorio (80%) dominan las zonas de llanura (~700 m s.n.m).

Este estudio se centra en la zona de Puertollano, municipio de la provincia de Ciudad Real (47.000 hab.) situado a 700 m s.n.m. La ciudad de Puertollano está ubicada entre dos cerros de alrededor 900 m s.n.m. de altura pertenecientes a la Sierra de Calatrava (dirección oeste-este). En el sur de dicha sierra se halla el río Ojalén (600 m s.n.m en su paso por Puertollano), ver ampliación en la Figura 1.

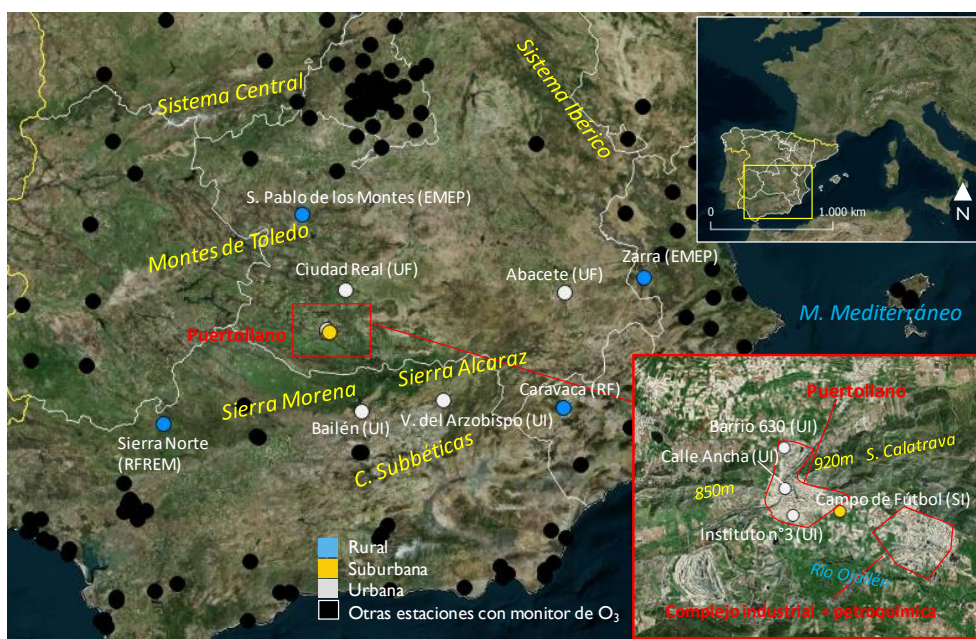


Figura 1. Mapa de la zona de estudio, principales accidentes orográficos y estaciones de calidad del aire seleccionadas (12) por tipología: urbana (de fondo: UF, industrial: UIN), suburbana (industrial: SI) y rural (de fondo: RF y de fondo regional: RFREM). El resto de estaciones con monitor de  $O_3$ , están representadas mediante círculos negros. Datos de 2019.

Puertollano cuenta con una de las áreas más fuertemente industrializadas de la región, donde actualmente operan (o han operado durante el periodo de estudio), importantes focos emisores de contaminantes atmosféricos (Fig. 2) siendo el sector industrial el emisor predominante de  $NO_x$  y VOCs de origen antropogénico.

Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR, 2021), durante el periodo 2008-2019 operaron, entre otros focos, (i) dos centrales térmicas (E.On y Elcogas clausuradas a finales de 2013 y 2015, respectivamente), (ii) industrias del sector químico (Repsol Química, producción de plásticos; Air Liquide, gases industriales y Fertiberia, fertilizantes y compuestos nitrogenados), además de (iii) una petroquímica (Repsol, refino de petróleo). En una campaña intensiva de mediciones realizada en 2008, Diéguez et al. (2009b) destacaron altos niveles de concentración de hidrocarburos de origen industrial, tanto lineales como aromáticos, en comparación con estudios realizados cerca de otras zonas fuertemente industrializadas.

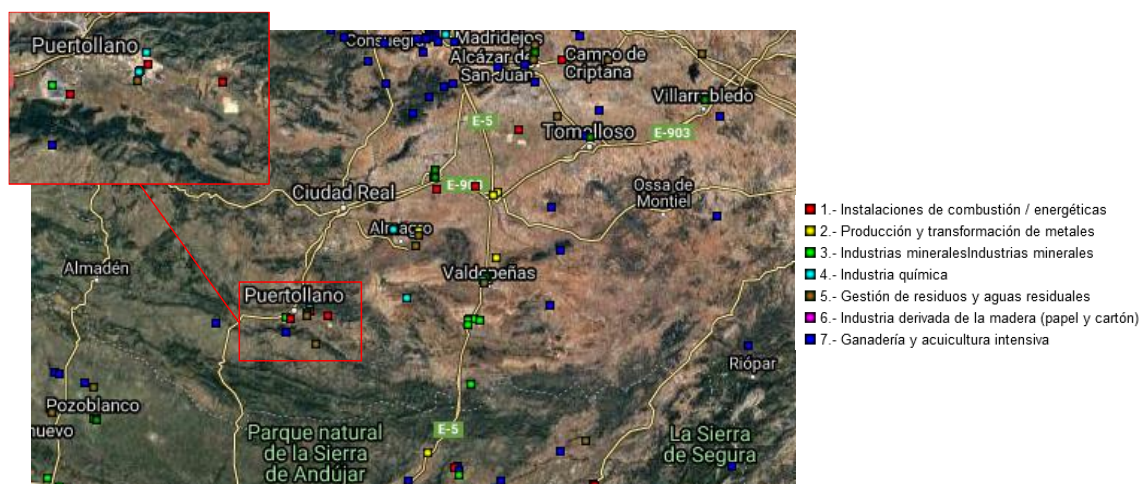


Figura 2. Fuentes de emisiones puntuales en Puertollano y zonas limítrofes. Información proveniente del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes del 2020 (PRTR, 2021).

También es preciso considerar las emisiones del tráfico de la zona, con una importante contribución de tráfico pesado (Diéguez et al., 2009b).

### 3.2 Bases de datos utilizadas

Para la realización de este estudio, se han utilizado los datos de estaciones de vigilancia de la calidad del aire disponibles en España de la base de datos del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD, 2021), que cumplen los criterios de disponibilidad siguientes: (i) están dotadas de monitor de  $O_3$ , (ii) disponen de un 75% de datos válidos anuales durante un mínimo de nueve años dentro del periodo de estudio, y (iii) son estaciones que están en activo (disponen de datos válidos al menos uno de los últimos dos años, 2018 o 2019).

En aquellos apartados donde se estudian la distribución espacial y tendencias de las métricas de  $O_3$  y precursores, se utilizan datos de todas las estaciones españolas, exceptuando las de las Islas Canarias. En el apartado donde se analiza la dinámica del  $O_3$  en Puertollano, se utilizan los datos de doce estaciones, cuatro de las cuales son las localizadas en Puertollano, más otras ocho estaciones de interés localizadas en zonas colindantes, ver Figura 1.

En esta misma figura se muestra el resto de estaciones disponibles equipadas con monitor de  $O_3$  (círculos negros) en la zona de estudio y zonas colindantes, y se observa que, como ya indicaron Diéguez et al. (2014) para el año 2012, en la actualidad (2019), la cobertura de estaciones para la vigilancia del  $O_3$  en CLM sigue siendo escasa, especialmente en el sur. Ello se hace especialmente evidente con la falta de estaciones de tipo rural, de las que sólo hay dos en CLM: Campisábalos (Guadalajara) y San Pablo de los Montes (Toledo), ambas pertenecientes a



la red EMEP y situadas en la mitad norte. Como se verá más adelante, son relativamente pocas las estaciones españolas que registran un número parecido de superaciones de los umbrales horarios legislados que las estaciones de Puertollano. Por ello, en el apartado donde se analizan los episodios de contaminación aguda en Puertollano, se estudian los patrones de la superación del UI de la Directiva en la estación de Campo de Fútbol a lo largo del periodo, y se comparan con los de las estaciones de El Atazar (Madrid) y Tona (Norte de Barcelona), estaciones con registros similares de superación del UI.

Para caracterizar la variabilidad espacial de los niveles de fondo de  $\text{NO}_2$  a nivel regional, y complementar la información de las medidas a nivel superficial, se han utilizado medidas diarias de la columna troposférica de  $\text{NO}_2$  proporcionadas por (i) Ozone Monitoring Instrument spectrometer (OMI-NASA, OMI Team, 2012; Krotkov and Veefkind, 2016), instalado en el satélite AURA del Earth Observing System (EOS) de la NASA, con una resolución de píxel de unos  $13 \times 24$  km y cobertura temporal desde 2005 y (ii) Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI-ESA; Veefkind et al., 2012) instalado a bordo del satélite Sentinel-5 Precursor (SP-5) de la Agencia Espacial Europea (ESA). Desde finales de 2017 TROPOMI provee mediciones con una resolución significativamente mayor que OMI-NASA ( $3,5 \times 7$  km inicialmente y  $3,5 \times 5,5$  km desde verano de 2019). Aunque sólo se utilizan aquí los datos de 2019, su mayor resolución de las observaciones permite estudiar con mayor detalle los patrones espaciales.

Las abreviaciones usadas para indicar el tipo de estación de calidad del aire son: urbana (de tráfico: UT, industrial: UIN, de fondo: UF), suburbana (de tráfico: ST, industrial: SI, de fondo: SF) y rural (industrial: RI, de fondo: RF y de fondo regional: RFREM).

### 3.3. Métricas de $\text{O}_3$ : niveles actuales y estimación de tendencias.

En este informe se utilizan algunas métricas relevantes para el estudio del  $\text{O}_3$ :

(i) SOMO35, o suma anual de las MDA8h por encima de las 35 ppb ( $70 \mu\text{g m}^{-3}$ ), indicador en línea con los valores guía de la OMS y utilizado por la EEA para evaluar la exposición de la población a niveles de  $\text{O}_3$  en la franja media-alta de la distribución de concentraciones.

(ii) número de días con  $\text{MDA8h} > 120 \mu\text{g m}^{-3}$  (equivalente al número de superaciones del VOLP), que dan una indicación de la magnitud de la contaminación crónica por  $\text{O}_3$ .

(iii) número de superaciones horarias y diarias del UI ( $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ), que dan una indicación del número y magnitud de episodios agudos de contaminación por  $\text{O}_3$ .

Además, se analizan los promedios entre abril y septiembre (temporada de  $\text{O}_3$ ) de las concentraciones de NO y  $\text{NO}_2$  medidas en las estaciones y los niveles de  $\text{NO}_2$  troposférico observados con TROPOMI-ESA (verano) y OMI-NASA (abril-septiembre).

Para los datos de cada estación de calidad del aire, se calculan, a partir de los promedios anuales de las métricas definidas, (i) los niveles actuales, calculados como promedio en el periodo 2015-2019, y (ii) las tendencias temporales para el periodo de 12 años establecido más arriba (2008-2019), periodo superior al mínimo de 10 años necesario para estimar de forma robusta tendencias a corto plazo de  $\text{O}_3$  (Monks et al., 2015). Las tendencias se estiman mediante el

método Mann Kendall y el estimador Theil Sen, utilizando el paquete Openair implementado en lenguaje R (R Core Team, 2021; Carlslaw and Ropkins, 2012) y se consideran estadísticamente significativas si el  $p$ -valor  $< 0,1$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Precursores de O<sub>3</sub>: patrones espacio-temporales

La Figura 3 muestra las concentraciones promedio de abril a septiembre de NO y NO<sub>2</sub> medidas en las estaciones de calidad del aire (a,b) y de NO<sub>2</sub> de fondo medido por TROPOMI-ESA (c) y OMI-NASA (d). Se observa que los niveles de NO medidos en las estaciones dentro y alrededor de Puertollano (todas de tipo industrial), son relativamente bajos ( $3\text{--}6\text{ }\mu\text{g m}^{-3}\text{ NO}$ ), en línea con otras estaciones UI y SI relativamente cercanas como Villaharta o Bailén u otras estaciones andaluzas. En cuanto al NO<sub>2</sub>, las concentraciones medidas en las estaciones de Puertollano, son de moderadas a medias (hasta  $17\text{ }\mu\text{g m}^{-3}\text{ NO}_2$  en Calle Ancha), en línea también con otras estaciones cercanas del mismo tipo.

