

# **EPISODIOS DE CONTAMINACIÓN POR OZONO EN EL PAÍS VASCO**

**TRANSFERENCIA DE MITERD AL CSIC, 20213TE002 “TRANSFERENCIA A  
CSIC PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON LA CONTAMINACIÓN  
ATMOSFÉRICA Y POR COPS”**

**INFORME PLAN OZONO**

**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**



***Marzo de 2022***

Autores:

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

Gotzon Gangoiti  
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente  
Escuela de Ingeniería de Bilbao  
Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

## CONTENIDO

1. OBJETO DEL INFORME.....	4
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	6
3. METODOLOGÍA.....	7
3.1 Área de estudio .....	7
3.2 Bases de datos utilizadas.....	8
3.3. Métricas de O <sub>3</sub> y algunos precursores: niveles actuales y estimación de tendencias .....	9
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
4.1 Precursores de O <sub>3</sub> .....	11
4.1.1 Compuestos orgánicos volátiles.....	11
4.1.2 Patrones espacio-temporales de NO y NO <sub>2</sub> .....	11
4.2 Dinámica del O <sub>3</sub> : patrones espacio-temporales.....	14
4.2.1 Distribución espacial de las métricas de O <sub>3</sub> .....	14
4.2.2 Tendencias de las métricas de O <sub>3</sub> .....	16
4.2.3 Superaciones del Valor Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (VOLP) .....	17
4.3 Fenomenología de los episodios de O <sub>3</sub> .....	20
4.4 Modelo conceptual de los episodios de O <sub>3</sub> .....	22
5. CONCLUSIONES .....	25
6. BIBLIOGRAFÍA .....	27

## 1. OBJETO DEL INFORME

Para el estudio de la dinámica de formación del O<sub>3</sub> troposférico en el territorio español en el marco de la transferencia directa recibida por el CSIC y BSC en julio de 2021 se prevé realizar las actuaciones listadas debajo, con informes preliminares a finales de diciembre de 2021 y finales en 2022, con fecha límite diciembre de 2022. Estas actuaciones cubren parte de las previstas en los planeados para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2025). A continuación, se resumen las actuaciones para julio 2021 a diciembre 2022.

Por parte del CSIC:

- Estudio de tendencias de concentraciones de O<sub>3</sub> y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2020.
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> durante el período de confinamiento por la COVID-19.
- **Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O<sub>3</sub> en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León.**
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León.

Por parte del BSC:

- Modelización de episodios de O<sub>3</sub>. Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León).
- Análisis de contribución de fuentes a los niveles de O<sub>3</sub>. Cálculo de la contribución de O<sub>3</sub> procedente de países europeos y Norte de África a las cuencas de interés y su importancia relativa a los niveles nacionales. Contribución del tráfico marítimo al O<sub>3</sub> nacional.
- Cuantificación del impacto del confinamiento por la COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de O<sub>3</sub> a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial.

En base a lo expuesto en el apartado anterior y en la tarea marcada en **negrita** unos párrafos más arriba este informe tiene como objetivo principal el análisis de los episodios de contaminación de O<sub>3</sub> en las cuencas atmosféricas con problemas de cumplimiento de los valores objetivo de O<sub>3</sub>, aquellas con episodios más agudos y frecuentes, y mayores problemas de incumplimiento normativo. Además, se incluyen otras con escenarios muy diferentes, ejemplificando otras situaciones de contaminación por O<sub>3</sub> presentes en España. Así pues, este informe muestra resultados parciales para dar respuesta a los trabajos derivados de la tarea marcada en **negrita** más arriba, en cuanto a la interpretación de fenomenología de los episodios de O<sub>3</sub> en el País Vasco. En otros anteriores se entregaron informes relativos a Madrid, N-

Barcelona, Puertollano, Castilla y León y Guadalquivir. Así mismo en un informe final se presenta la síntesis de resultados de las cuencas estudiadas.

## 2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La directiva Europea de Calidad del Aire (2008/50/CE) establece para el ozono ( $O_3$ ), umbrales de concentración para la protección de la salud humana. Por un lado, el Valor Objetivo a Largo Plazo (VOLP), todavía no en vigor, está establecido en una concentración de  $O_3$  máxima diaria, calculada a partir de las medias móviles octohorarias (MD8h), de  $120 \mu g \cdot m^{-3}$ . La superación de dicho VOLP durante más de 25 días por año civil de promedio durante 3 años, implica el incumplimiento del VO, umbral sí en vigor en la actualidad (CE, 2008). Por otro lado, la directiva establece también límites horarios de concentración de  $O_3$ , el umbral de información (UI,  $180 \mu g \cdot m^{-3}$ ) y el umbral de alerta (UA,  $240 \mu g \cdot m^{-3}$ ).

En el País Vasco, así como en el resto de la Cornisa Cantábrica, los valores de concentración de ozono troposférico ( $O_3$ ) no son especialmente altos en comparación con el resto del territorio nacional. Sin embargo, la estación de fondo rural regional de Valderejo (ES1489), situada en el suroeste de la comunidad, registra habitualmente altos niveles de  $O_3$  en comparación con otras estaciones situadas en la zona norte. (Massagué et al., 2022). De hecho, dicha estación es la única en el País Vasco que supera habitualmente el Valor Objetivo (VO) de la directiva. El VOLP se supera sistemáticamente en todas las estaciones vascas que tienen monitor de  $O_3$  excepto en unas pocas situadas en el área metropolitana de Bilbao (MITERD, 2021). Ello implica una lógica superación de los valores guía de la OMS, significativamente más estrictos (MD8h= $100 \mu g \cdot m^{-3}$ ; OMS, 2021) que los umbrales de la directiva, como sucede también con el 99% de la población urbana a nivel europeo, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2020). Desde finales de 2021, la OMS estableció otro valor guía, que recomienda un máximo de  $60 \mu g \cdot m^{-3}$  como promedio de las MD8h en los 6 meses con mayores concentraciones de  $O_3$  (OMS, 2021). El UI horario de la directiva no suele superarse en la comunidad, siendo Valderejo la estación que más frecuentemente lo supera (4 veces cada 5 años).

Para este informe, se ha seleccionado un periodo de estudio (2008-2019), enmarcado entre dos eventos que tuvieron gran influencia en los niveles de emisión de precursores a nivel global, por un lado, la Crisis Financiera de 2007-2008 y por el otro, el brote de la pandemia de COVID-19 en 2020 (Querol et al., 2014; Sokhi et al., 2021). Consideramos que dicho periodo de análisis es relevante para el estudio de medidas políticas de reducción de emisión de precursores de  $O_3$  en la actualidad.

El objetivo de este informe es pues, el de profundizar y actualizar el estudio de la fenomenología de la contaminación por  $O_3$  en el País Vasco, 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 y de parámetros meteorológicos, para aportar información sobre el origen y causas de los episodios de contaminación por  $O_3$ , en esta área de interés.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Área de estudio

El País Vasco, situado en el norte de la Península Ibérica (Figura 1), cubre una extensión de poco más de 7200 km<sup>2</sup> y en la mayor parte, su orografía es montañosa, con picos de hasta 1000-1500 m s.n.m. En la región, se pueden distinguir tres zonas climáticas, (i) en el sur, la zona del Valle del Ebro que desemboca en el Mediterráneo, se caracteriza por registrar durante el año variaciones importantes de la temperatura, precipitación anual escasa y veranos secos y cálidos, (ii) la zona norte, donde se halla la costa Cantábrica, con abundante precipitación, temperaturas moderadas por la influencia costera y donde se encuentran las áreas urbanas de Bilbao y San Sebastián, y (iii) una zona situada entre las dos anteriores, de transición entre el clima Mediterráneo y el oceánico, con temperaturas suaves y menor precipitación que la zona norte, donde se encuentra el área urbana de Vitoria.

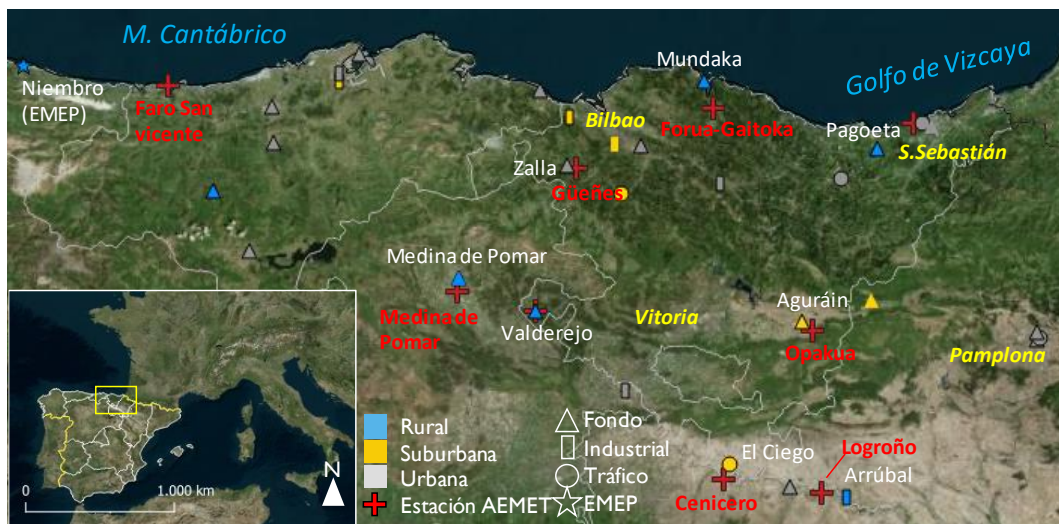


Figura 1. Área de estudio, con estaciones de calidad del aire utilizadas por tipología, estaciones meteorológicas de la AEMET y principales ciudades. Se han añadido los nombres de algunas de las estaciones que se nombran en el texto.

En el País Vasco abundan las fuentes puntuales de emisión de contaminantes en la atmósfera potencialmente relevantes para el O<sub>3</sub> puesto que existe gran diversidad de industria repartida por todo el territorio (Figura 2). Predomina la industria de producción y transformación del metal, papel, cemento, tratamiento y quema de residuos, producción de energía, entre otras (PRTR, 2021). La mayor parte de la industria está repartida alrededor de las capitales de provincia, (i) en Bilbao, las industrias se localizan predominantemente en el interior y alrededores del área urbana, siguiendo los valles que desembocan al océano desde el sur y desde el sureste, y en el estuario, (ii) también hay abundancia de instalaciones industriales en los valles guipuzcoanos que desembocan al océano desde el sur, en el oeste de San Sebastián y finalmente, (iii) en Vitoria las industrias están repartidas dentro y alrededor del área urbana.



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

### 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 (i) están dotadas de monitor de  $O_3$ , (ii) son estaciones que están en activo (disponen de datos válidos al menos uno de los últimos dos años, 2018 o 2019) y (iii) cumplen los criterios de disponibilidad descritos a continuación.

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

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

Consideramos que son años con datos válidos, aquellos con un mínimo del 75% de las mediciones horarias disponibles, como se recomienda en Fleming et al. (2018) o Lefohn et al. (2018). Se ha aplicado este porcentaje mínimo de disponibilidad en todos los periodos promediados. Por ejemplo, para calcular la cuarta mayor MD8h en un año (4MDA8, ver más abajo la definición de esta métrica), es necesario un 75% de los valores horarios dentro de cada periodo octohorario, un 75% de las medias diarias octohorarias para calcular la MD8h y finalmente un 75% de las MD8h al año.



En la Figura 1 se muestran las estaciones disponibles en la zona de interés equipadas con monitor de  $O_3$ . Se observa una cobertura escasa de dichas estaciones en la mitad sur del País Vasco, que, como se indica más adelante es la zona con mayores niveles de  $O_3$  de la comunidad. Ello se hace evidente con la falta de estaciones de tipo rural, donde sólo hay la estación de fondo regional de Valderejo en el extremo oeste y es la que registra los mayores niveles del País Vasco y de las provincias vecinas.

También se han utilizado los datos de velocidad y dirección de viento en superficie medidos en algunas estaciones meteorológicas gestionadas por la AEMET seleccionadas en base a la proximidad de las mismas con estaciones de calidad del aire (Figura 1). Con los datos conjuntos, se han calculado rosas de  $O_3$ , para estudiar las condiciones de viento predominantes en días con episodios de  $O_3$  en el área de interés.

Para caracterizar la variabilidad espacial de los niveles de fondo de  $NO_2$  a nivel regional, y complementar la información de las medidas a nivel superficial, se han utilizado medidas diarias de la columna troposférica de  $NO_2$  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 permite estudiar con mucho 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 $O_3$ y algunos precursores: niveles actuales y estimación de tendencias

Para el estudio del  $O_3$ , es importante analizar métricas que consideren toda la distribución de concentraciones de  $O_3$  y no sólo el promedio o mediana de  $O_3$  (Lefohn et al., 2017). En este informe, se utilizan algunas métricas relevantes para el estudio del  $O_3$  que consideran distintas partes de la distribución de  $O_3$  (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018; entre otros):

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

(ii) SOMO35, o suma anual de las MD8h por encima de las 35 ppb ( $70 \mu g \cdot m^{-3}$ ), indicador en línea con los valores guía de la OMS (OMS, 2021) y utilizado por la EEA para evaluar la exposición de la población a niveles de  $O_3$  en la franja media-alta de la distribución de concentraciones (Fleming et al., 2018; EEA, 2020).

(iii) número de días con  $MD8h > 120 \mu g \cdot m^{-3}$  (equivalente al número de superaciones del VOLP), que dan una indicación de la magnitud de la contaminación crónica por  $O_3$  (Colette et al. 2016).

(iv) cuarta mayor MDA8h del año (4MD8h), que indica la magnitud de los episodios de O<sub>3</sub> (exposición a concentraciones pico de corta duración, equivalente al percentil 98-99 de las MD8h en un año) (Fleming et al., 2018).

(v) número de superaciones horarias del UI (180 µg·m<sup>-3</sup>), usado en (Querol et al., 2016) que dan una indicación del número y magnitud de episodios extremos de contaminación por O<sub>3</sub>.

Además, se analizan los promedios entre abril y septiembre (temporada de O<sub>3</sub>) de las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> medidas en las estaciones y los niveles de NO<sub>2</sub> troposférico observados con OMI-NASA (abril-septiembre) y sólo para la distribución espacial observados con TROPOMI-ESA (verano).

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 O<sub>3</sub> (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<0,05.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Precursores de O<sub>3</sub>

#### 4.1.1 Compuestos orgánicos volátiles

El País Vasco posee una gran experiencia en cuanto a caracterización de COVs, tanto precursores de O<sub>3</sub> como causantes de olores, desde los trabajos comenzados en los años 90 por el equipo de investigación de los Dr. L. Alonso y Dr. M. Navazo en Valderejo, y la continuación de los mismos (aún en marcha) tanto en Valderejo como en Bilbao; así como los trabajos realizados por el Gobierno Vasco en estaciones fijas y en campañas de medida con unidades móviles.

En las zonas rurales de fondo, el formaldehído atmosférico (HCHO) es importante por su abundancia y reactividad química, directamente relacionado con los procesos de formación de O<sub>3</sub> troposférico. El HCHO se mide con otros 63 COVs en Valderejo y en campañas en Bilbao. Según de Blas et al. (2019) en Valderejo la concentración de HCHO está altamente correlacionada con las de O<sub>3</sub> e isopreno. Así en días con baja temperatura y radiación solar los niveles de HCHO y O<sub>3</sub> son bajos, con máximos poco marcados a las 14h UTC. En días con alta radiación y temperatura, los niveles son superiores y los máximos de HCHO se registran a las 16h UTC. Durante días claros de verano de 2016 con alta temperatura y radiación y relativamente elevado O<sub>3</sub>, se registran dos picos de HCHO diariamente, uno sincronizado con el máximo de radiación (13h UTC) y un máximo absoluto (18h UTC) que se asocia al transporte de HCHO en masas de aire envejecido procedente del Valle del Ebro y sur de Francia-Bilbao. Estos autores muestran que los procesos de acumulación de O<sub>3</sub> y de HCHO se generan al mismo tiempo, siendo el pico máximo de O<sub>3</sub> y HCHO de las 18h UTC similar al registrado en otras cuencas atmosféricas en las que se detecta transporte externo en superficie (NE de Madrid, N Barcelona, interior del Valle del Guadalquivir, interior Comunidad Valenciana, Andorra, etc). En la misma zona, Gómez et al. (2020) muestran la tendencia 2008-2019 de COVs biogénicos (monoterpenos e isopreno) y que dentro de los COVs hidrogenados (excluyendo COVs oxigenados como aldehídos y cetonas) aportan > 50% de la capacidad máxima de generación de O<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Patrones espacio-temporales de NO y NO<sub>2</sub>

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 OMI-NASA (c) y TROPOMI-ESA (d). Las mayores concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> (6-10 µg NO m<sup>-3</sup>; 15-23 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>) se registran en estaciones de tráfico o industriales cercanas a Bilbao o en San Sebastián y tienden a ser más bajas que en otras ciudades o áreas industriales españolas. Sin embargo, cabe indicar que los valores aquí reportados son sólo los observados en estaciones con monitor de O<sub>3</sub>, por lo que, en otras estaciones vascas sin dicho monitor, probablemente se registren mayores concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>.