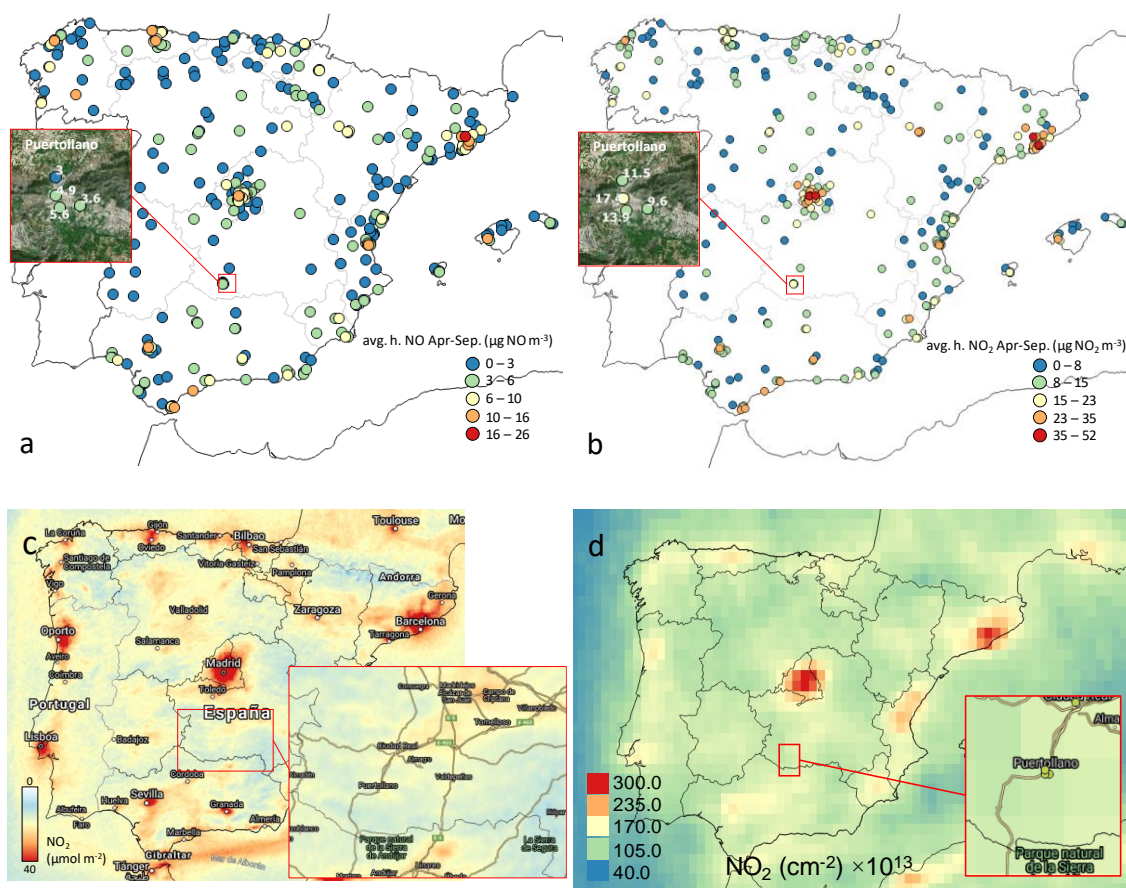


Figura 3. Variación espacial actual (2015-2019) del promedio de abril a septiembre de concentraciones de: (a) NO y (b) y NO<sub>2</sub> medidas en las estaciones. No se han filtrado estaciones en función de la disponibilidad de datos. Distribución espacial de niveles promedio de NO<sub>2</sub> troposférico observados (c) en los meses de verano (junio-agosto) con TROPOMI-ESA en 2019 con alta resolución ( $3,5\times 5,5\text{ km}$ ) (en  $\mu\text{mol por m}^2$ ) y (d) abril-septiembre con OMI-NASA en 2015-2019 con resolución media ( $13\times 24\text{ km}$ ) (en moléculas de NO<sub>2</sub> por  $\text{cm}^2$ )

En cuanto a las mediciones de  $\text{NO}_2$  de fondo realizadas por TROPOMI-ESA en verano de 2019, se observa un foco en el área industrial de Puertollano (Fig. 3 c). Sin embargo, los niveles de  $\text{NO}_2$  allí registrados no son especialmente elevados ( $21 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), en comparación con otras zonas como las cercanas a las centrales de biomasa y/o cogeneración de Campo de Criptana y del noreste de Linares ( $29\text{-}32 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), o grandes focos más lejanos como Sevilla ( $50 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), Granada ( $54 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), Valencia ( $55 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), Barcelona ( $82 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) o Madrid (hasta  $90 \mu\text{mol m}^{-2}$ ). Con una resolución menos detallada que no permite distinguir fuentes puntuales, los datos de OMI-NASA sí permiten calcular los niveles de  $\text{NO}_2$  troposférico promedio actuales (2015-2019), así como las tendencias en el periodo 2008-2019. En el área de Puertollano (Fig. 3 d), los niveles de  $\text{NO}_2$  troposférico (OMI-NASA) entre abril y septiembre son de bajos a moderados ( $130\text{-}150 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), en comparación con los valores más altos de áreas como Sevilla, Murcia, Valencia, Barcelona y Madrid (hasta 184, 184, 218, 295 y  $315 \cdot 10^{13} \text{ molec. cm}^{-2}$ , respectivamente).

La Figura 4 muestra las tendencias con significancia estadística (s.e;  $p\text{-valor} < 0,1$ ) durante el periodo 2008-2019 de los niveles de NO (a) y  $\text{NO}_2$  (b) medidos en las estaciones de calidad del aire y  $\text{NO}_2$  de fondo (c) observado mediante OMI-NASA.

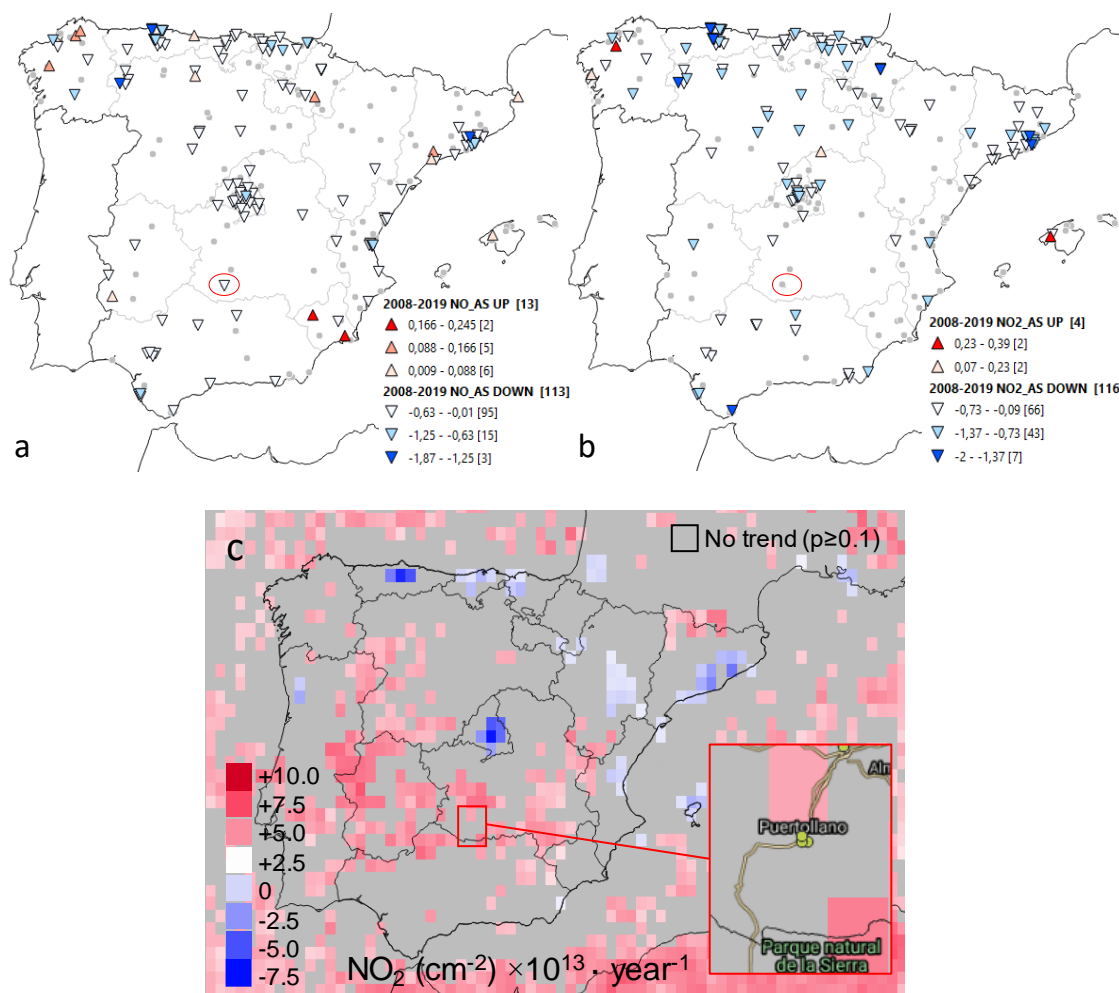


Figura 4. Distribución espacial de las tendencias con significancia estadística ( $p < 0,1$ ) detectadas en las estaciones de calidad del aire 2008-2019 en abril-septiembre de (a) NO y (b)  $\text{NO}_2$  y (c) mediante observaciones de  $\text{NO}_2$  troposférico de fondo del satélite OMI-NASA. La elipse roja indica la zona de Puertollano en (a) y (b). Los círculos grises en (a) y (b) indican estaciones con ausencia de tendencia con significancia estadística ( $p \geq 0,1$ ), igual que en las áreas que engloban los píxeles grises en (c).

A nivel nacional un 39% y un 35% de las estaciones de calidad del aire con monitor de  $O_3$  registraron una tendencia con s.e. decreciente en las concentraciones de  $NO$  y  $NO_2$  en el periodo 2008-2019. En Puertollano, las concentraciones de  $NO$  y  $NO_2$  se mantuvieron estables, siendo la única tendencia con s.e. la detectada en la estación de Campo de Fútbol (la más cercana al área industrial), con un descenso en los niveles de  $NO$  ( $-0,3 \mu g m^{-3}$  o  $-5,8\%$  al año). Los niveles de  $NO_2$  troposférico en Puertollano se mantuvieron estables en el periodo, sin embargo, se observan aumentos con s.e. en gran parte de la mitad sur de CLM y en los píxeles colindantes, en el norte y sureste de Puertollano ( $+3-3.5 \cdot 10^{13} molec cm^{-2}$ ;  $+1.5-3\%$  anual).

#### 4.2 Dinámica del $O_3$ : patrones espacio-temporales

La Figura 5 muestra la variación espacial actual (2015-2019) a nivel nacional de algunas de las métricas de  $O_3$  relevantes. Se observa como en Puertollano, los niveles de SOMO35 (a), utilizados para evaluar la franja media-alta de la distribución de concentraciones de  $O_3$ , son en todos los casos inferiores a los observados en estaciones cercanas. Además, aunque la estación de Campo de Fútbol se acerca al umbral de  $6000 \mu g m^{-3} \cdot día$  propuesto por Ellingsen et al. (2008) y adaptado por múltiples estudios como umbral crítico, todas las estaciones de Puertollano registran valores por debajo del mismo, contrariamente a las estaciones cercanas, que lo superan.

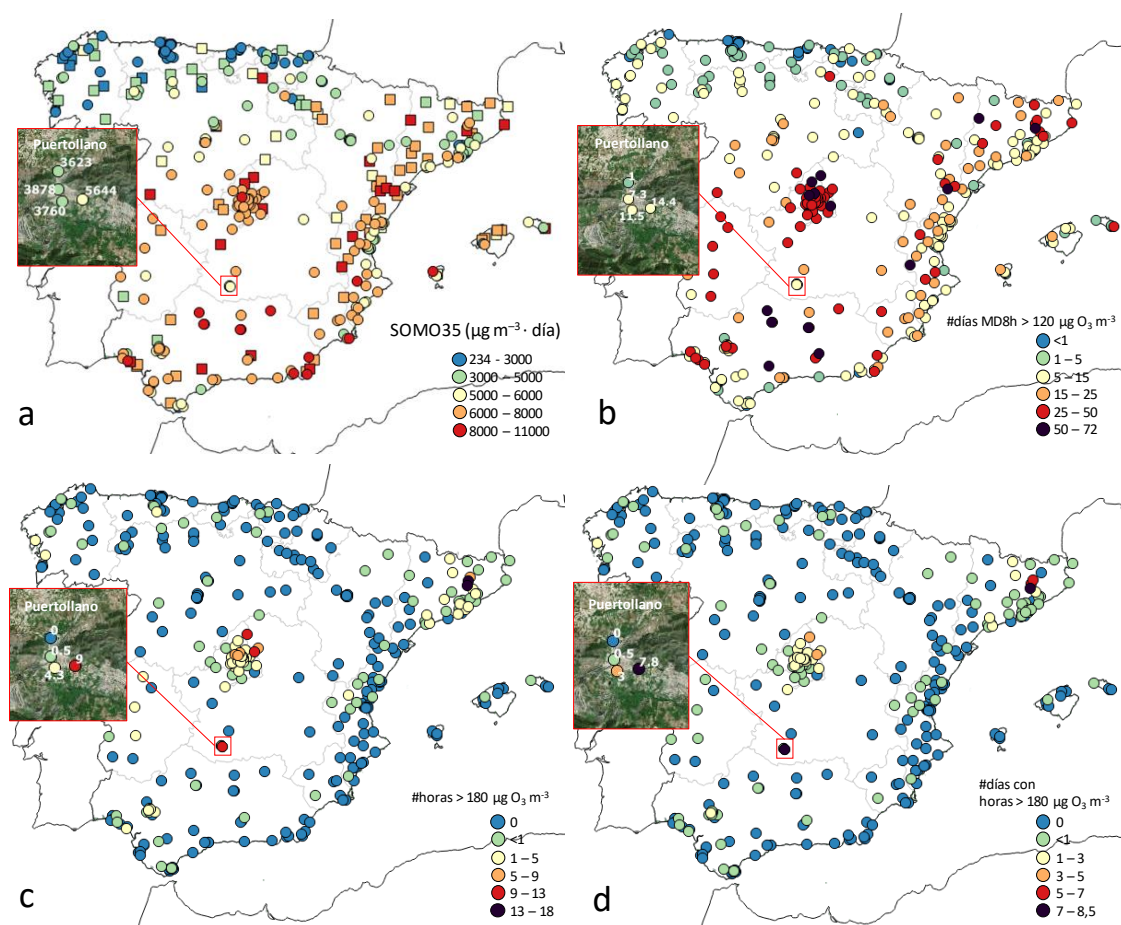


Figura 5. Variación espacial actual (2015-2019) de (a) SOMO35, (b) número de días con  $MD8h > 120 \mu g m^{-3}$  (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (c) número anual de superaciones del UI (promedio horario  $180 \mu g m^{-3}$ ) y (d) número anual de días con superación del UI.

En cuanto al número de días al año con superación del VOLP (Fig. 5b), en CLM sólo las estaciones que reciben la influencia del penacho de Madrid son las que registran valores que implican superación del VO (>25 días), siendo Azuqueca de Henares y Guadalajara, ambas UF (hasta 40 días de superación del VOLP) situadas en el noreste de Madrid y Estación de la Sagra (SF), Toledo (UF) y San Pablo de los Montes (EMEP, hasta 47 días), en el suroeste. Las otras estaciones de la comunidad tienden a registrar valores por debajo del VO, pero siempre mayores (16-20 días) que los registrados en Puertollano (1-14 días). La estación EMEP de Zarra (en la Comunidad Valenciana) y algunas estaciones del Valle del Guadalquivir, también registran niveles muy por encima del VO, como Villaharta (SI) o Asomadilla (UF), con hasta 59 días de superación del VOLP.

La superación del UA en España es poco frecuente (no mostrado en la figura). Es muy importante resaltar, que la estación de calidad del aire española que registra un mayor número de superaciones de dicho umbral, está situada en Puertollano (Campo de Fútbol, tipo SI), con 3 superaciones cada 5 años, seguida de varias estaciones catalanas (Montseny, tipo RFREM, con 2 superaciones cada 5 años y otras 5 estaciones con 1), así como una estación gallega (Noia, tipo RFREM, 1 cada 5 años).

La Figura 5 c, muestra la variación espacial actual (2015-2019) de las superaciones del UI. Se observa un patrón distinto al de las dos métricas anteriores, en el que destacan los valores de Puertollano. Obviando las estaciones madrileñas, así como la estación manchega de Azuqueca de Henares, muy cercana a la frontera con la comunidad de Madrid (10 superaciones anuales del UI), en Puertollano (Campo de Fútbol), se registran hasta 9 superaciones anuales del UI cada año, valor muy superior a cualquier estación de la mitad sur española (hasta 3,6 en Cáceres o 2,4 en Sevilla o 4,2 en Toledo, esta última también bajo la influencia del penacho de Madrid). Dentro de Puertollano, se observa un patrón espacial de las superaciones del UI en el que hay un fuerte gradiente decreciente de 9 a 0 superaciones anuales del UI cuanto más lejos del área industrial y petroquímica (Fig. 5 c). Como indicaron Diéguez et al. (2009b), este comportamiento, con grandes variaciones de concentración en distancias relativamente pequeñas indica la relevancia de procesos y emisiones locales durante los episodios. La Figura 5d, complementa la Figura 5c y muestra el número de días al año en los que las estaciones superan el UI. Se observa que, como se indica más adelante, Campo de Fútbol y Tona (norte de Barcelona), registran el número más alto de días al año con superación del UI en España (8 días), pero en Puertollano los episodios tienden a ser más cortos, con un 80% de los mismos de una hora de duración.

La variación espacial de los niveles de SOMO35 y del número de días de superación del VOLP, no muestra un problema de contaminación crónica de O<sub>3</sub> en comparación con gran parte del sur español, Figura 5a y b. Sin embargo, la variación espacial de las superaciones horarias del UA (no mostrado en la figura) y del UI, (Fig. 5c y d) evidencian que el área de Puertollano está afectada por episodios agudos de O<sub>3</sub>, registrando un número elevado de superaciones anuales del UI (hasta 9), que se acerca a los de áreas a sotavento de grandes focos de contaminación como Madrid (hasta 10) o norte de Barcelona (Tona, hasta 18).

La Figura 6 muestra la estimación de tendencias de las métricas estudiadas a nivel nacional. En España, para el SOMO35, número de días con superación del VOLP y superaciones del UI, sólo un 14%, 10% y 0,6% de las estaciones mostraron aumentos con s.e., respectivamente, especialmente en Madrid, y un 7%, 11% y 0%, descensos. No se registraron tendencias con s.e.



en las estaciones de Puertollano a lo largo de 2008-2019 ni en estaciones cercanas en ninguna de las métricas excepto un descenso muy leve de SOMO35 ( $-130 \mu\text{g m}^{-3} \cdot \text{día año}^{-1}$ ) en la estación de Calle Ancha (Fig. 6 a).

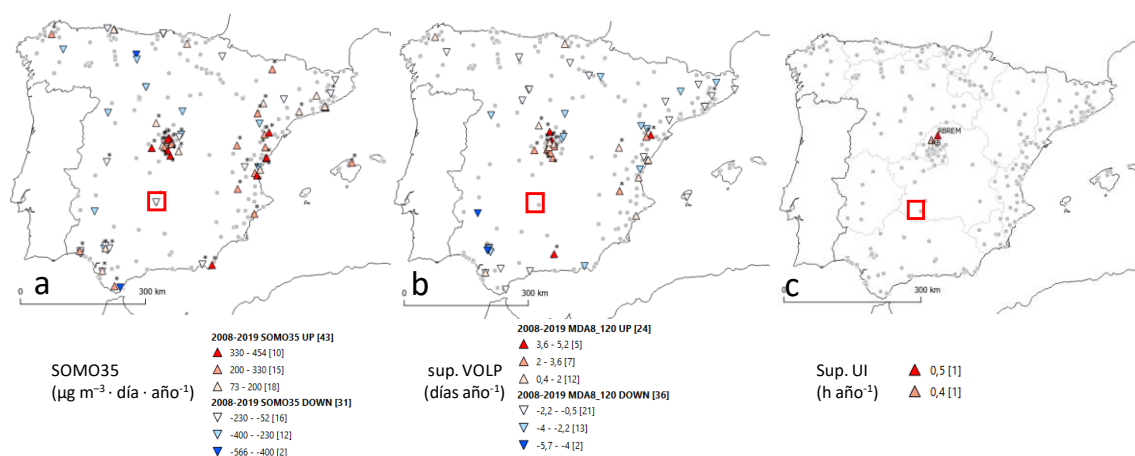


Figura 6. Estimación de tendencias con significancia estadística ( $p < 0,1$ ) durante 2008-2019, de (a) SOMO35, (b) número anual de superaciones del VOLP y (c) número anual de superaciones del UI (promedio horario  $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ). El cuadrado indica la localización de las estaciones de Puertollano.

La Figura 7 muestra los ciclos semanales de las MD8h de  $\text{O}_3$  para cada mes en las estaciones de Puertollano y algunas estaciones cercanas. Se observa en todos los casos un claro carácter estacional de las concentraciones de  $\text{O}_3$ , donde las máximas concentraciones se dan en los meses de verano y especialmente en julio, de acuerdo a las condiciones de alta insolación y temperaturas que favorecen la producción de  $\text{O}_3$ .

En julio, las estaciones con mayores concentraciones MD8h son Villanueva del Arzobispo en el interior del Valle del Guadalquivir y Caravaca, en el interior de Murcia ( $115\text{-}124 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ). Las otras estaciones consideradas, registran siempre concentraciones por encima de los  $110 \mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$ .

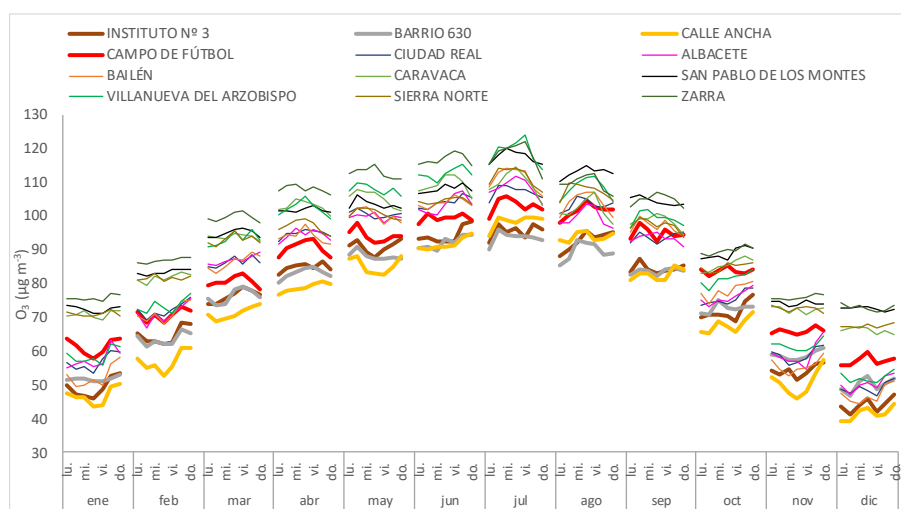


Figura 7. Ciclos semanales promedio de concentración de  $\text{O}_3$  por mes, calculados a partir de las MD8h para el periodo 2008-2019. Se destacan en línea gruesa las estaciones de Puertollano.

Como se ha indicado más arriba, las estaciones de Puertollano destacan por registrar concentraciones de  $O_3$  menores que el resto de estaciones consideradas (desde 96-99  $\mu g O_3 m^{-3}$  en Barrio 630, hasta 99-105  $\mu g O_3 m^{-3}$  en Campo de Fútbol), por debajo también de las registradas en estaciones urbanas relativamente cercanas. Durante los meses fríos, las estaciones urbanas analizadas (Albacete, Ciudad Real o las de Puertollano), tienden a presentar perfiles con mayores niveles de  $O_3$  los fines de semana y lunes (efecto parecido al efecto fin de semana). En cambio, en las estaciones de fondo rural/regional (Zarra, San Pablo de los Montes, Caravaca), los perfiles tienden a ser planos. Durante los meses cálidos se observa un comportamiento diferenciado, con perfiles de  $O_3$  en forma de 'η', en donde los niveles de  $O_3$  son más bajos los fines de semana en las estaciones de fondo rural/regional. Ello indica la aportación significativa de  $O_3$  a partir de formación y transporte local/regional de alguna ubicación urbana y/o industrial donde la emisión de precursores disminuye durante sábados y domingos, y cuyo efecto se evidencia con un día de desfase en los bajos niveles de  $O_3$  en domingo y lunes debido al transporte. Este es un efecto inverso al típico patrón urbano semanal de  $O_3$ , descrito más arriba. En Puertollano, aunque sin mostrar un efecto fin de semana marcado, los perfiles de junio, agosto, y de julio en algunas estaciones, tienden a mostrar un aumento de las concentraciones a lo largo de la semana. Sin embargo, como se verá más adelante, los patrones mensuales y semanales que siguen las estaciones de Puertollano durante los episodios agudos, son distintos a los patrones de las concentraciones MDA8h promedio mostradas en la Figura 7.

La Figura 8, muestra los ciclos diarios promedio del mes de julio, de (a)  $O_3$  y (b) ' $O_x$ ', ( $O_x = O_3 + NO_2$ ) concepto propuesto por Kley y Geiss (1994) para disminuir el efecto del consumo (o titración) de  $O_3$  por NO en áreas contaminadas con altos niveles de NO. Las estaciones de Puertollano registran las concentraciones más bajas de  $O_x$ , lo que apunta a que las también menores concentraciones de  $O_3$  observadas, no son causadas por titración por NO.

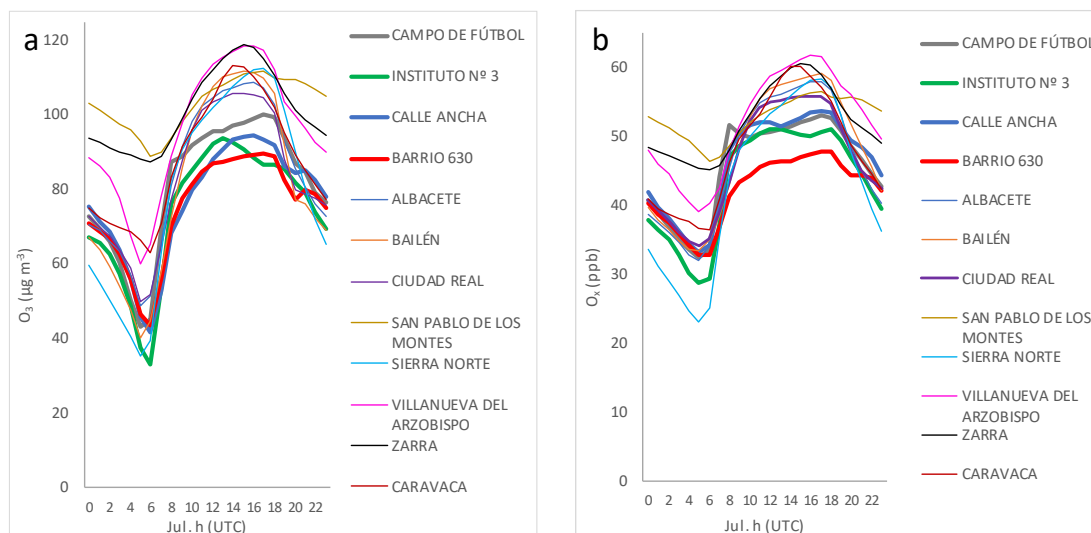


Figura 8. Ciclos diario promedio de concentración de (a)  $O_3$  y (b)  $O_x$  en julio durante el periodo 2008-2019 de las estaciones seleccionadas. Se destacan en línea gruesa las estaciones de Puertollano.