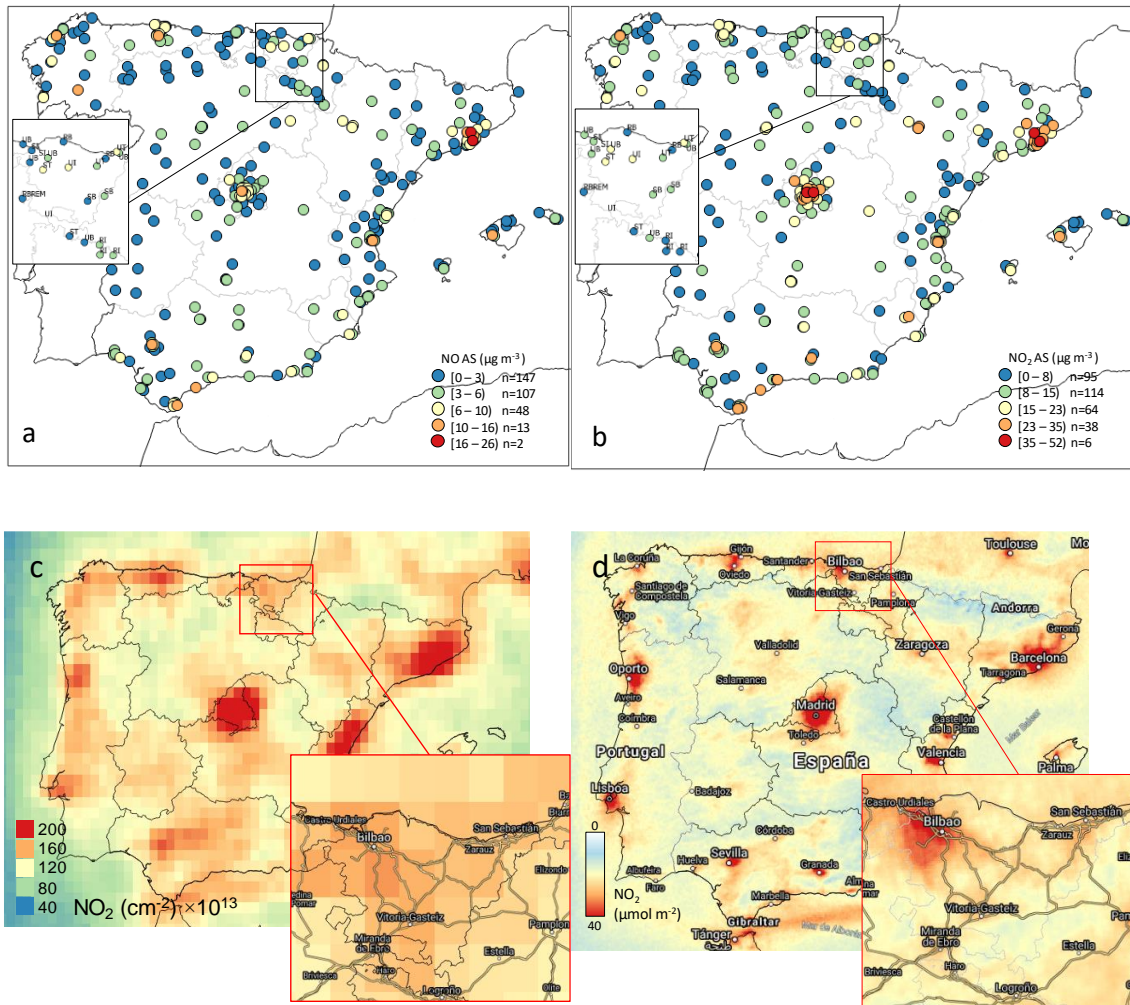


Figura 3. Variación espacial actual (2015-2019) del promedio de abril a septiembre de concentraciones de: (a) NO y (b) y NO<sub>2</sub> medidas en las estaciones de calidad del aire. Distribución espacial de niveles promedio de NO<sub>2</sub> troposférico observados (c) en abril-septiembre con OMI-NASA en 2015-2019 con resolución media (13×24 km) y (d) en los meses de verano (junio-agosto) con TROPOMI-ESA en 2019 con alta resolución (3,5×5,5 km). En ambos casos, las imágenes observadas por satélite se muestran con escalas cuyos valores máximos se han establecido relativamente bajos para dar énfasis a fuentes que de otra manera se observarían con mayor dificultad. En (a) y (b) se utiliza la misma clasificación de estaciones que la detallada más arriba, pero en inglés, donde ‘B’ implica background y podría sustituirse por ‘F’ de fondo.

Las mediciones de NO<sub>2</sub> en primavera-verano (2015-2019) en columna troposférica de OMI-NASA (Figura 3c), con una resolución relativamente baja, muestra los mayores niveles de NO<sub>2</sub> de fondo en las capitales de provincia, especialmente en el S y SE de Bilbao de hasta  $166 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , valores muy por debajo a los máximos observados en Madrid ( $315 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) o Barcelona ( $295 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Por otro lado, las mediciones de NO<sub>2</sub> de fondo realizadas por TROPOMI-ESA en verano de 2019 (Figura 3d), con una resolución mucho más detallada, muestran los mayores niveles de NO<sub>2</sub> en Bilbao y alrededores, especialmente en la diagonal NW-SE en el estuario que forma la ría de Bilbao (hasta  $40 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) y la propia ciudad al SE, a lo largo de varios km hacia el S de la ciudad (a sotavento) así como en las principales vías de comunicación entre las capitales provinciales, valores también muy por debajo de los máximos observados en Barcelona ( $82 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) o Madrid (hasta  $90 \mu\text{mol m}^{-2}$ ). En los alrededores del área de interés, en ambas imágenes de

satélite (Figura 3c y d) se observan niveles relativamente altos de  $\text{NO}_2$  troposférico a lo largo del Valle del Ebro, en el W, en la Franja Cantábrica y en el NE sobre el extremo SW de Francia.

La Figura 4 muestra las tendencias con significancia estadística (s.e;  $p$ -valor $<0,05$ ) 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 de los niveles de  $\text{NO}_2$  troposférico (c) observados con OMI-NASA.

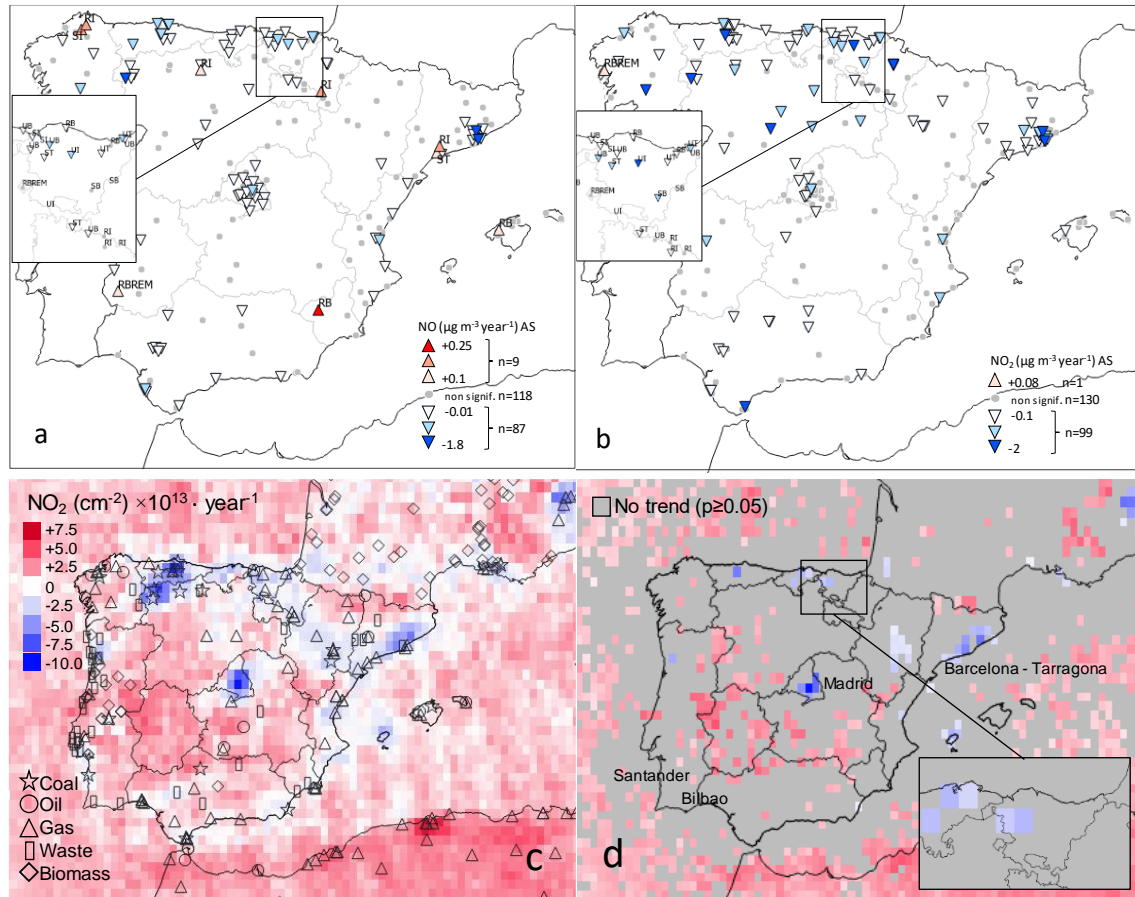


Figura 4. Distribución espacial de las tendencias con significancia estadística ( $p<0,05$ ) detectadas en las estaciones de calidad del aire 2008-2019 en abril-septiembre de (a) NO y (b)  $\text{NO}_2$ . Variación anual de los niveles de  $\text{NO}_2$  troposférico de fondo del satélite OMI-NASA, (c), todos los píxeles, (d), sólo aquellos píxeles con s.e. Los círculos grises en (a) y (b) indican estaciones con ausencia de tendencia con significancia estadística ( $p\geq0,05$ ), igual que en las áreas que engloban los píxeles grises en (d). En (c) se muestran los principales focos emisores de generación de energía Byers et al. (2021). En (a) y (b) se utiliza la misma clasificación de estaciones que la detallada más arriba, pero en inglés, donde 'B' implica background y podría sustituirse por 'F' de fondo.

A nivel nacional, las concentraciones de NO y  $\text{NO}_2$  medidas en las estaciones de calidad del aire decrecieron con s.e. en todo el país durante la temporada de  $\text{O}_3$  en el periodo 2008-2019. Dichos descensos se registraron mayormente en la franja norte española, incluido el País Vasco (tanto en estaciones de fondo, de tráfico como industriales), así como en Madrid, Barcelona, y en menor medida, Sevilla y estaciones dispersas del litoral mediterráneo y Castilla y León, entre otros.

La Figura 4c muestra la variación anual de los niveles de  $\text{NO}_2$  de fondo observados por OMI-NASA en temporada de  $\text{O}_3$  en 2008-2019. Madrid, Barcelona-Tarragona, el Valle del Ebro, Castellón-Valencia y especialmente la Cornisa Cantábrica, incluido el País Vasco, muestran

descensos claros de  $\text{NO}_2$ -OMI. Destaca la zona de León y Oviedo-Gijón, con gran densidad de centrales de carbón en el periodo 2008-2019 y otros focos de emisión (Figura 4c). La mayor magnitud de dichos descensos se observa en Madrid, alrededores de Barcelona y especialmente León y Asturias. La Figura 4d permite distinguir cuales de las variaciones de  $\text{NO}_2$  tienen tendencia con s.e., que son, básicamente descensos en las áreas de Madrid y alrededor de Barcelona, Oviedo-Gijón, parte del Valle del Ebro y Santander-Bilbao, lo cual podría tener algún efecto en los niveles de  $\text{O}_3$  del País Vasco. Por otro lado, se observan aumentos con s.e. en el SW de Castilla y León, Extremadura y CLM (Figura 4d).

Durante la última década, varias centrales térmicas de carbón (y otros tipos) han venido aplicando medidas para reducir sus emisiones a la atmósfera (por ejemplo, debido a la directiva 2010/75/EU) o reducido o detenido su actividad (REE, 2021), lo cual podría explicar la razón por la cual (i) aparece un claro descenso pero sin s.e., de los niveles de  $\text{NO}_2$ -OMI en el NW en la Figura 4c probablemente por cambios relativamente bruscos de emisiones de  $\text{NO}_x$  (por ejemplo, el cierre de una central de carbón) que en función de sus características podrían enmascarar la significancia estadística de dichas variaciones.