Como es esperable, las estaciones de fondo regional (San Pablo de los Montes y Zarra) muestran poca variabilidad de concentraciones de  $O_3$  (Fig. 8a) con niveles nocturnos altos a causa de su posición en cotas elevadas (ambas ~900 m s.n.m.), alejadas de fuentes emisoras de compuestos

consumidores y probablemente bajo la influencia de capas de aire ricas en  $O_3$ . Lo contrario sucede en las estaciones de Puertollano que, en comparación, registran los valores nocturnos más bajos.

Los ciclos diarios de  $O_x$  (Fig. 8b) muestran aumentos abruptos de concentración desde las 6-7h UTC hasta las 11-12h UTC, por fumigación de  $O_3$  de capas superiores y formación local). A partir de las 12h UTC, el aumento de concentraciones se suaviza hasta llegar a picos de  $O_x$  alrededor de las 17h UTC en todas las estaciones. En las estaciones de Puertollano, el aumento de concentraciones posterior a las 12h UTC es más suave que en las otras estaciones y en algunos casos marca mínimos relativos, como en Instituto n°3 (16h UTC) y Calle Ancha (13h UTC).

En los ciclos diarios de  $O_x$ , Campo de Fútbol, destaca con un pico de  $O_x$  a las 8h UTC de la mañana que no se observa en el ciclo de  $O_3$ . Teniendo en cuenta que las emisiones de tráfico de hora punta se dan a las 6h UTC (ver picos de CO y NO en la Fig. 11), indica que probablemente se trata de un pico de  $NO_2$  secundario generado de la oxidación de NO por  $O_3$ .

Así pues, claramente por la noche se produce un consumo de  $O_3$  en superficie por deposición y ozonólisis que reduce marcadamente los niveles de  $O_x$ . Las emisiones de precursores de  $O_3$ , en gran parte industriales continúan en una cuenca muy cerrada, en la zona del Campo de Fútbol y más abierta en la ciudad, en donde se desarrollan frecuentemente inversiones térmicas que impiden la dispersión de los contaminantes y acumulan estos en la base de las mismas. Allí se genera y acumula  $O_3$  a primeras horas del día formando estratos con altos niveles de  $O_3$  y otros contaminantes acumulados ( $SO_2$ ,  $NO_2$ , CO, entre otros). Cuando la radiación solar es suficientemente intensa para producir celdas de convección que rompan la inversión térmica, se producen fumigaciones de tipo Hewson (Millán 2009; Diéguez et al, 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014) desde la base de la inversión, con impactos en superficie muy cortos (generalmente 1 h) pero muy intensos. Esta fumigación se produce a diferentes horas a lo largo del año, sobre 8h UTC en verano (con mayor intensidad de la radiación) y a las 12-13h UTC, fuera del verano (ver más abajo), donde se necesita más tiempo generar celdas convectivas que rompan la inversión térmica y fumiguen la superficie. En verano, el calentamiento progresivo hace crecer la capa de mezcla muy marcada y rápidamente hasta varios kilómetros de espesor. Este crecimiento de la capa de mezcla por un lado (i) destruye completamente la capa de mezcla y diluye sus contaminantes (incluido el  $O_3$ ) terminando con los episodios agudos de  $O_3$ ; pero por otro lado (ii) alcanza masas atmosféricas más altas que transportan  $O_3$  desde otras cuencas de Iberia, Europa, hemisférico y estratosférico. Este segundo flujo de  $O_3$  desde capas altas y la generación de  $O_3$  del mismo día genera un 'plateau' de altas concentraciones a partir de las 9h UTC en verano, hasta las 17 h UTC. Se observa también en este periodo entre 9-17h UTC en verano un ligero incremento con picos tardíos (17 h) que indican que además del flujo vertical hay un transporte en superficie de  $O_3$  por (iii) masas de aire externas a la cuenca.

Así pues, el que (i) exista una diferencia tan marcada entre las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, donde está situada la ciudad, y la del Campo de Fútbol, encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión; así como (ii) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica; muestran que el origen de los episodios de  $O_3$  agudos tienen causas



básicamente locales (industria local), y que de no producirse éstos, los niveles de  $O_3$  no superarían los umbrales de la legislación.

#### 4.3 Contaminación episódica por $O_3$ : tendencias y patrones de las superaciones de los umbrales horarios

Dado que la superación del UA es poco frecuente en España, en este informe se consideran episodios de contaminación aguda, aquellos en los que se supera el UI. En este apartado se estudian dichos episodios en Puertollano y se comparan con algunas estaciones de otras cuencas españolas con similares registros.

Como se ha comentado más arriba (Figura 5d), en 2015-2019, un número reducido de estaciones de calidad del aire de sólo tres cuencas aéreas españolas registran al año más de 3 días con superación del UI, alguna de las cuales suele superar dicho umbral múltiples veces durante el día. Dichas cuencas aéreas y estaciones son Norte de Barcelona (Tona, tipo RF, >8 días), Puertollano (Campo de Fútbol, 8 días) y Madrid (El Atazar, tipo RFREM ~5 días). Cuando se considera el número absoluto de superaciones horarias del UI, las estaciones del norte de Barcelona destacan con respecto a las otras dos cuencas, con hasta 18 superaciones al año (Tona) en comparación a las 10 y 9 de El Atazar y Puertollano, respectivamente. Ello se debe a que, como indica la Figura 9, y considerando todo el periodo 2008-2019, los eventos de superación del UI en Puertollano son generalmente cortos, con la gran mayoría (80%) de los mismos de sólo una hora de duración, un 14% de 2 horas y sólo ocasionalmente de 3 o 4 horas de duración (3% y 4% respectivamente). En las otras dos cuencas, especialmente en la estación de Tona, los episodios de mayor duración son habituales, con un 37, 29 y 23% de los mismos de 1, 2 y 3 horas de duración. Se observa que se han llegado a dar episodios de 5 y hasta 6 horas seguidas con concentraciones de  $O_3$  mayores al UI.

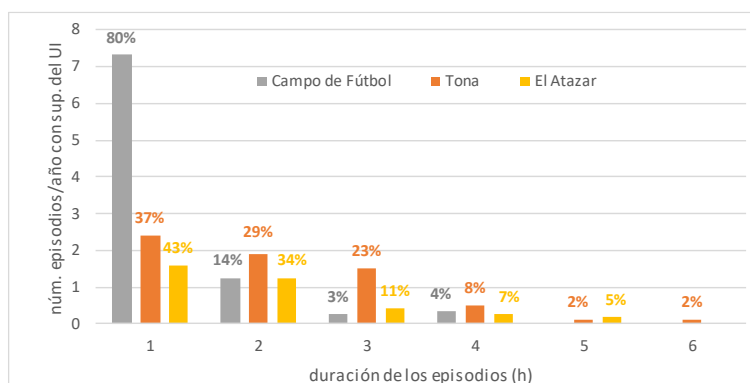


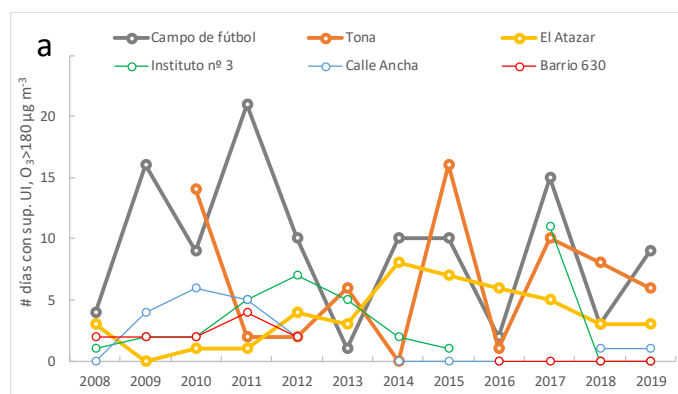
Figura 9. Número de episodios anuales con superación del UI ( $180 \mu g m^{-3}$ ) y duración de los mismos en Puertollano (Campo de Fútbol), Norte de Barcelona (Tona) y Madrid (El Atazar) para el periodo 2008-2019, excepto para Tona 2010-2019. El eje vertical indica el número de ocasiones en las que la concentración de  $O_3$  supera el UI y el eje horizontal indica la duración en horas de dichas superaciones del UI. Para cada duración (de 1 a 6 horas), los porcentajes en cada columna indican la proporción de episodios que duran las horas indicadas en cada estación. Por ejemplo, en Puertollano, en los días que existe superación del UI, en el 80% de los casos, la concentración está por encima del UI sólo durante 1 hora.

La Figura 10, muestra las tendencias y patrones de las superaciones del UI en todas las estaciones de Puertollano con monitor de  $O_3$  y se comparan con las estaciones de Tona y El Atazar.

A lo largo del periodo 2008-2019, ninguna de las estaciones consideradas registra tendencias con s.e. en la evolución anual de los días con superación del UI (Figura 10 a). Centrándonos en Puertollano, (Campo de Fútbol), la tendencia a la disminución de días con superación del UI observada por Diéguez et al. (2009b) en 2002-2007, parece anularse al observar los años siguientes. En nuestro periodo de estudio, se observa un patrón irregular de días con superación, el cual muestra un pico claro en 2011 (21), aunque sensiblemente inferior al máximo observado por Diéguez et al., 2009b en 2004 (30). Si se considera el periodo completo entre 2002 y 2019 para esta misma estación (no mostrado en la figura), no se observa tampoco tendencia con s.e. En las otras estaciones de Puertollano, a pesar de no observarse tendencias en todo el periodo, a nivel cualitativo se observa un descenso de las superaciones del UI en las dos estaciones más al norte, que a su vez son las más alejadas del complejo industrial y petroquímico, y las que registran un menor número de superaciones del UI de promedio. Tal es así, que Barrio 630, la estación más al norte de la ciudad, no registra superaciones en los últimos 4 años (sin datos en 2015). Por otro lado, la estación de Instituto nº3, muestra el máximo en 2017 (11), cercano al registro Campo de Fútbol (15) para el mismo año.

En Tona, con un máximo de 16 días con superación en 2015, la variabilidad interanual es mucho mayor que en El Atazar, estación que en los últimos 6 años (periodo insuficientemente largo para estimar tendencias con s.e.), muestra un descenso casi lineal de los mismos. Sin embargo, cuando se considera el número de superaciones del UI al año en El Atazar (no el número de días con superación), sí existe tendencia creciente con s.e., junto con la estación de Guadalix de la Sierra (Figura 6c).

La Figura 10b muestra el patrón mensual de días con superación del UI en las estaciones indicadas. En El Atazar y Tona, casi la totalidad de superaciones se dan en los meses de verano (junio a agosto; 95% y 97% de las ocasiones, respectivamente en cada estación), siguiendo el mismo patrón que la mayor parte de estaciones españolas cuando registran niveles altos de  $O_3$  (Querol et al., 2016; Gaudel et al., 2018). En estas estaciones, julio es el mes con mayor proporción y número de días/año con superación del UI (59-60% y 2-4 respectivamente en El Atazar y Tona), coincidiendo con la época del año en la que se dan (i) las condiciones óptimas para la formación de  $O_3$ , (ii) la mayor frecuencia e intensidad de brisas de mar y montaña que pueden transportar precursores a sotavento de grandes focos de emisión y/o  $O_3$ , (iii) mayor frecuencia e intensidad de procesos convectivos y de recirculación/acumulación de contaminantes, entre otros factores (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Castell et al., 2008; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018).



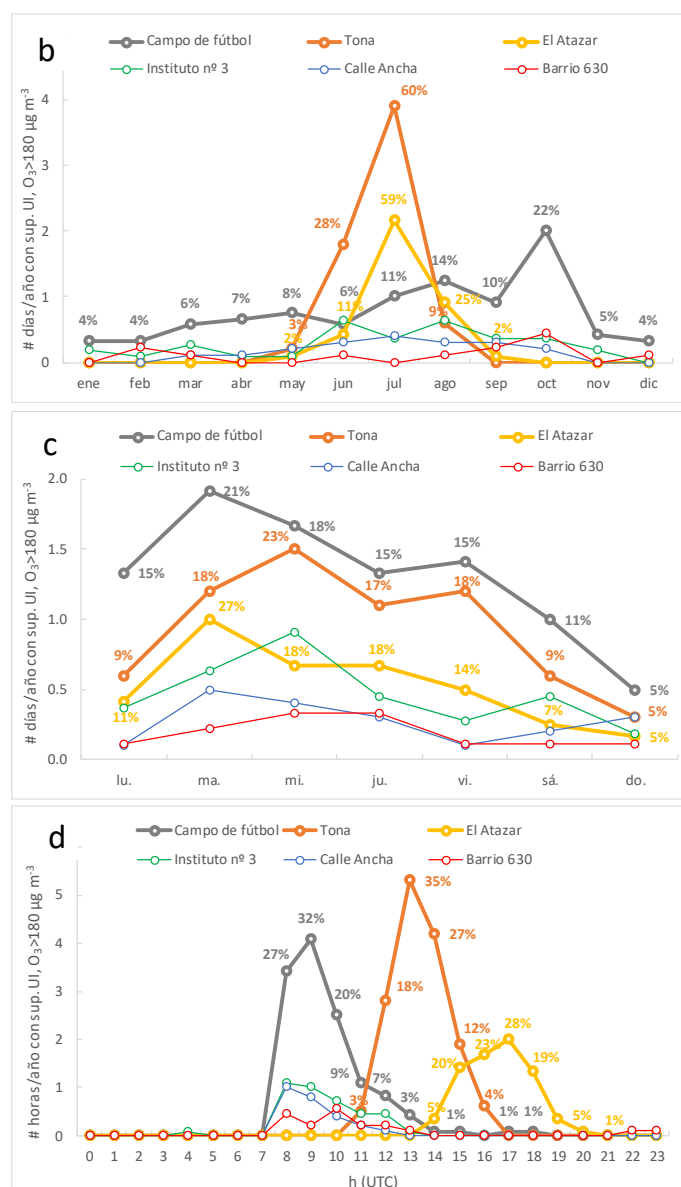


Figura 10. Tendencias y patrones de las superaciones del UI. a) Evolución interanual (2008-2019) de los días con superación del UI. b) Patrón mensual de los días con superación del UI. Para cada estación y mes, los porcentajes muestran la proporción de dichas superaciones ocurridas en la estación y mes indicados. c) Patrón semanal de los días con superación del UI. Para cada estación y día de la semana, los porcentajes muestran la proporción de dichas superaciones ocurridas en la estación y día indicados. d) Patrón diario de las horas con concentración superior al UI. Para cada estación y hora del día, los porcentajes muestran la proporción de dichas superaciones ocurridas en la estación y hora indicados. En los paneles b-d, los ejes verticales están normalizados por el número de años con datos válidos en cada estación, para poder comparar entre las distintas estaciones, que disponen de distinta cobertura temporal de datos válidos (El Atazar y Campo de Fútbol 12 años, Instituto N°3, 11 años, Tona y Calle Ancha, 10 años, Barrio 630, 9 años. Para todos los casos se muestran las estaciones de Puertollano, así como Tona (Norte de Barcelona) y El Atazar (Madrid).

En cambio, en Puertollano, las estaciones siguen un patrón totalmente diferenciado en el que las superaciones se dan durante todo el año, incluyendo los meses de invierno. De esta manera, en la estación de Campo de Fútbol, en verano sólo se dan una cuarta parte de los días de superación del UI (en Tona y El Atazar >95%), y durante el resto de meses, dicha proporción varía entre el 4 y el 10%, excepto en octubre, donde se observa un marcado máximo (22%), muy por encima del resto de meses del año. Este máximo en octubre está gobernado por años en los

cuales la mayor parte de dichas superaciones se han dado en este mes, como por ejemplo 2009, 2011, 2014, 2017 y 2019, todos con más de 4 días con concentraciones horarias superiores al UI. Aunque no se muestra en la figura, en esta misma estación, a lo largo del periodo de estudio, se han dado 25 superaciones del UA y casi la mitad de las mismas han ocurrido también en octubre. Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día, pues para romper dicha inversión por convección, son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio.

Es importante destacar que en el periodo 2002-julio de 2008, Diéguez et al. (2009b), observaron en Campo de Fútbol un patrón de superaciones del UI diferente al indicado aquí, en el que las superaciones del UI se daban en mayor número en junio, julio y agosto, con lo cual se denota un claro cambio de frecuencia estacional, cuyas causas desconocemos.

Las estaciones de Tona, El Atazar y Campo de Fútbol, muestran un patrón semanal de superaciones marcado (Fig. 10c), en el que se observan menos ocurrencias durante los fines de semana (frecuencia de 7-9% en sábados y 5% en domingos), en comparación con los días laborables, entre los cuales martes y miércoles suelen ser los días con mayor porcentaje de ocurrencia (hasta 27% y 23%, respectivamente). Ello pone de manifiesto un patrón semanal en las emisiones de alguno de sus precursores, que se emiten en menor cantidad (o no se emiten) durante sábados y domingos.

Aunque en los tres casos los lunes suelen marcar mínimos relativos respecto los días laborables, el porcentaje de ocurrencias del UI los lunes en El Atazar y especialmente en Tona, es inferior al resto de la semana, con el mismo porcentaje de superaciones el lunes que el sábado (9%). Ello causa que el perfil semanal en Tona, muestre forma de “U” invertida, e indica que el menor nivel de emisión de precursores en el Área Metropolitana de Barcelona el domingo, tarda un día en tener efecto en los niveles de  $O_3$  la Plana de Vic (Tona, 60 km a sotavento de la brisa), como indicaron (Massagué et al., 2019). En Puertollano, en cambio, el porcentaje de días con superación los lunes es equiparable a otros días de la semana, corroborando la cercanía de las fuentes de emisión de precursores de  $O_3$ .

En el periodo 2001-2007, Diéguez et al. (2009b), observaron un patrón semanal distinto en la misma estación de Campo de Fútbol, en el cual las superaciones del UI iban aumentando a lo largo de la semana hasta alcanzar el máximo en sábado. Indicaron que dicho comportamiento podía deberse a la recirculación de contaminantes durante los episodios, donde los contaminantes se almacenarían en estratos de reserva de un día para el siguiente, acumulándose a lo largo de la semana, incrementando la probabilidad de superación con el avance de la semana, siempre y cuando se mantuvieran las condiciones atmosféricas adecuadas.

La Figura 10d muestra el patrón horario de superaciones del UI. En este caso, las 3 estaciones mostradas exhiben comportamientos muy distintos, en los que Campo de Fútbol registra la mayor parte de las superaciones (60%) entre las 8-9h UTC de la mañana, Tona muestra un perfil con la mayor parte de las superaciones (80%) entre las 12 y las 14h UTC y el máximo (35%) a las 13h, y El Atazar, un perfil relativamente menos marcado, con la mayor parte de superaciones (90%) entre las 15 y las 18h UTC, con un máximo (28%) a las 17h UTC. Este desfase horario a lo largo del día en la ocurrencia de superaciones del UI observado en Tona y El Atazar, pone en

relieve el efecto del transporte de masas de aire contaminadas (precursores + O<sub>3</sub>) impulsadas por brisas de mar o montaña a distancias que permiten la generación de O<sub>3</sub> para luego afectar por la tarde a las estaciones receptoras situadas a sotavento de grandes focos emisores como son Barcelona y Madrid (Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018).

Este patrón de superaciones del UI diferenciado en Puertollano, con máxima frecuencia de las mismas durante la mañana, responde al fenómeno de fumigación tipo Hewson, donde por la mañana, cuando el calentamiento del terreno comienza a formar la capa de mezcla, los estratos de contaminación que durante la noche quedan atrapados y estratificados dentro de la masa de aire estable nocturna, descienden a nivel de superficie (Millán 2009; Diéguez et al. 2009a; 2009b; 2014).

La hora en la que se supera el UI en Campo de Fútbol varía a lo largo del año, ya sea por el cambio de horario invierno-verano, que modifica la hora de emisión de precursores (considerando horario UTC), ya sea por la variación del ciclo solar además de otros factores. Ello se puede observar en la Figura 11 a, que muestra el número de superaciones del UI por mes del año y hora del día. En los meses centrales del año, éstas suelen darse más temprano (8h UTC), y a medida que los meses son más fríos, la hora de superación ocurre más tarde, hasta llegar a un máximo a las 11-12h UTC en invierno. Dicha variabilidad dificultaría la visualización de patrones claros en los gráficos de ciclos diarios de concentración de contaminantes si se considerara todo el año.

Por ello, para facilitar dicha visualización, la Figura 11 muestra los ciclos promedio diarios de O<sub>3</sub> y varios contaminantes en la estación de Campo de Fútbol en 2008-2019 entre abril y septiembre, periodo en el que se dan el 56% de las superaciones de: (b) días sin superación del UI (n=2068), y (c) días con superación del UI (n=62). El resto de sub-figuras muestran los ciclos registrados en las estaciones de Puertollano, ordenadas por proximidad a Campo de Fútbol (de sureste a norte de la ciudad) en los mismos días en los que en Campo de Fútbol se dan o no se dan dichas superaciones del UI (gráficos de la derecha y de la izquierda, respectivamente).

a

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
ene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
feb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
mar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	5	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
abr	0	0	0	0	0	0	0	0	3	6	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
may	0	0	0	0	0	0	0	0	8	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
jun	0	0	0	0	0	0	0	0	5	2	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
jul	0	0	0	0	0	0	0	0	10	2	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
ago	0	0	0	0	0	0	0	0	12	5	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
sep	0	0	0	0	0	0	0	0	3	8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
oct	0	0	0	0	0	0	0	0	20	11	3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nov	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hora (UTC)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23



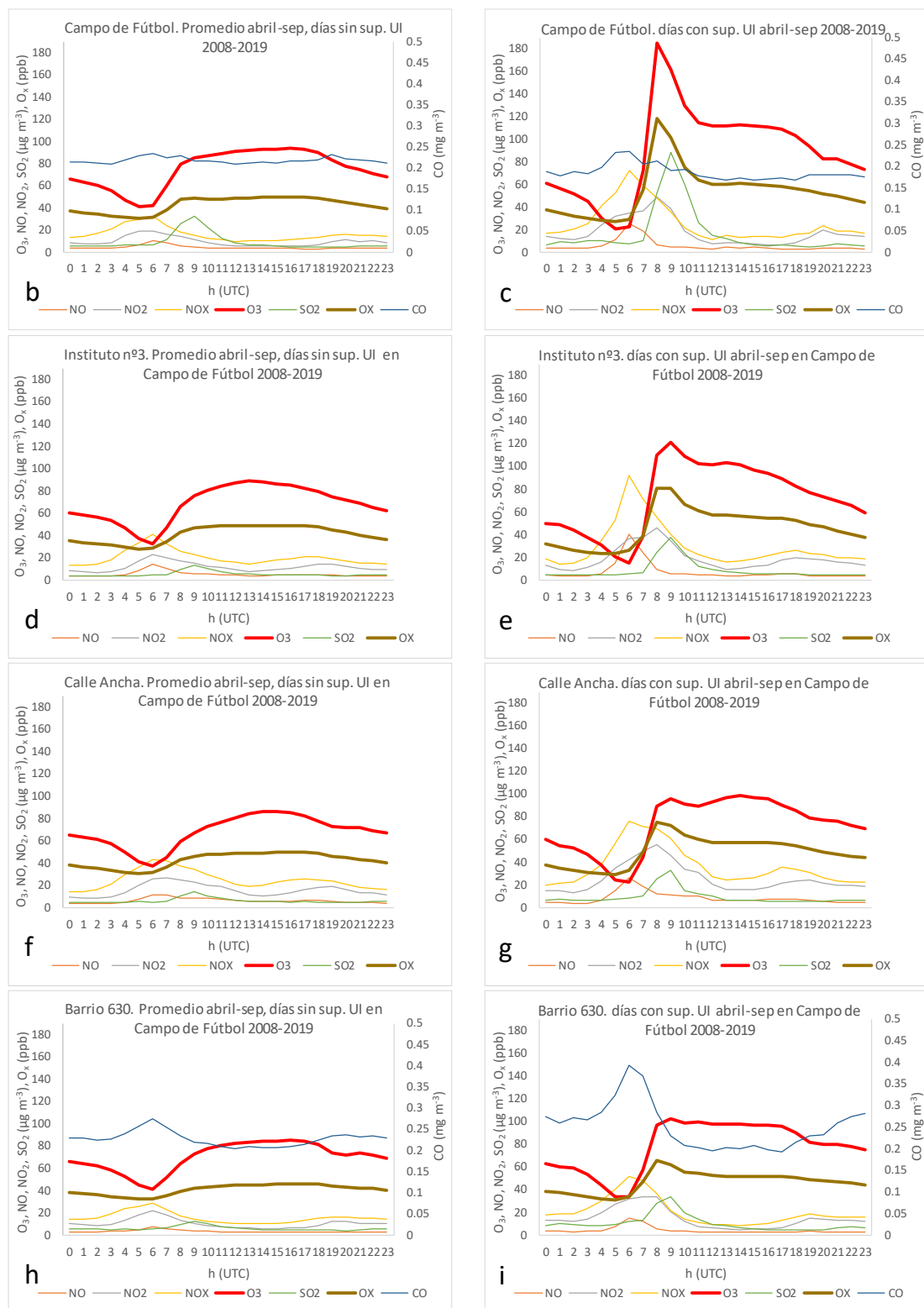


Figura 11. a: Número de superaciones del UI por mes del año y hora del día en la estación Campo de Fútbol. Ciclos promedio diarios de concentraciones de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y CO entre abril y septiembre en el periodo 2008-2019 de (izquierda) días sin superación del UI (n=2068) en Campo de Fútbol y (derecha) días con superación del UI (n=62) en Campo de Fútbol. De arriba abajo están ordenadas las estaciones de Puertollano de sureste a norte: (b,c) Campo de Fútbol, (d,e) Instituto nº3, 1,7 km al oeste, (e,f) Calle Ancha 2,1 km al noroeste y (g,h) Barrio 630, 3 km al noroeste.

En Campo de Fútbol (Fig 11 b y c). En ambos casos se observan las concentraciones mínimas diarias de  $O_3$  entorno a las 5-6h UTC, coincidiendo con los picos de NO (y  $NO_x$ ) y CO de las 6h UTC asociados a las emisiones de tráfico en hora punta. En los días no episódicos, las concentraciones de NO son relativamente bajas (hasta  $10 \mu g m^{-3}$ ) y los niveles de  $O_3$  no descienden de los  $42 \mu g m^{-3}$ , en contraste con los días episódicos, en los que se registran altas concentraciones de NO (hasta  $25 \mu g m^{-3}$ ) y bajas concentraciones de  $O_3$  (hasta  $20 \mu g m^{-3}$ ). Las concentraciones de  $O_x$  son parecidas en ambos casos (27-31 ppb), indicando probablemente consumo importante de  $O_3$  por NO en los días de episodio.