## 4.2 Dinámica del $\text{O}_3$ : patrones espacio-temporales

### 4.2.1 Distribución espacial de las métricas de $\text{O}_3$

Las concentraciones de  $\text{O}_3$ , en la Cornisa Cantábrica, y en especial en el País Vasco, son relativamente bajas comparadas con las registradas en el resto de España. Así, los datos 2015-2019 muestran para todas las métricas consideradas (Figura 5) niveles de  $\text{O}_3$  inferiores en la franja norte del territorio. Como es esperable, los niveles de  $\text{O}_3$  registrados en estaciones rurales tiende a ser mayor que en estaciones sub/urbanas (Wilson et al., 2012), debido a la lejanía de las primeras de posibles fuentes de emisión cercanas que podrían consumir el  $\text{O}_3$  presente (Solberg et al., 2005).

Las concentraciones de  $\text{O}_3$  en abril-setiembre (Figura 5a) muestran cierto gradiente positivo de norte a sur. Así, las concentraciones en temporada de  $\text{O}_3$  varían entre los 40 y los 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en estaciones sub/urbanas, casi todas situadas en el tercio norte del País Vasco y en la parte sur las únicas dos estaciones suburbanas, Aguráin y El Ciego (la segunda de tráfico) con 70 y 75  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente, registran concentraciones en el mismo rango que las dos estaciones rurales de la costa (Pagoeta y Mundaka). Finalmente, destaca la estación de fondo rural Valderejo, con un promedio de más de 80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En el caso de SOMO35 (Figura 5b), utilizado para cuantificar la exposición de la población a concentraciones medio-altas de  $\text{O}_3$ , sólo El Ciego y Aguráin superan el umbral crítico de 6000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}^{-1}$  propuesto por Ellingsen et al. (2008), lo que indica que el grueso de la población vasca, mayormente localizada en el tercio norte del territorio, no está expuesta a niveles de SOMO35 perjudiciales. En cuanto a los umbrales de la directiva para la protección de la salud (número de días con  $\text{MD8h} > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , Figura 5c), sólo la estación de Valderejo supera el VO (>25 días, 3 años de promedio), con casi 30 días cada año por encima de los 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Sin embargo, muchas de las estaciones del País Vasco superan el VOLP (>1 día), siendo los niveles más elevados, después de Valderejo, los registrados en El Ciego (15 días) y Aguráin (10 días). Así, la mayoría de estaciones del País Vasco excepto Valderejo cumple el VO de las MD8h, sin embargo, como casi toda Europa, incumpliría el valor objetivo de las guías de calidad del aire de la OMS (EEA, 2020), mucho más restrictivas que la directiva. Las



concentraciones pico de  $O_3$  en el País Vasco (Figura 5d) se encuentran entre los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en la estación suburbana de tráfico de Llodio,  $120\text{-}130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en estaciones rurales de la costa, estación UF de Zalla o estaciones suburbanas del sur y los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valderejo. El UI, sólo se supera con poca frecuencia, en 2 estaciones urbanas de fondo del oeste (Zalla y Parque Europa) y en Valderejo, con un promedio de 2 y 4 superaciones cada 5 años, respectivamente. Finalmente, el UA horario ( $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , no mostrado en la figura), no se ha superado en los últimos 5 años en ninguna estación vasca.

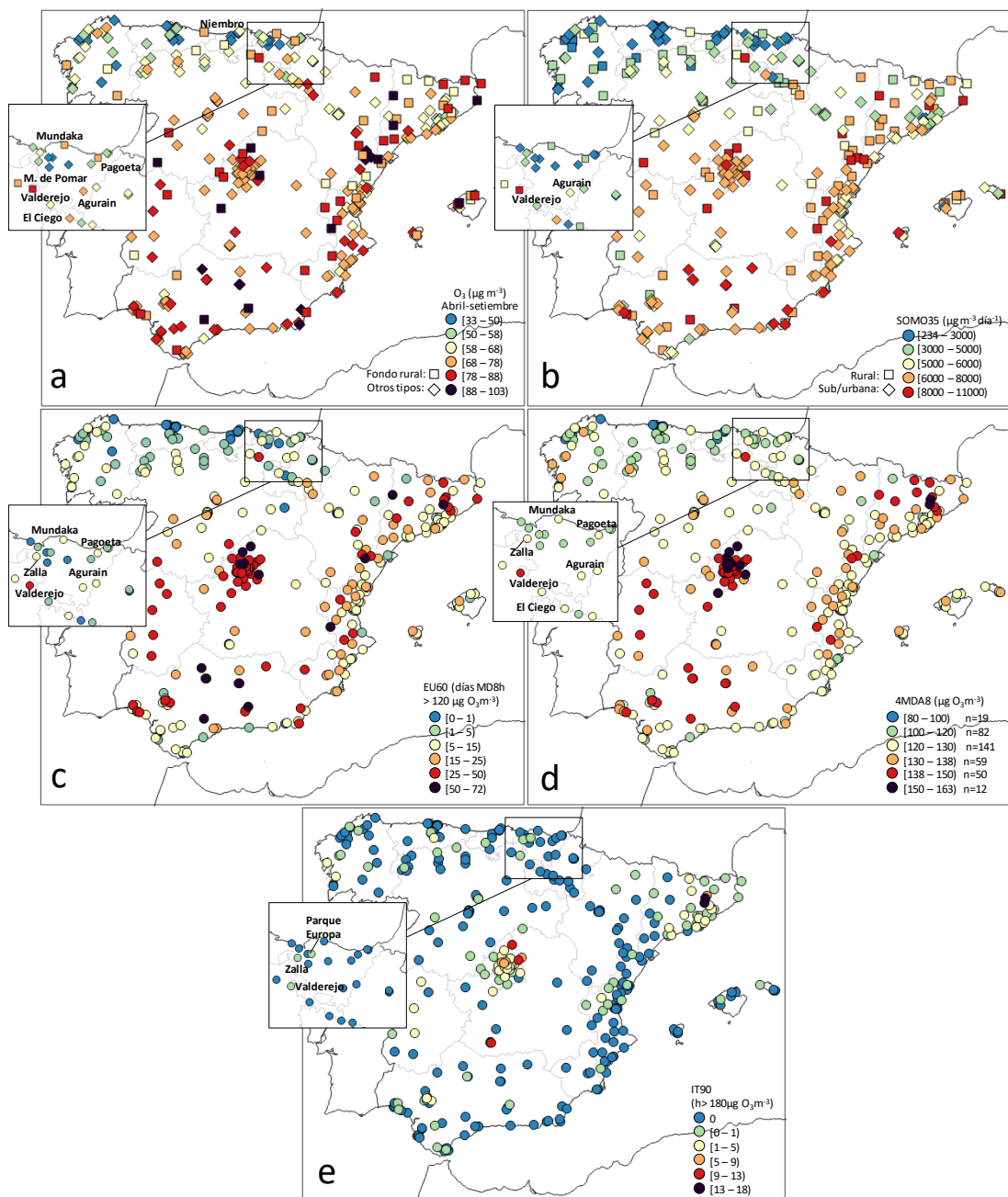


Figura 5. Variación espacial actual (2015-2019) de (a) concentración de  $O_3$ , promedio abril-setiembre, (b) SOMO35, (c) número de días con  $MD8h > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (equivalente al número de superaciones del VOLP, y equivalente a superación del VO si es superior a 25 de promedio en 3 años), (d) cuarta mayor  $MD8h$  del año, equivalente al percentil 98 de las  $MD8h$  y (e) número anual de superaciones del UI (promedio horario  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). En todos los casos se muestra una ampliación de la zona de interés.

#### 4.2.2 Tendencias de las métricas de O<sub>3</sub>

La Figura 6 muestra la estimación de tendencias con s.e. ( $p < 0,05$ ) a nivel nacional para las métricas de O<sub>3</sub> estudiadas durante 2008-2019.

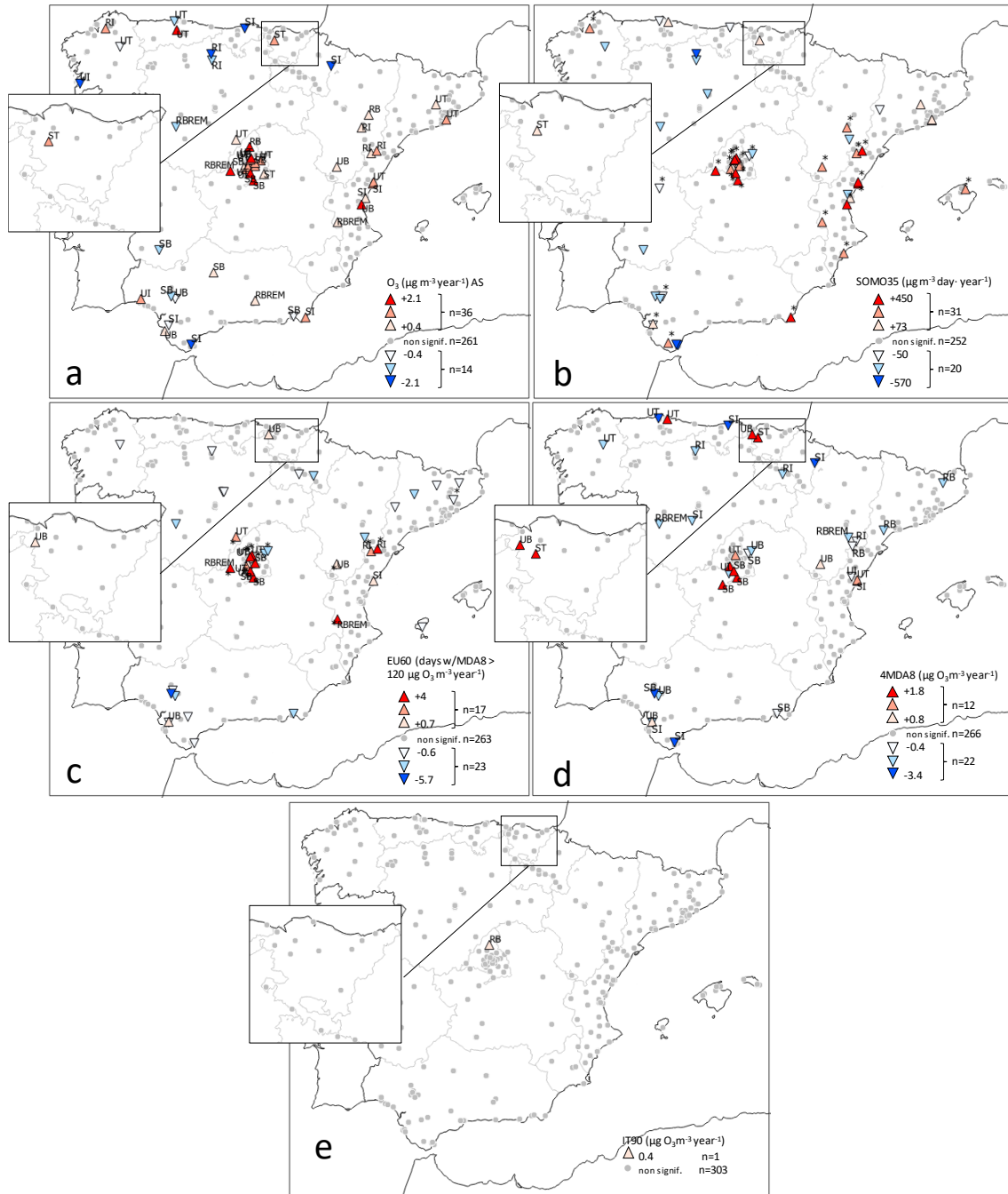


Figura 6. Estimación de tendencias en el periodo 2008-2019 de (a) concentración de O<sub>3</sub>, promedio abril-setiembre, (b) SOMO35, (c) número de días con MD8h > 120  $\mu\text{g m}^{-3}$  (equivalente al número de superaciones del VOLP de la Directiva), (d) cuarta mayor MD8h del año, equivalente al percentil 98 de las MD8h y (e) número anual de superaciones del UI (promedio horario 180  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Sólo se muestran las tendencias con significancia estadística ( $p < 0,05$ ), los círculos grises muestran la localización de estaciones con tendencias sin significancia estadística ( $p \geq 0,05$ ). En cada una de las sub-figuras se muestra una leyenda con la magnitud de la variación anual en las unidades de cada métrica. En (a) y (b) se utiliza la misma clasificación de estaciones que la detallada más arriba, pero en inglés, donde 'B' implica background y podría sustituirse por 'F' de fondo.



La gran mayoría de estaciones no muestran tendencia para la mayoría de las métricas, como se ha observado también en otros estudios a nivel europeo, en parte debido a la variabilidad meteorológica interanual que tiene gran influencia en los niveles de  $O_3$ , lo que dificulta la estimación de tendencias en un periodo relativamente corto (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018). Sin embargo, el porcentaje de estaciones con s.e. es similar a otros estudios que utilizan periodos de tiempo parecidos (como, por ejemplo, Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018; EEA, 2020).

En líneas muy generales, se observa que, para las métricas estudiadas, que cubren gran parte de la distribución de concentraciones de  $O_3$ , los niveles de  $O_3$  registrados en las estaciones de calidad del aire (i) tienden a aumentar de forma generalizada en Madrid y su área de influencia, independientemente del tipo de estación que se considere y (ii) la magnitud de los aumentos registrados en esta área es, en la mayoría de los casos, la mayor a nivel nacional.

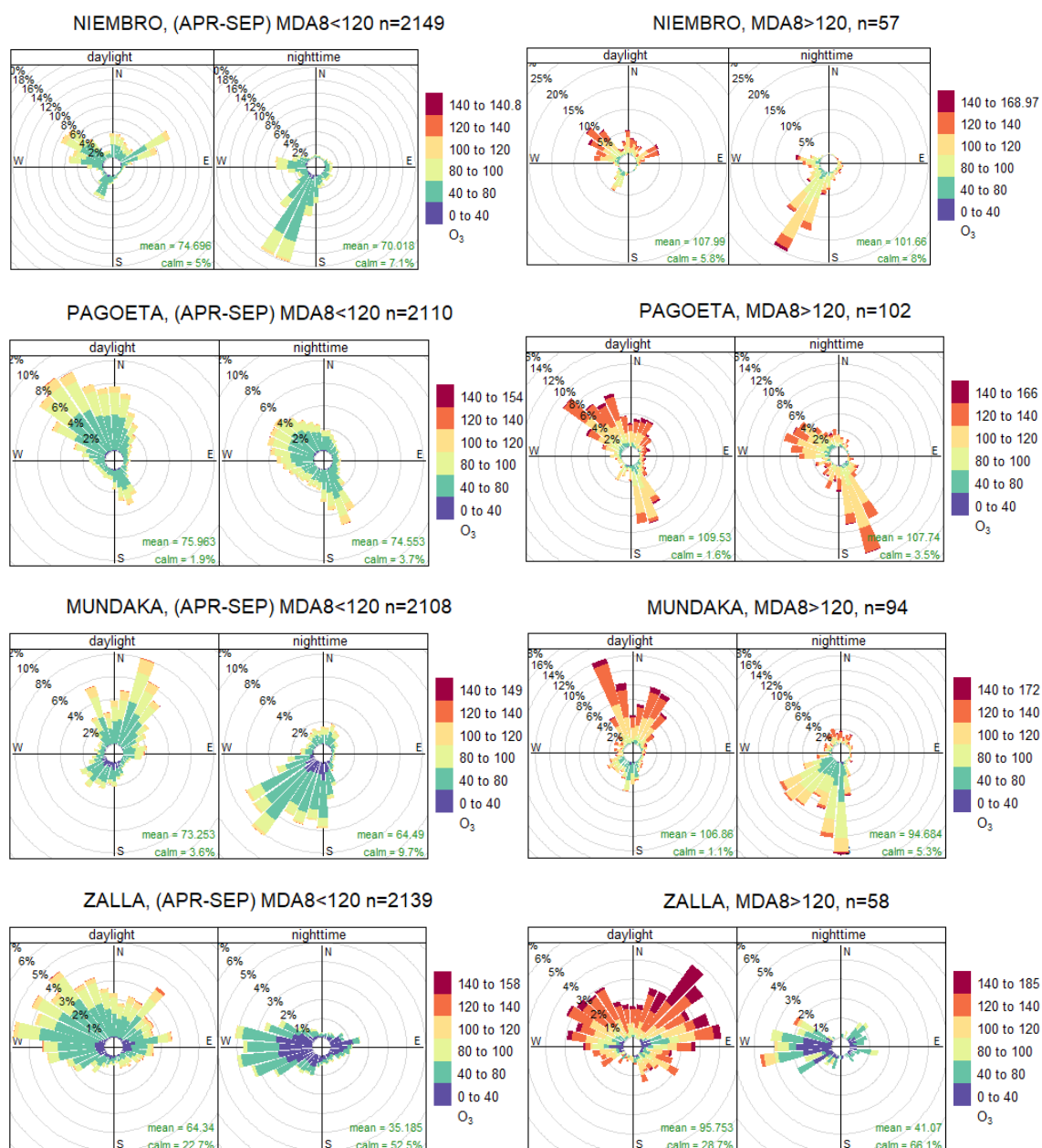
Como se ha comentado, a nivel nacional en el periodo 2008-2019, se evidencian relativamente pocas tendencias estadísticamente significativas de  $O_3$ . Sin embargo, en el País Vasco, las estaciones de Zalla (UF) y Llodio (ST), situadas al W y S de la ciudad Bilbao respectivamente, registraron aumentos de los niveles de  $O_3$  en (casi) todas las métricas. Las concentraciones de  $O_3$  en Llodio son relativamente bajas (Figura 5), probablemente a causa de su proximidad a emisiones de tráfico que consumen el  $O_3$ , por lo que aumentos en sus concentraciones de momento no revisten importancia. Sin embargo, la estación de Zalla, aunque a nivel nacional no destaca por registrar niveles particularmente altos de  $O_3$ , sí superó el VOLP durante 8 días al año de promedio (2015-2019) y registró una concentración 4M8Dh de  $129 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Figura 5c y d), por lo que las tendencias aquí mostradas indican que la población está expuesta a cada vez mayores niveles de  $O_3$ , bien por mayores aportes externos o por reducción de contaminantes locales consumidores de  $O_3$  ( $\text{NO}_x$  y COVs). Este incremento podría estar relacionado con una actividad creciente en la zona del puerto (implantación de nuevas industrias en la zona de Ampliación del Puerto de Bilbao) y en la empresa petroquímica instalada en el valle de Barbadún (ampliación de su capacidad de refino en el año 2013). Ambas zonas de emisión están ubicadas al norte sobre la línea de costa a una distancia aproximada de 15-16 km, suficiente para la formación de  $O_3$  a partir de sus precursores.

#### 4.2.3 Superaciones del Valor Objetivo a Largo Plazo de la Directiva (VOLP)

Para estudiar las condiciones de viento dominante en superficie cuando se registran los máximos niveles de  $O_3$  en distintas localizaciones clave dentro del País Vasco, en la Figura 7 se muestran rosas de  $O_3$ , tanto para condiciones habituales en temporada de  $O_3$  (sub-figuras a la izquierda, abril-setiembre) como en días donde se supera el VOLP (sub-figuras a la derecha, MD8h > 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Estos diagramas son variantes de las rosas de viento habitualmente utilizadas en meteorología en las cuales se sustituye la velocidad del viento con una variable de concentración lo cual puede resultar especialmente útil para estudiar eventos de contaminación (Henry et al., 2009). De esta manera, se cuantifica el porcentaje de tiempo que la concentración de  $O_3$  está dentro de un rango determinado (definido en la escala de colores) para cada dirección de viento (Figura 7). Estos diagramas pueden indicar fuentes remotas (de hasta pocos centenares de kilómetros) o más próximas (30–100 km), distancia suficiente para formar  $O_3$  a partir de precursores frescos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el transporte horizontal de  $O_3$  se realiza a diferentes alturas y se transfiere verticalmente por convección (venteo superficial y fumigación, fundamentalmente). Por tanto, el impacto del  $O_3$  en superficie puede estar

relacionado con el transporte en altura y fumigación posterior, sin guardar relación con el transporte del viento en superficie, por estar desacoplados. Lo que es habitual en periodos de gran estabilidad atmosférica, características de situaciones episódicas. Por lo que estos gráficos dan solo una vista parcial del aporte de  $O_3$ .