Posteriormente, en el caso de los días sin episodio, las concentraciones de  $O_3$  crecen rápidamente hasta los  $80-85 \mu g m^{-3}$  hacia las 8-9h UTC, y a partir de entonces aumentan ligeramente y de forma sostenida a lo largo de todo el día hasta las 15-17h UTC que marcan el máximo diario ( $\sim 93 \mu g O_3 m^{-3}$ , 49 ppb  $O_x$ ). A partir de este momento, las concentraciones descienden progresivamente hasta alcanzar el mínimo diario de la mañana siguiente. En el caso de los días episódicos, los niveles de  $O_3$  de la mañana aumentan de forma brusca hasta a las 8 UTC de la mañana, donde marcan máximos diarios de muy altas concentraciones ( $185 \mu g O_3 m^{-3}$ , 118 ppb  $O_x$ ), para posteriormente descender también de forma brusca marcando un punto de inflexión a las 11h UTC a partir del cual, la concentración se mantiene aproximadamente constante alrededor de los  $110 \mu g O_3 m^{-3}$  (110 ppb  $O_x$ ) hasta las 17h UTC, que desciende de forma continuada a medida que avanzan las horas.

En los días con superación del UI en Campo de Fútbol, las estaciones de Puertollano siguen ciclos diarios de  $O_3$  y  $O_x$  muy parecidos (Fig. 11 c,e,g,i), excepto durante el pico de la mañana, donde las concentraciones máximas registradas difieren significativamente entre ellas, aunque las estaciones están separadas por pocos km (<4 km). Se observa un descenso de las concentraciones máximas de  $O_3$  y especialmente de  $O_x$  en el pico de las 8-9h UTC en función de la lejanía de cada estación a Campo de Fútbol (y por lo tanto del complejo industrial y petroquímico). Las concentraciones pico promedio son  $185 \mu g O_3 m^{-3}$  (118 ppb  $O_x$ ) en Campo de Fútbol,  $121 \mu g O_3 m^{-3}$  (81 ppb  $O_x$ ) en Instituto nº3,  $95 \mu g O_3 m^{-3}$  y (75 ppb  $O_x$ ) en Calle Ancha y  $103 \mu g O_3 m^{-3}$  y (66 ppb  $O_x$ ) en Barrio 630. Posteriormente a los episodios de  $O_3$  de la mañana, los ciclos de  $O_3$  y  $O_x$  parecen seguir un patrón más relacionado con procesos a escala regional en todas las estaciones, ver la Figura S1, donde se muestran los mismos ciclos diarios en días con y sin superación del UI en Campo de Fútbol de la Figura 11, pero calculados a partir de los datos de las estaciones de interés externas a Puertollano (Figura 1), tanto de CLM (Ciudad Real, Albacete y San Pablo de los Montes), como de comunidades vecinas (Zarra, Caravaca, Villanueva del Arzobispo, Bailén y Sierra Norte).

A las 9h UTC, una hora más tarde que el pico de  $O_3$  se registra en Campo de Fútbol un pico marcado de  $SO_2$  con concentraciones muy elevadas ( $88 \mu g m^{-3}$ ) en los días de episodio en comparación con el resto de días ( $32 \mu g m^{-3}$ ). En los días con episodio, de manera análoga al  $O_3$ , el pico de  $SO_2$  se reduce a medida que la estación considerada está más alejada del complejo industrial y petroquímico.

En la mayor parte de las estaciones externas de la Figura S1 (excepto las EMEP Zarra, San Pablo de los Montes y RF Caravaca; Fig. S1 k-p), los días con superación del UI en Campo de Fútbol, las concentraciones de  $O_3$  y  $O_x$  se mantienen aproximadamente constantes en las horas centrales del día (10-16h UTC) y son muy parecidas en las distintas localizaciones (alrededor de  $117 \mu g O_3$

$\text{m}^{-3}$  y 60-62 ppb  $\text{O}_x$ ). Las estaciones de Puertollano, aunque siguen el mismo tipo de perfil (Fig. 11) que dichas estaciones, registran concentraciones más bajas, del orden de 96-100  $\mu\text{g O}_3 \text{ m}^{-3}$  y 51-56 ppb  $\text{O}_x$ ).

También se observa como en días de superación del UI en Campo de Fútbol, las concentraciones de  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_x$  en todas las estaciones analizadas son más altas que los días sin superación, evidenciando procesos a escala regional que influyen en la ocurrencia de dichas superaciones.

#### 4.4 Modelo conceptual de los episodios de $\text{O}_3$

El modelo conceptual de la Figura 12 representa una idealización de la dinámica de circulaciones y aportes de  $\text{O}_3$  durante los episodios de  $\text{O}_3$  en Puertollano.

La cuenca de Puertollano viene delimitada al S y N por dos accidentes orográficos E-W que superan los 1100 m s.n.m. en esta zona, mientras que las emisiones de precursores se ubican en el valle entre ambas a 650-700 m s.n.m (Figura 12). Hacia el E y el W el valle va incrementando altura hasta los 900 m s.n.m. (Figura 12). Además, como se muestra en la Figura 12, la ciudad de Puertollano (700 m s.n.m.) se ubica en un valle N-S que corta la Sierra de Calatrava y se ve afectada por flujos longitudinales y transversales que ayudan a dispersar los contaminantes. Sin embargo, en el sector E de la cuenca, donde se ubican la estación de Campo de Fútbol y las instalaciones industriales está mucho menos afectado por estas circulaciones y más afectado por episodios de estancamiento potentes.

En ambos sectores (centro-valle, y E) de la cuenca, por la noche, se produce un consumo de  $\text{O}_3$  en superficie por deposición y ozonólisis que reduce marcadamente los niveles de  $\text{O}_3$  (Figura 12). Las emisiones de precursores de  $\text{O}_3$ , en gran parte industriales, continúan en una cuenca muy cerrada, en la zona del Campo de Fútbol y más abierta en la ciudad, en donde se desarrollan frecuentemente inversiones térmicas que impiden la dispersión de los contaminantes y acumulan estos en la base de las mismas (Figura 12). Allí se genera y acumula  $\text{O}_3$  a primeras horas del día formando estratos con altos niveles de  $\text{O}_3$  y otros contaminantes acumulados ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ , entre otros). Cuando la radiación solar es suficientemente intensa para producir celdas de convección que rompan la inversión térmica, se producen fumigaciones de tipo Hewson (Millán 2009; Diéguez et al, 2009a; 2009b; Adame et al., 2012, Diéguez et al., 2014) desde la base de la inversión, con impactos en superficie muy cortos (generalmente 1 h) pero muy intensos (Figura 12). Esta fumigación se produce a diferentes horas a lo largo del año, sobre 8h UTC en verano (con mayor intensidad de la radiación) y a las 12-13h UTC, en meses fríos, donde se necesita más tiempo para generar celdas convectivas que rompan la inversión térmica y fumiguen la superficie (Figura 12). Así, en otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día pues para romper dicha inversión por convección son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio.

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

En verano, el calentamiento progresivo hace crecer la capa de mezcla muy marcada y rápidamente hasta varios kilómetros de espesor. Este crecimiento de la capa de mezcla por un



lado (i) destruye completamente la capa de mezcla y diluye sus contaminantes (incluido el  $O_3$ ) terminando con los episodios agudos de  $O_3$ ; pero por otro lado (ii) alcanza masas atmosféricas más altas que transportan  $O_3$  desde otras cuencas de Iberia, Europa, hemisférico y estratosférico. Este segundo flujo de  $O_3$  desde capas altas y la generación de  $O_3$  del mismo día genera un 'plateau' de altas concentraciones a partir de las 9h UTC en verano, hasta las 17 h UTC (Figura 12). Se observa también en este periodo entre 9-17h UTC en verano un ligero incremento con picos tardíos (17 h, Figura 12) que indican que además del flujo vertical hay un transporte en superficie de  $O_3$  por (iii) masas de aire externas a la cuenca.

Así pues, el que (i) exista una diferencia tan marcada entre las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, donde la ciudad está situada, y la del Campo de Fútbol, encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión; así como (ii) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica; muestran que el origen de los episodios de  $O_3$  agudos tienen causas básicamente locales (industria local), y que de no producirse éstos, los niveles de  $O_3$  no superarían los umbrales de la legislación.

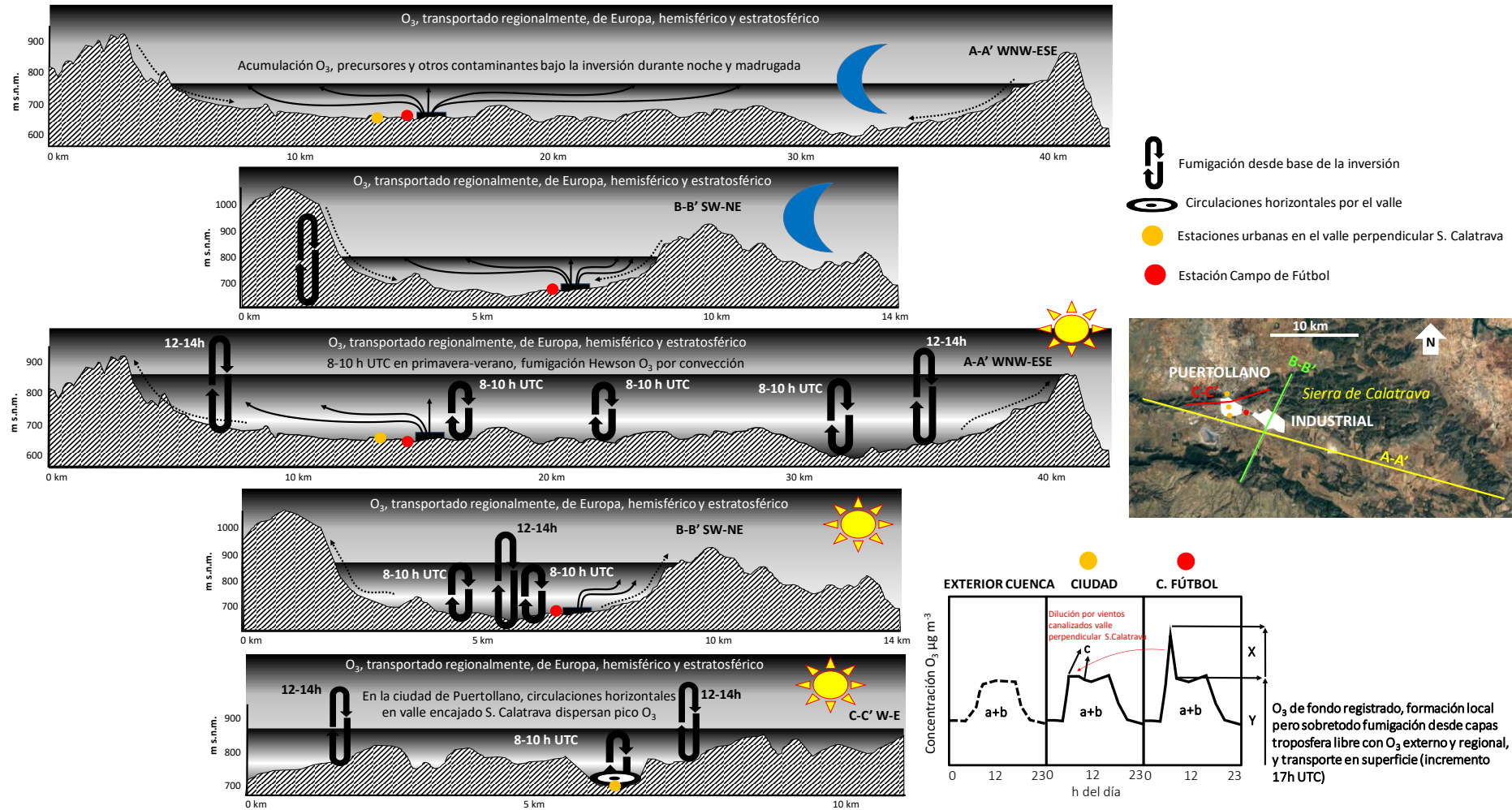


Figura 12. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $\text{O}_3$  durante los episodios agudos en Puertollano. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en el mapa. A-A' longitudinal a lo largo del valle de Ojalén, B-B' perpendicular a la Sierra de Calatrava.

## 5. CONCLUSIONES

Con el objetivo de estudiar la fenomenología de los episodios agudos de contaminación de ozono ( $O_3$ ) en Puertollano, se han analizado series históricas de datos en el periodo 2008-2019 de concentración de  $O_3$  y precursores medidos en estaciones de vigilancia de la calidad del aire, así como observaciones de  $NO_2$  troposférico realizadas por satélite.

Los resultados evidencian que los niveles de  $NO$  y  $NO_2$  en temporada de  $O_3$  medidos en las estaciones de Puertollano (de tipo industrial), son relativamente bajos ( $3-6 \mu g m^{-3} NO$ ) y moderados (hasta  $17 \mu g m^{-3} NO_2$ ), respectivamente, en línea con otras estaciones industriales cercanas.