Los territorios de la franja Atlántica, se encuentran en la temporada de  $O_3$  bajo la influencia de brisas. Las concentraciones de  $O_3$  son relativamente homogéneas en toda la franja y pueden variar en función de la altura y del grado de exposición a emisiones del entorno próximo. En esta zona, existe una componente de fondo de  $O_3$  que se puede sumar a la producción fotoquímica diaria a partir de las emisiones cercanas (Diéguez et al., 2009). Este fondo regional, penetra desde el mar con la circulación sinóptica provocada por el anticiclón de las Azores en el Cantábrico (Gangoiti et al., 2006a; Valdenebro et al., 2007; Diéguez et al., 2009).



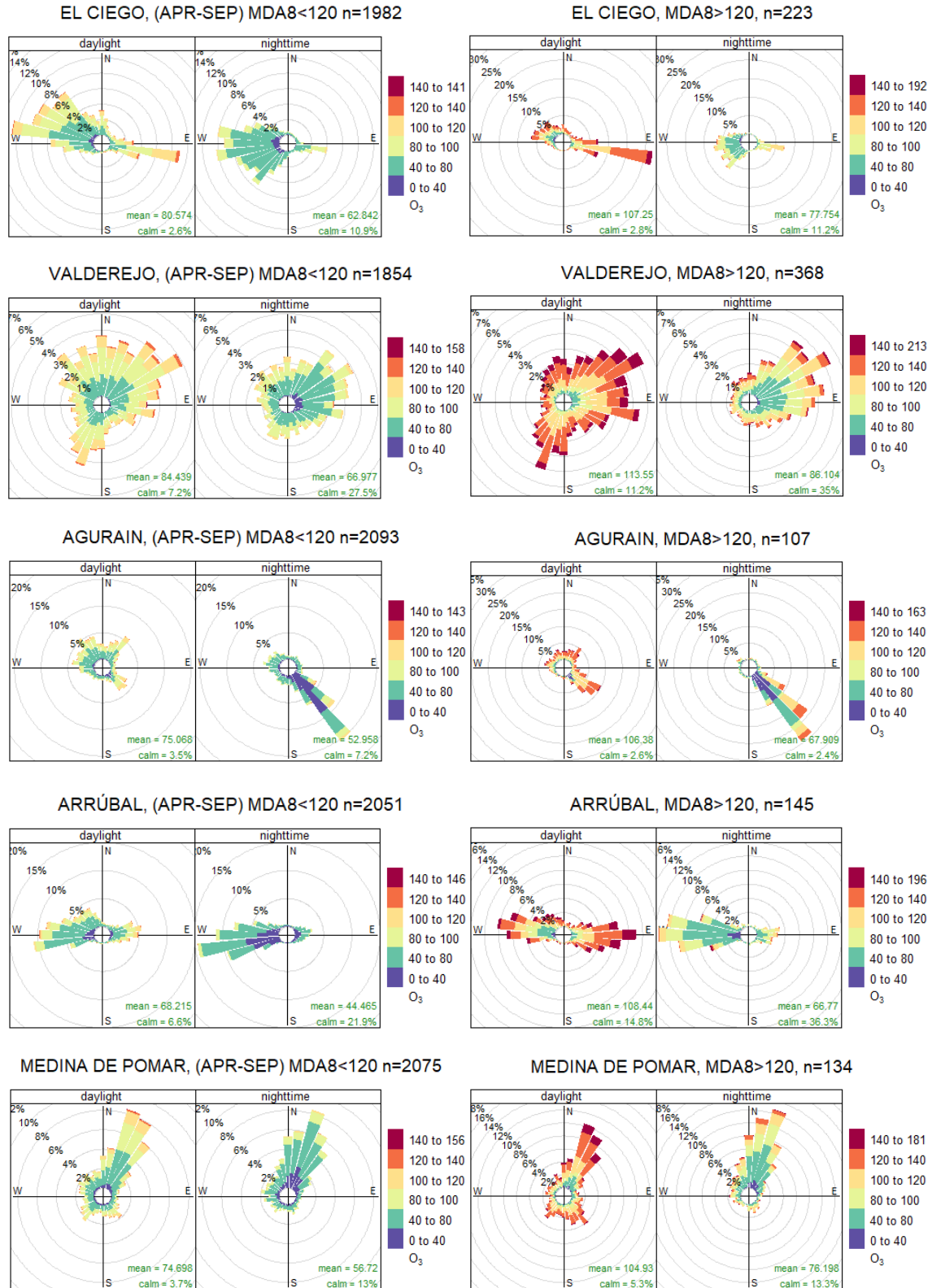


Figura 7. Rosas de concentración de  $O_3$  ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ) con respecto a condiciones de dirección de viento, en tramos de  $10^\circ$ . Izquierda: promedios de abril-septiembre durante los años con datos válidos. Se muestran las direcciones de viento predominante, el eje radial muestra el porcentaje de ocurrencia para cada dirección y la escala de colores la concentración de  $O_3$ . Derecha: días donde se supera el VOLP ( $MD8h > 120 \mu g \cdot m^{-3}$ ). Los datos de viento se han obtenido de torres meteorológicas de la AEMET y las concentraciones de  $O_3$  en estaciones de vigilancia de la calidad del aire cercanas. En cada caso se muestra el periodo diurno y nocturno de acuerdo a las coordenadas geográficas de las

*estaciones y también se detalla el número de días (n) con los cuales se ha calculado cada diagrama, lo que da una idea de la frecuencia de ocurrencia de episodios en cada localización.*

Los rosas de  $O_3$  de Mundaka, Pagoeta y también Niembro (estación EMEP en Asturias), todas situadas en la franja litoral, muestran que, durante el día, las mayores concentraciones de  $O_3$  son registradas con vientos provenientes del mar (Figura 7), tanto en los promedios abril-setiembre (izquierda) como especialmente los días de superación del VOLP (derecha). En el caso de Zalla (UF) situada en las cercanías, a 14-16 km al WSW de Bilbao, las mayores concentraciones de  $O_3$  se registran también de los cuadrantes N y especialmente del NE, que correspondería con situaciones de brisa marina con vientos del NE en la costa, asociados a altas presiones sobre el S de Francia y cielos despejados, con aportes de la zona del estuario de Bilbao, costa vasca más hacia el E y desde el S de Francia.

En las estaciones situadas cerca o en la cuenca del Ebro, El Ciego (ST) y la riojana Arrúbal (RI), los mayores niveles de  $O_3$  se observan con vientos del E-SE (Figura 7), indicando posible transporte de  $O_3$  a lo largo de la cuenca del Ebro como indicaron Valdenebro et al. (2010). La estación de Agurain (SF) se halla también probablemente bajo la influencia del transporte SE en la cuenca del Ebro, según indica la Figura 7 así como la estación navarra Alsasua (SF), estación situada pocos kilómetros al NE. Dada la tipología de estas estaciones del sur, especialmente la estación de El Ciego, (estación suburbana de tráfico), están afectadas por emisiones próximas que pueden consumir el  $O_3$  presente, por lo que la aportación externa de  $O_3$  puede ser ligeramente más alta que los valores registrados, ya de por sí relativamente altos dentro del País Vasco (Figura 5).

En Valderejo, la estación con mayores niveles de  $O_3$  de la comunidad vasca en todas las métricas observadas (Figura 5), las mayores concentraciones de  $O_3$  se registran con vientos de todas las direcciones en días con superación del VOLP, pero con predominancia de vientos del interior de la meseta castellano-leonesa (SW) y especialmente del N y NE, que pueden indicar aportes de  $O_3$  en altura, posiblemente del entorno de Bilbao o de concentraciones de fondo de Francia, que entran por la costa con los vientos NE ayudados por la convergencia N-S (Gangoiti et al., 2006a; entre otros). En la estación de Medina de Pomar, situada en Castilla y León, a pocos km NW de Valderejo, las concentraciones de  $O_3$  tienden a ser significativamente más bajas que en Valderejo en todas las métricas consideradas (Figura 7), sin embargo, las mayores concentraciones de  $O_3$ , se registran también con vientos de componente NNE, NE.

#### **4.3 Fenomenología de los episodios de $O_3$**

La fenomenología de episodios de  $O_3$  en la Cornisa Cantábrica ha sido objeto de estudios detallados desde los años 1980 por parte de los grupos de I+D integrados por el Dr. M. Millán, Dr. L. Alonso, Dr. M. Navazo y Dr. G. Gangoiti, y colaboradores. En esta sección presentamos el modelo conceptual de episodios de  $O_3$  en esta zona en base a los estudios de meteorología de  $O_3$  realizados por dichos grupos, especialmente de los trabajos realizados y dirigidos por el Dr. G. Gangoiti.

Alonso et al. (2000) muestran en el estudio MECAPIP que los niveles elevados de  $O_3$  en verano sobre la Cornisa cantábrica se concentran entre los 1200 y 2000 m s.n.m. con vientos de componente N y NE, siendo pues una fracción importante del  $O_3$  en altura transportado desde zonas externas.

Gangoiti et al. (2002) muestra claramente que determinados episodios de  $O_3$  en el País Vasco se generaban por circulaciones favorecidas por un anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas y su posterior desplazamiento hacia el E (Figura 8). Esta situación, persistente durante 4 días hizo incrementar los niveles de  $O_3$  de la red de calidad del aire a  $100-160 \mu g \cdot m^{-3}$ . Aunque no se descartaron contribuciones locales, se evidenció un aporte de  $O_3$  muy potente desde fuera del País Vasco. Evidenciaron que los mecanismos de transporte de este dependen de la posición-evolución del sistema de alta presión sobre Europa: durante la última fase del episodio, concurrente con las concentraciones más altas, detectaron tanto contribuciones desde el sur de Francia, como de estratos residuales sobre el Valle del Ebro. En el mismo trabajo atribuyen estos aportes de  $O_3$  del Ebro a la acumulación de contaminantes del propio Valle del Ebro (convección diurna y mezcla durante el día anterior), pero también a contaminantes transportados desde el Mediterráneo occidental siguiendo el régimen de brisa marina.