Las observaciones de verano de 2019 de alta resolución de  $NO_2$  de fondo (TROPOMI-ESA) muestran un foco débil de  $NO_2$  en el área industrial de Puertollano (hasta  $21 \mu mol m^{-2}$ ), niveles bajos-moderados en comparación con focos cercanos (centrales de biomasa y/o cogeneración de Campo de Criptana y del noreste de Linares,  $29-32 \mu mol m^{-2}$ ) o grandes focos más lejanos, como Sevilla, Granada, Valencia, Barcelona o Madrid (hasta  $50, 54, 55, 82$  y  $90 \mu mol m^{-2}$ ). Las observaciones a resolución media de  $NO_2$  de fondo (OMI-NASA) en abril-septiembre no permiten distinguir fuentes puntuales y registran valores de bajos a moderados ( $130-150 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ ), en comparación con las áreas de Sevilla, Murcia, Valencia, Barcelona y Madrid (hasta  $184, 184, 218, 295$  y  $315 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ ).

A nivel nacional un 39% y un 35% de las estaciones de calidad del aire con monitor de  $O_3$  registraron una tendencia con significancia estadística (s.e., si  $p\text{-valor} < 0,1$ ) decreciente de  $NO$  y  $NO_2$  en el periodo 2008-2019. En Puertollano, las concentraciones de  $NO$  y  $NO_2$  se mantuvieron estables, siendo la única tendencia con s.e., la detectada en la estación de Campo de Fútbol (la más cercana al área industrial), con un descenso en los niveles de  $NO$  ( $-0,3 \mu g m^{-3}$  o  $-5,8\%$  año<sup>-1</sup>). Las concentraciones en Puertollano de  $NO_2$  troposférico (OMI-NASA) se mantuvieron estables en el periodo, sin embargo, se observan aumentos con s.e. en gran parte de la mitad sur de Castilla-La Mancha (CLM) y en los píxeles ( $13 \times 24 km$ ) colindantes a la ciudad, en el norte y sureste ( $+3-3,5 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ ;  $+1,5-3\%$  anual).

Los niveles de SOMO35 (exposición a niveles en la franja media-alta de la distribución de concentraciones de  $O_3$ ) en Puertollano, son inferiores al umbral crítico de  $6000 \mu g m^{-3} \cdot día$  e inferiores a los observados en estaciones cercanas que lo superan. En CLM, sólo las estaciones que reciben la influencia del penacho de Madrid son las que registran valores que implican superación del VO ( $>25$  días de superación del VOLP, i.e., días con concentración máxima diaria octohoraria,  $MDA8h > 120 \mu g m^{-3}$ ) con hasta 40 días de superación del VOLP en el noreste de Madrid y hasta 47 días en el suroeste. Las otras estaciones de la comunidad tienden a registrar valores por debajo del VO, pero siempre mayores (16-20 días) que los registrados en Puertollano (1-14 días). Una estación de fondo regional de la Comunidad Valenciana y algunas estaciones del Valle del Guadalquivir, también registran niveles muy por encima del VO, con hasta 59 días. La variación espacial de estas métricas, no muestra un problema de contaminación crónica de  $O_3$  en Puertollano en comparación con gran parte del sur español.

La variación espacial de las superaciones horarias del umbral de alerta y umbral de información ( $UA > 240 \mu\text{g m}^{-3}$  y  $UI: 1h > 180 \mu\text{g m}^{-3}$ ), evidencia que el área de Puertollano está muy afectada por episodios agudos de  $O_3$ . El UA, que registra los máximos en España, se supera 3 veces cada 5 años en Puertollano seguido por algunas estaciones catalanas (hasta 2 cada 5 años). En cuanto al UI, Puertollano registra un número elevado de superaciones anuales (hasta 9) que se acerca a los de áreas a sotavento de grandes focos de contaminación como Madrid o norte de Barcelona (9-18). Considerando el número de días al año con superación del UI, en Puertollano y norte de Barcelona se registran el mayor número de días al año en España (8 días), lo que indica que en Puertollano los episodios tienden a ser más cortos que en el norte de Barcelona y en Madrid. En las estaciones de Puertollano, localizadas a pocos km de distancia, existe un fuerte gradiente de 9 a 0 superaciones anuales del UI cuanto más lejos están situadas del área industrial y petroquímica, evidenciando, la relevancia de procesos y emisiones locales durante los episodios, como indicaron Diéguez et al. (2009b).

En España, la estimación de tendencias para el SOMO35, número de días con superación del VOLP y superaciones del UI, indica que sólo un 14%, 10% y 0,6% de las estaciones mostraron aumentos con s.e., respectivamente, especialmente en Madrid, y descensos en un 7%, 11% y 0%. De las métricas consideradas, en Puertollano y estaciones cercanas sólo se registró un descenso muy leve de SOMO35 ( $-130 \mu\text{g m}^{-3} \cdot \text{día año}^{-1}$ ) en una estación.

El estudio de patrones semanales de las MDA8h, indica que las estaciones de Puertollano destacan por registrar niveles de  $O_3$  menores que estaciones cercanas durante todo el año. Los perfiles semanales de las MDA8h de verano (y el resto del año), tienden a mostrar un aumento de las concentraciones a lo largo de la semana.

El estudio de los patrones y tendencias de los días con superación del UI en las estaciones de Tona (norte de Barcelona), El Atazar (Madrid) y Campo de Fútbol (Puertollano), no muestra tendencias con s.e. con patrones irregulares a lo largo 2008-2019. Campo de Fútbol tampoco registra tendencias con s.e., incluso extendiendo el periodo de 2002 a 2019. En Tona, con un máximo de 16 días con superación en 2015, la variabilidad interanual es mucho mayor que en El Atazar, estación que en los últimos 6 años (periodo insuficiente para estimar tendencias) muestra un descenso casi lineal de los mismos. Sin embargo, cuando se considera el número de superaciones del UI al año en El Atazar, así como en otra estación madrileña de fondo rural, sí existe tendencia creciente.

En El Atazar y Tona, casi la totalidad de superaciones se dan en los meses de verano, siguiendo el mismo patrón que la mayor parte de estaciones españolas cuando registran niveles altos de  $O_3$ . En estas estaciones, julio es el mes con mayor proporción y número de días/año con superación del UI (60% y 2-4 respectivamente en El Atazar y Tona), coincidiendo con la época del año en la que se dan (i) las condiciones óptimas para la formación de  $O_3$ , (ii) la mayor frecuencia e intensidad de brisas de mar y montaña que pueden transportar precursores a sotavento de grandes focos de emisión y/o  $O_3$ , (iii) mayor frecuencia e intensidad de procesos convectivos y de recirculación/acumulación de contaminantes, entre otros factores (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Castell et al., 2008; Valverde et al., 2016; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018).

En cambio, en Puertollano, las estaciones siguen un patrón totalmente diferenciado con superaciones durante todo el año. En Campo de Fútbol, en verano sólo se dan una cuarta parte de los días de superación del UI (en Tona y El Atazar >95%), y durante el resto de meses, entre el 4 y el 10%, excepto en octubre, donde se observa un marcado máximo (22%). En otoño, se pueden dar condiciones anticiclónicas frecuentes con aun relativamente alta radiación solar que generarían el mismo tipo de episodios por fumigación de tipo Hewson desde la inversión térmica, pero retrasados en el día, pues para romper dicha inversión por convección son necesarias más horas con alta radiación que en junio-julio. A lo largo del periodo de estudio se han dado 25 superaciones del UA y casi la mitad de las mismas han ocurrido también en octubre. Es importante destacar que en el periodo 2002-julio de 2008, Diéguez et al. (2009b), observaron en esta misma estación un patrón de superaciones del UI diferente al indicado aquí para 2008-2019, en el que las superaciones del UI se daban en mayor número en junio, julio y agosto.

Las estaciones de Tona, El Atazar y Campo de Fútbol, muestran un patrón semanal de superaciones marcado con menos ocurrencias durante los fines de semana (frecuencia de 7-9% en sábados y 5% en domingos), en comparación con los días laborables, (hasta 27% y 23%, en martes y miércoles), lo que indica que alguno de sus precursores, se emite en menor cantidad (o no se emite) durante sábados y domingos. Este patrón semanal es opuesto al observado en los promedios de las MDA8h en Campo de Fútbol. Aunque en los tres casos los lunes suelen marcar mínimos relativos, el porcentaje de ocurrencias del UI los lunes en Tona, es inferior que, durante la semana laboral, con el mismo porcentaje de superaciones el lunes que el sábado (9%) e indica que el menor nivel de emisión de precursores en el Área Metropolitana de Barcelona el domingo, tarda un día en tener efecto en los niveles de O<sub>3</sub> en Tona (60 km a sotavento de la brisa). En el Atazar, aunque menos marcado, el patrón es parecido a Tona. En Puertollano, el porcentaje de días con superación los lunes es equiparable a otros días de la semana, corroborando la cercanía de las fuentes de emisión de precursores de O<sub>3</sub>. Es importante destacar que en el periodo 2001-2007, Diéguez et al. (2009b), observaron un patrón semanal distinto al observado en este informe para 2008-2019 en la misma estación de Campo de Fútbol, con superaciones del UI en aumento a lo largo de la semana y máximo en sábado. Indicaron que dicho comportamiento podía deberse a la recirculación de contaminantes durante los episodios, donde los contaminantes se almacenarían en estratos de reserva de un día para el siguiente, acumulándose a lo largo de la semana, incrementando la probabilidad de superación, siempre y cuando se mantuvieran las condiciones atmosféricas adecuadas.

El patrón horario promedio de superaciones del UI muestra comportamientos muy distintos en las tres estaciones, en los que Campo de Fútbol registra la mayor parte de las superaciones (60%) entre las 8-9h de la mañana, Tona muestra un perfil con la mayor parte de las superaciones (80%) entre las 12 y las 14h, y El Atazar, un perfil menos marcado, con un máximo (28%) a las 17h de la tarde. Este desfase horario a lo largo del día en la ocurrencia de superaciones del UI observado en Tona y El Atazar, pone en relieve el efecto del transporte de masas de aire contaminadas (precursores + O<sub>3</sub>) impulsadas por brisas de mar o montaña a distancias que permiten la generación de O<sub>3</sub> para luego afectar por la tarde a las estaciones receptoras situadas a sotavento de grandes focos emisores como son Barcelona y Madrid (Diéguez et al., 2009a, 2014; Querol et al., 2017; Querol et al., 2018). El patrón observado en Puertollano, responde al fenómeno de fumigación tipo Hewson, donde por la mañana, cuando el calentamiento del terreno comienza a formar la capa de mezcla, los estratos de contaminación que durante la

noche quedan atrapados y estratificados dentro de la masa de aire estable nocturna, descienden a nivel de superficie (Millán 2009; Diéguez et al. 2009a; 2009b; 2014).

En los días con superación del UI en Campo de Fútbol en abril-septiembre (56% de los mismos), las estaciones de Puertollano siguen ciclos diarios de  $O_3$  y  $O_x$  muy parecidos, excepto durante el pico de la mañana (8h UTC), en el momento de la superación del UI, donde las concentraciones máximas registradas de  $O_3$  y especialmente  $O_x$ , descienden abruptamente en función de la lejanía de cada estación a Campo de Fútbol (y por lo tanto del complejo industrial y petroquímico). Las concentraciones pico promedio son  $185 \mu g O_3 m^{-3}$  ( $118 \text{ ppb } O_x$ ) en Campo de Fútbol, a  $103 \mu g O_3 m^{-3}$  y ( $66 \text{ ppb } O_x$ ) en Barrio 630, a unos 3 km. Posteriormente a los episodios de  $O_3$  de la mañana, los ciclos de  $O_3$  y  $O_x$  en todas las estaciones de Puertollano, parecen seguir un patrón más relacionado con procesos a escala regional.

A las 9h UTC, en Campo de Fútbol se registra un pico marcado de  $SO_2$  con concentraciones muy elevadas ( $88 \mu g m^{-3}$ ) en los días de episodio en comparación con el resto de días ( $32 \mu g m^{-3}$ ). En los días con episodio, de manera análoga al  $O_3$ , el pico de  $SO_2$  se reduce a medida que la estación considerada está más alejada del complejo industrial y petroquímico.

En la mayor parte de las estaciones externas a Puertollano los días con superación del UI en Campo de Fútbol, las concentraciones de  $O_3$  y  $O_x$  se mantienen aproximadamente constantes en las horas centrales del día (10-16h UTC) y son muy parecidas en las distintas localizaciones (alrededor de  $117 \mu g O_3 m^{-3}$  y  $60\text{-}62 \text{ ppb } O_x$ ). Las estaciones de Puertollano, aunque siguen el mismo tipo de perfil que dichas estaciones, registran concentraciones más bajas ( $96\text{-}100 \mu g O_3 m^{-3}$  y  $51\text{-}56 \text{ ppb } O_x$ ). También se observa como en días de superación del UI en Campo de Fútbol, las concentraciones de  $O_3$  y  $O_x$  en todas las estaciones analizadas son más altas, que los días sin superación, evidenciando procesos a escala regional que influyen en la ocurrencia de dichas superaciones.

Para finalizar, como se ha indicado, los episodios de  $O_3$  se dan muy localizados en la zona de Campo de Fútbol. Sin embargo, se ignora lo que ocurre en zonas próximas, donde actualmente no hay vigilancia de  $O_3$ , ya que, la cobertura de estaciones para la vigilancia del  $O_3$  en CLM en la actualidad (2019), es especialmente escasa en el sur como ya indicaron Diéguez et al. (2009b) para el año 2012, con sólo dos estaciones de tipo rural de fondo, ambas situadas en provincias del norte. Se recomienda la realización de campañas de medición con unidad móvil para evaluar si sería necesaria la instalación de estación(es) automática(s) en áreas próximas a Puertollano.

Los resultados muestran que (i) existe una diferencia tan marcada entre las tres estaciones urbanas, afectadas por un claro flujo del valle perpendicular a la Sierra de Calatrava, donde la ciudad está situada sin episodios agudos de  $O_3$ , y la del Campo de Fútbol (tan solo entre 1 y 3 km distante de las anteriores), encajonada en la cuenca y con muy baja dispersión y con episodios muy agudos; así como (ii) el desarrollo de episodios muy intensos y cortos por fumigación desde la capa generada en la base de la inversión térmica; muestran que el origen de los episodios de  $O_3$  agudos tienen causas básicamente locales (industria local), y que de no producirse éstos, los niveles de  $O_3$  no superarían los umbrales de la legislación. Así pues, la reducción de emisión de precursores durante la noche/madrugada (o varios días) anteriores a los episodios, probablemente reducirían la frecuencia e intensidad de los mismos.

## 6. BIBLIOGRAFIA

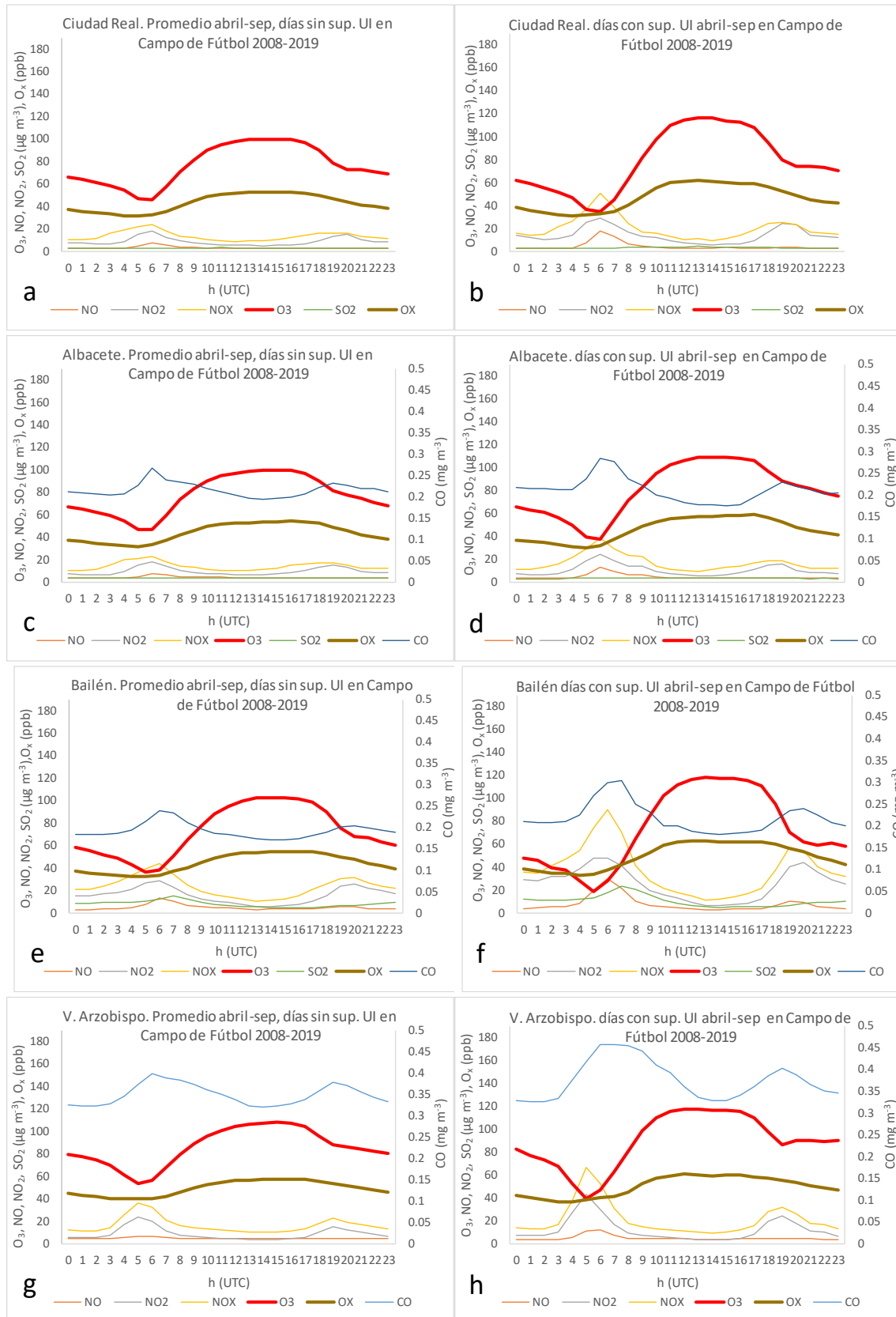
- Adame, J.A, Notario, A., Villanueva, F., Albaladejo, J., Application of cluster analysis to surface ozone, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> daily patterns in an industrial area in Central-Southern Spain measured with a DOAS system. *Science of The Total Environment* 429, 281-291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.032>, 2012
- Carslaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.
- Castell, N., Mantilla, E., and Millán, M. M.: Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain), *Environ. Monit. Assess.*, 136, 3–11, 2008.
- CE: Directiva 2008/50/EC of 21 May 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. *Off. J. Eur. Union* 11.6.2008, L152/1. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>
- CLM., Estudios e Informes sobre la calidad del aire en Castilla-La Mancha. Viceconsejería de Medio Ambiente. <https://www.castillalamancha.es/gobierno/desarrollosostenible/estructura/vicmedamb/actuaciones/estudios-e-informes-sobre-la-calidad-del-aire-en-castilla-la-mancha>, 2021
- Diéguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009a.
- Diéguez, J.J., Millán, M., Borrás, E., Mantilla, E., Palau, J.L., Vázquez M., Vera T., Anexo III. Campaña de medidas experimentales en el Entorno de Puertollano (junio-2008). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España. Fundación CEAM., 2009b
- Diéguez J.J., Calatayud V., Mantilla E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014.
- EEA: Air quality in Europe–2020 report, European Environment Agency. EEA Report, No 09/2020 (ISSN 1977-8449), 160 pp. doi:10.2800/786656, 2020
- Ellingsen, K., Gauss, M., Van Dingenen, R., Dentener, F.J., Emberson, L., Fiore, A.M., Schultz, M.G., Stevenson, D.S., et al., Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8, 2163–2223, 2008
- Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001.
- Gaudel, A, et al. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elem Sci Anth*, 6: 39. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.291>, 2018

- Kley, D. and Geiss, H.: Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe, *Atmospheric Environment*, 8, 149–158, 1994.
- Krotkov, N. and Veefkind, P.: OMI/Aura Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) Total and Tropospheric Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC), <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2017>, 2016.
- Massagué, J., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., Querol, X.: 2005-2017 ozone trends and potential benefits of local measures as deduced from air quality measurements in the north of the Barcelona metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7445–7465. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019.
- Millán M.M.: El ozono troposférico en el sur de Europa: aspectos dinámicos documentados en proyectos europeos, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009(annex), 156 pp., 2009.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., and Kallos G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823, 1997.
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiti G., and Navazo M.: Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain, *Journal of Applied Meteorology*, 39: 487-508, 2000.
- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., and Mantilla, E.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118, 167–186, 2002.
- MITERD: Informes de evaluación de la calidad del aire. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2021.
- [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Historico\\_calidad\\_aire.aspx](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Historico_calidad_aire.aspx)
- Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973, 2015.
- OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, [https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3\\_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2\\_ProductRequirements\\_Designs/README.OMI\\_DUG.pdf](https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf), último acceso: 5 febrero de 2020, 2012.
- OMS: WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; 2021.
- PRTR: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). <http://www.prtr-es.es/informes/gis.aspx#>, 2021.



- Querol X., Alastuey A., Orio A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Science of the Total Environment*, 572, 379-389, 2016.
- Querol X., Gangoiti G., Mantilla E., Alastuey A., Minguillón M. C., Amato F., Reche C., Viana M., Moreno T., Karanasiou A., Rivas I., Pérez N., Ripoll A., Brines M., Ealo M., Pandolfi M., Lee H.-K., Eun H.-R., Park Y.-H., Escudero M., Beddows D., Harrison R.M., Bertrand A., Marchand N., Lyasota A., Codina B., Olid M., Udina M., Jiménez-Esteve B., Soler M. R., Alonso L., Millán M., Ahn, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2817-2838, 2017.
- Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Perez, N., Lee, H. K., Eun, H. R. Park, Y. Mantilla, E. Escudero, M. Titos, G. Alonso, L. Temime-Roussel, B. March, N. Moreta, J. R. Revuelta, M. A. Salvador, P. Artiñano, B. García dos Santos, S. Anguas, M. Notario, A. Saiz-Lopez, A. Harrison, R. M. Ahn, K.H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2017, 1–38, 2018
- R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, 2021
- Saiz-Lopez, A. Adame, J.A., Notario, A., Poblete, J., Bolívar, J.P., Albaladejo, J., Year-Round Observations of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, and Toluene Measured with a DOAS System in the Industrial Area of Puertollano, Spain. *Water Air Soil Pollut* (2009) 200:277–288. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9912-8>, 2009.
- Valverde V., Pay M.T., Baldasano J.M.: Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula, *Science of the Total Environment*, 543, 670–682, 2016
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J.F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. and Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, airquality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012.

## MATERIAL SUPLEMENTARIO



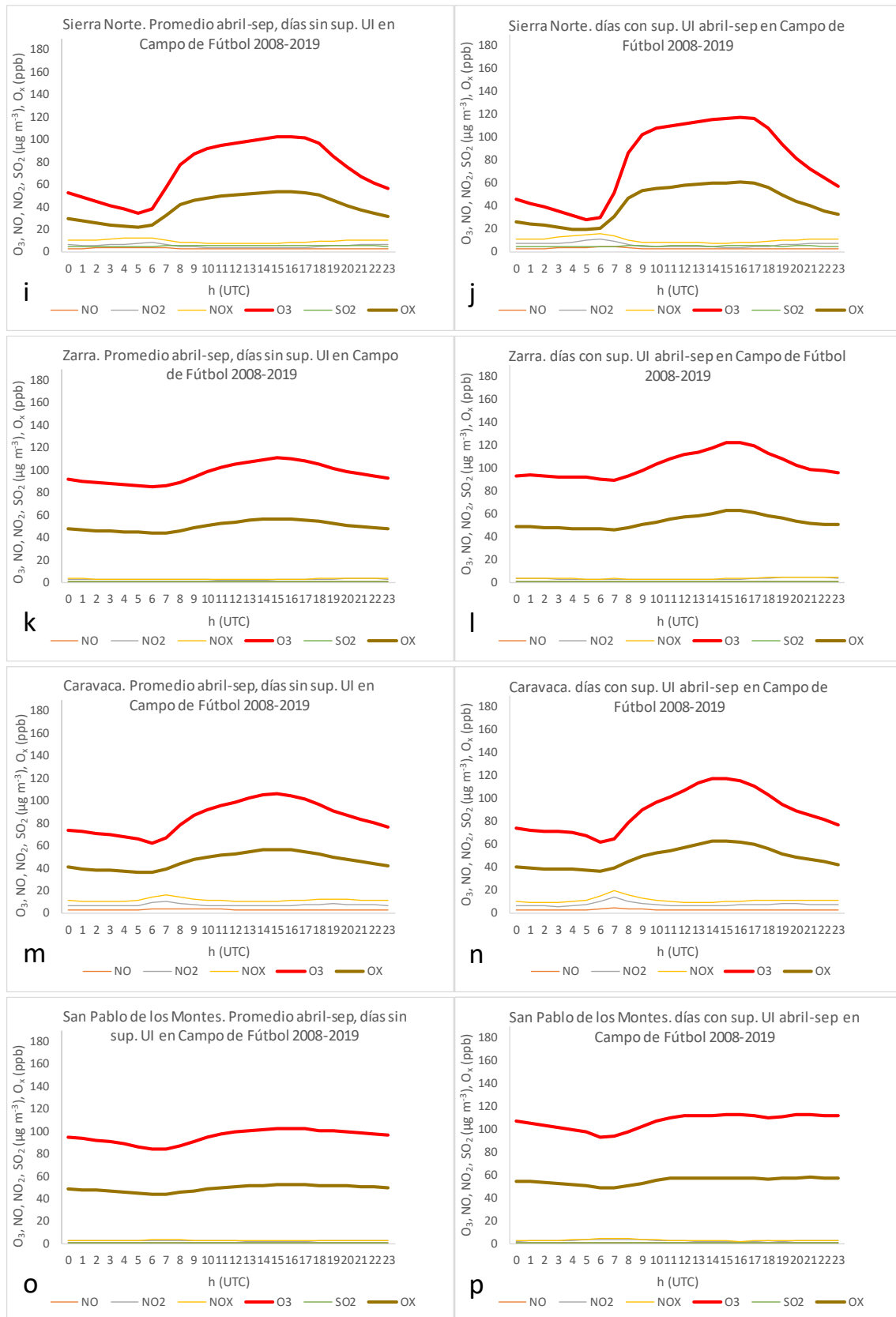


Figura S1. Ciclos promedio diarios de concentraciones de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y CO entre abril y septiembre en el periodo 2008-2019 de (izquierda) días sin superación del UI en Campo de Fútbol y (derecha) días con superación del UI en Campo de Fútbol, en cada una de las estaciones de interés. (a,b) Ciudad Real, (c,d) Albacete, (e,f) Bailén (g,h) Villanueva del Arzobispo, (i,j) Sierra Norte, (k,l) Zarra, (m,n) Caravaca y (o,p) San Pablo de los Montes.