Gangoiti et al (2006a) investigaron dos episodios de  $O_3$  de junio 2001 y 2003 en los que se superó el umbral de información horario de  $180 \mu g \cdot m^{-3}$  en estaciones urbanas y rurales del País Vasco. En ambos episodios se evidencia el efecto del citado anticiclón de bloqueo sobre las Islas Británicas que facilita un incremento muy marcado del  $O_3$  de fondo por transporte del mismo, el cual es importado de Europa continental y del Mediterráneo occidental, como en otros episodios había descrito Gangoiti et al (2002). Se enfatiza aquí las importantes contribuciones externas desde 17 zonas industriales y urbanas de la Europa atlántica occidental y del Mediterráneo occidental. Distinguen aquí también una fase de acumulación separada por fases de venteo. En las primeras fases de acumulación se incrementa el  $O_3$  de fondo debido a los aportes de masas de aire de la costa atlántica francesa y del Canal de la Mancha. En la fase de concentraciones pico son el Mediterráneo occidental, el S de Francia, el Valle del Ebro, y ocasionalmente la Cuenca de Madrid las áreas fuente principales del  $O_3$  y/o precursores. Detectan también procesos de transporte diurno y nocturno con vientos sobre el mar de componente NE aportando masas de aire de la Europa atlántica, y transporte nocturno en capas residuales desacopladas de la superficie sobre el continente S de Francia, Valle del Ebro y la Meseta que al día siguiente fumigan las superficies por convección.

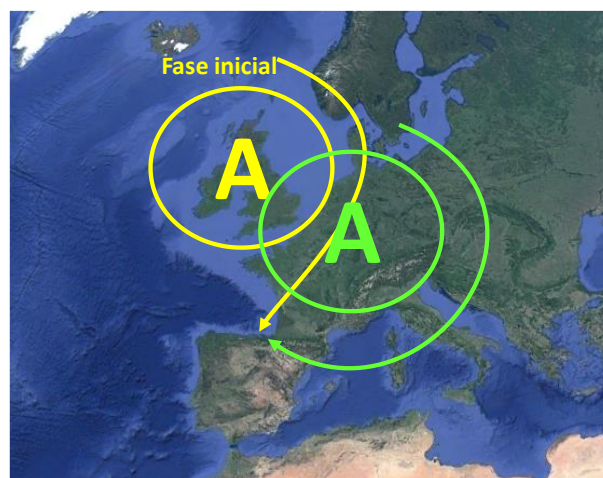


Figura 8. Anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su desplazamiento hacia E y SE causando transporte de masas de aire hacia el N de Iberia por el Golfo de Vizcaya o a través del Mediterráneo y Cuenca del Ebro.

Las aportaciones desde el Valle del Duero y la Cuenca de Madrid suceden dentro de esta última fase pico de concentración y previo al barrido W-E en la Cornisa Cantábrica. El Anticiclón queda sobre el Mediterráneo occidental y las bajas presiones al oeste de Iberia fuerzan vientos del SW que afectan a la mitad W y/o NW de la Península y que pueden transportar el penacho de Madrid sobre el Valle del Duero hacia el País Vasco. El proceso es similar al final de los clásicos episodios de acumulación en la Cuenca de Madrid (Querol et al. 2018) que arrancan con NE y terminan con SW. Con los NE sus emisiones impactan sobre Extremadura y salen por el Tajo hacia Portugal y con S se mueven hacia el Duero inicialmente y después con SW pueden transportarse hacia el País Vasco. Los anticiclones superficiales pueden seguir la evolución de la Figura 8, pero también pueden seguir trayectorias más hacia el S, afectando inicialmente al SW francés (vientos del NE sobre el País Vasco) y luego al Mediterráneo occidental (SE), previo al venteo prefrontal ocasionado por las vaguadas atlánticas (SW) que pueden afectar a un número variable de regiones de la península. Valdenebro et al. (2011) caracterizan los episodios de  $O_3$  en el N de Iberia causados por el citado anticiclón de bloqueo, mostrando su influencia no solo sobre el País Vasco sino sobre otros sectores de la Península. Para ello analizaron dos nuevos episodios que incrementaron muy marcadamente los niveles de  $O_3$  de fondo en todo el N de Iberia y SW de Francia. Se describen episodios de acumulación de 7 a 10 días de duración, con fases de incremento, pico y disipación. Así mismo se describe como estas masas de aire envejecido desde Europa se exportan hacia el Atlántico (fase inicial de incremento en el Cantábrico) a través de un corredor sobre la costa de la Cornisa Cantábrica para llegar hasta el N de África por la costa de Portugal. Las emisiones de la Península Ibérica pueden también llegar al Mediterráneo Occidental y N de África Mediterránea en la fase de disipación a través del S de Francia y el Valle del Ebro. Esta evacuación final de contaminantes envejecidos del S de Europa, incluyendo  $O_3$  y otros compuestos persistentes, a través del Norte de África ya fue documentado en Gangoiti et al. (2006b).

De la Torre (2021) analiza en detalle dos episodios de  $O_3$  en El País Vasco y cuantifica los aportes. El primero de ellos es un típico episodio como los descritos arriba, un episodio con aportes desde Francia, el Valle del Ebro-Mediterráneo. El fondo de  $O_3$  desde Francia por el mar, aumenta de 70 a 110  $\mu g \cdot m^{-3}$  a lo largo de 2-3 días de fase de acumulación (subida característica de los episodios). A estos aportes elevados se le añade una ligera producción local a partir de precursores propios, y se genera el episodio ( $> 120 \mu g \cdot m^{-3}$ ). Al final de esta fase francesa, el fondo entra por el Valle del Ebro con vientos SE y también por el Duero con vientos SO y cesa la entrada francesa por el mar. Pero el Ebro y Duero aportan un fondo similar (106-113  $\mu g \cdot m^{-3}$ ) al francés, que termina fumigando en la zona S del País Vasco (incluido Valderejo) y con las aportaciones locales el episodio se mantiene al menos un día más. El segundo episodio se produce en condiciones mucho menos frecuentes. Se inicia directamente con vientos del S sobre el País Vasco, tras acumulación de  $O_3$  varios días sobre la Península en troposfera media-baja (generado en gran parte por emisiones de precursores dentro de España). En este escenario entran directamente masas de aire con concentraciones de  $O_3$  de 110  $\mu g \cdot m^{-3}$  desde el S, con origen muy mezclado, pero se incluye de manera relevante el penacho de Madrid.

#### 4.4 Modelo conceptual de los episodios de $O_3$

Basándonos en los trabajos citados sobre episodios de  $O_3$  en el País Vasco, la Figura 9 muestra el modelo conceptual que éstos construyeron. Se distingue un aporte local/regional “a” de  $O_3$

(Figura 9), poco relevante asociado a: i) la mayor ventilación atmosférica, ii) la menor radiación solar y temperatura respecto a otras cuencas, y iii) las emisiones de precursores antrópicos de  $O_3$  también reducidos, entre otros. En verano, con el anticiclón de bloqueo sobre Gran Bretaña y su posterior desplazamiento hacia el E, se favorece la acumulación/transporte inter-regional de ozono generado en días consecutivos, y que se mantienen/acumulan en estratos de reserva elevados y estables bajo las condiciones de estabilidad atmosférica generadas por el hundimiento anticiclónico. Estos estratos de contaminantes envejecidos y ricos en ozono se transportan varios días sobre la Europa atlántica y cada día se añaden nuevos precursores a nivel superficial para generar nuevo ozono. Se ha documentado un transporte a través del Golfo de Vizcaya, hacia el N de Iberia, tanto en altura como en superficie ("b" y "c" en Figura 9) los cuales pueden generar un fondo de  $O_3$  de  $100-115 \mu g \cdot m^{-3}$ . El  $O_3$  regional local generado en el País Vasco durante estos días con alta radiación solar, supone una proporción mucho menor que el importado, pero suficiente para causar la superación del valor objetivo de los valores MD8h. El anticiclón se desplaza hacia el E o SE y ello causa un cambio de origen de masas de aire que alcanzan el País Vasco, sobre todo el S, con masas de aire que se han envejecido unos días antes en el Mediterráneo y en la Cuenca del Ebro y que son arrastradas por flujos de levante que se canalizan por el Ebro hasta alcanzar el N de Iberia ("b" en Figura 9). Este transporte se produce en altura en estratos de reserva, que luego fumigan la superficie por convección diurna ("d" Figura 9), pero también en ocasiones por transporte en superficie ("c" Figura 9) que llegan a causar los máximos registrados a las 18h UTC, 20h local, claramente asociados a este transporte regional por superficie. Con la proximidad de vaguadas atlánticas, al final de estos episodios, los vientos inicialmente del S y luego del SW sobre la mitad occidental de Iberia transportan masas de aire envejecido sobre el Duero con altos niveles de  $O_3$ , y una alta contribución de precursores y  $O_3$  de la cuenca aérea de Madrid (Figura 9). Este arrastre, como se ha descrito para Castilla y León, puede producirse tanto en superficie, originando los picos de  $O_3$  de las 18h UTC en verano, como por inyección en altura a través de la Sierra del Guadarrama y transporte hacia el N. Este proceso genera capas altas de  $O_3$  que luego fumigan la superficie sobre el País Vasco, Cantabria, Castilla y León y Navarra.



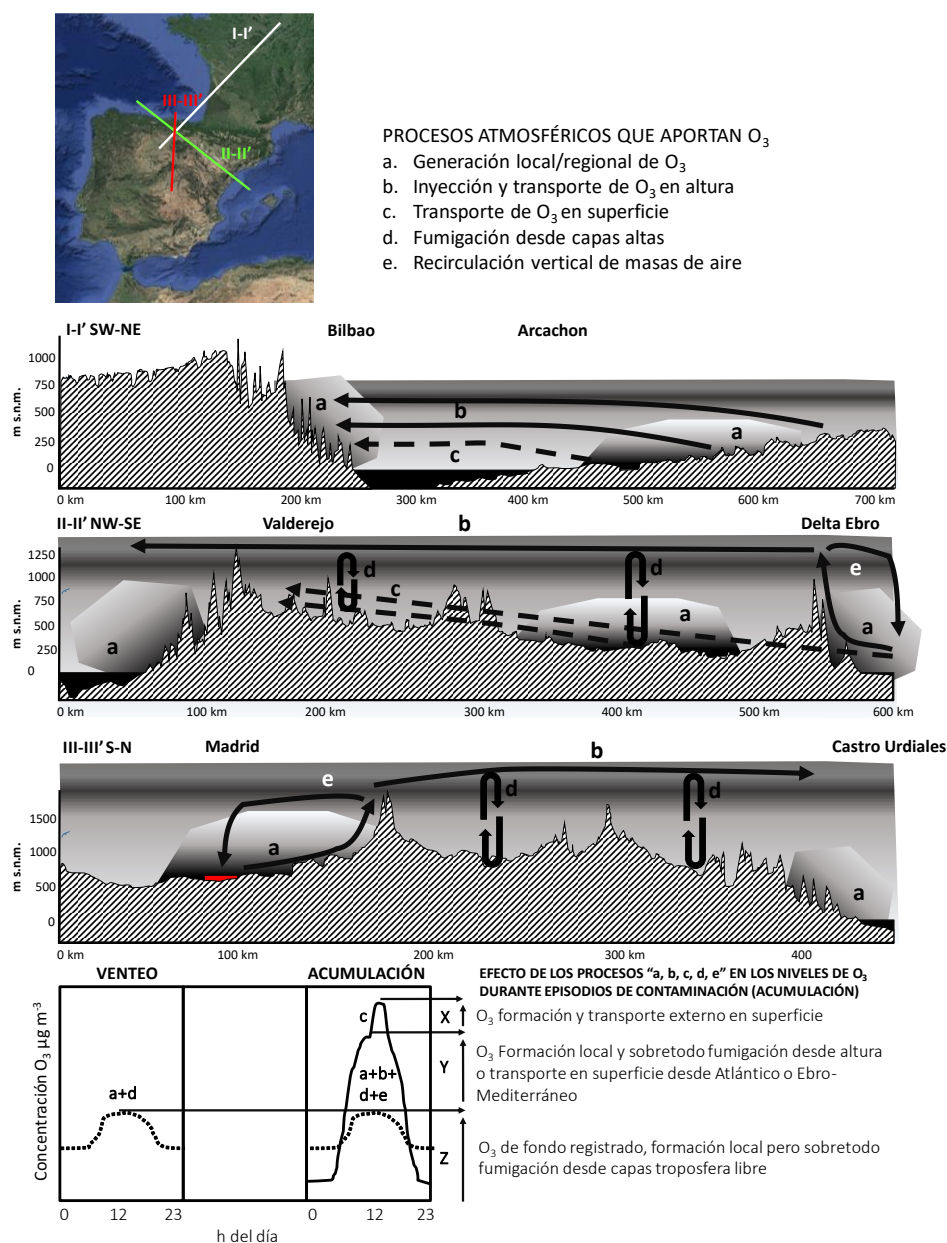


Figura 9. Modelo conceptual de los aportes y circulaciones de  $O_3$  durante los episodios agudos en el País Vasco. Las secciones A-A', B-B' y C-C' mostradas en el mapa de la figura están representadas mediante los cortes orográficos a escala mostrados en el mapa.



## 5. CONCLUSIONES

La fenomenología de episodios de  $O_3$  en el País Vasco está muy bien documentada desde finales de los 90 por los trabajos de la Universidad del País Vasco. Podemos distinguir:

- Una zona N con concentraciones moderadas de  $O_3$ , menos radiación solar con mayor cobertura nubosa en la época cálida, menos recirculaciones regionales que en el Mediterráneo y Centro Peninsular, lo que implica más ventilación y menos acumulación, y un mayor consumo de  $O_3$  en valles costeros muy poblados con elevado tráfico y fuerte implantación industrial. Aquí, los episodios de ozono se producen de forma esporádica coincidiendo con aportes desde Europa (especialmente SW y W de Francia), desde el Mediterráneo y Cuenca del Ebro, o desde la Cuenca de Madrid.
- Una zona S (representada por Valderejo), parque natural de la zona del Alto Ebro, con mayor radiación solar que en los valles costeros y con episodios más frecuentes y agudos, registrando niveles superiores a la zona N. Estos episodios se producen por aportes desde las mismas regiones descritas anteriormente, fundamentalmente desde el N (precursores emitidos desde el entorno de Bilbao, al que se añade un alto fondo causado por los aportes del SW de Francia), y desde el SE y SW, con aportaciones desde el Valle del Ebro y desde la Meseta N, respectivamente.

Según la clasificación de regiones para el Plan Nacional de Ozono se distinguen las siguientes:

- Tipo 1 (R1), que normalmente no presentan incumplimientos del valor VOLP, aunque incumplen los valores guías de la OMS para  $O_3$ , y cuyo origen del mismo son incremento de los niveles de fondo aportados de otras regiones.
- Tipo 3 y 4 (R3 y R4) que superan el VOLP debido a aportes propios de la zona, sobrepuestos a niveles de fondo elevados por aportes externos a ellas.
- Tipo 2 (R2) reciben los mismos aportes externos que R1, pero esporádicamente reciben la influencia de  $O_3$  de regiones R3 y R4, lo cual agrava el problema respecto a R1, superando ligeramente el VOLP o registrando valores próximos a la superación.

El S del País Vasco presenta propiedades típicas de las R2 (CyL, Navarra, La Rioja, Aragón, entre otras), mientras que el N se incluiría en las R1 (Galicia, Asturias, Cantabria, Canarias). Aun así, dentro de la zona N hay que considerar el entorno de Bilbao como un caso especial. Como en otras CCAA, muy pocas estaciones de medida con series de  $O_3$  2008-2019 indican tendencias estadísticamente significativas de  $O_3$ . Sin embargo, en el País Vasco, Zalla (UF) y Llodio (ST), situadas al W y S de la ciudad Bilbao, respectivamente, registraron tendencias con aumentos de los niveles de  $O_3$  en (casi) todas las métricas. Las concentraciones de  $O_3$  en Llodio son relativamente bajas, probablemente a causa de su proximidad a elevadas emisiones de tráfico que consumen el  $O_3$ , por lo que aumentos en sus concentraciones, de momento, no revisten importancia. Sin embargo, la estación de Zalla, aunque a nivel de toda España no destaca por registrar niveles particularmente altos de  $O_3$ , sí superó el VOLP durante 8 días al año de promedio (2015-2019) y registró una concentración 4M8Dh de  $129 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , por lo que las tendencias aquí mostradas indican que la población está expuesta a cada vez mayores niveles de  $O_3$ , bien por mayores aportes externos, a Zalla y Llodio, o por reducción de contaminantes locales consumidores de  $O_3$ . Este incremento podría estar relacionado con una actividad

creciente en la zona del puerto (implantación de nuevas industrias en la zona de Ampliación del Puerto de Bilbao) y en la empresa petroquímica instalada en el valle de Barbadún (ampliación de su capacidad de refino en el año 2013). Ambas zonas de emisión están ubicadas al norte sobre la línea de costa a una distancia aproximada de 15-16 km, suficiente para la formación de  $O_3$  a partir de sus precursores.

Aunque Valderejo es una de las estaciones con más datos de COVs de Europa, y aunque el Gobierno Vasco tenga muchas medidas de COVs en diferentes entornos, convendría tener datos completos de COVs con mayor potencial de formación de  $O_3$ , en el entorno de Bilbao, especialmente debido a la tendencia al incremento observado en Zalla y en Llodio.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M. M., & Mantilla, E.: Transport of Tropospheric Ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain, *Journal of Applied Meteorology* 39, 4, 475-486. [https://journals.ametsoc.org/view/journals/apme/39/4/1520-0450\\_2000\\_039\\_0475\\_totoot\\_2.0.co\\_2.xml](https://journals.ametsoc.org/view/journals/apme/39/4/1520-0450_2000_039_0475_totoot_2.0.co_2.xml), 2000
- Byers, L., Friedrich, J., Hennig, R., et al.: A Global Database of Power Plants. Washington, DC: World Resources Institute. Available online at [www.wri.org/publication/global-database-power-plants](http://www.wri.org/publication/global-database-power-plants)., 2021
- Carlsaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.
- EC: Directive 2008/50/EC, 2008
- <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, 2008
- Colette, A., Aas, W., Banin, L., Braban, C.F., Ferm, M., et al.: Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W). EMEP: TFMM/CCC/MSC-E/MSC-W Trend Report (01/2016), 2016
- De Blas, M., Ibáñez, P., García, J. A., Gómez, M.C., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J., Gangoiti, G., Sáez de Cámara, E.: Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area, *Science Total Environment* 647, 862-877, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.411>, 2019
- De la Torre Pascual, E. Tesis doctoral: Modelización fotoquímica optimizada aplicada a la compresión de los episodios de ozono troposférico en el Atlántico-Sur Europeo. <http://hdl.handle.net/10810/52821>, 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., 2009
- 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
- Fleming, Z.L., Doherty, R.M., von Schneidmesser, E., Malley, C.S., Cooper, O.R., Pinto, J.P., Colette, A., Xu, X., Simpson, D., Schultz, M.G., Lefohn, A.S., Hamad, S., Moolla, R., Solberg, S. and Feng, Z.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elem Sci Anth* 6(1): 12. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.273>, 2018
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.: Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, *Atmospheric Environment* 36, 8, 1349-1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2), 2002
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 6, 1469-1484. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1469-2006>, 2006a

- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., García, J.A., Millán M.M.: North African soil dust and European pollution transport to America during the warm season: Hidden links shown by a passive tracer simulation, *J. Geophys. Res.*, 111, D10109, doi:10.1029/2005JD005941, 2006b
- Gangoiti, G., de Blas, M., Gómez, M.C., Rodríguez-García, A., Torre-Pascual, E., García-Ruiz, E., Sáez de Cámara, E., Zuazo, I., García, J.A., Valdenebro, V.: Impact of the COVID-19 Lockdown in a European Regional Monitoring Network (Spain): Are We Free from Pollution Episodes? *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18, 11042. <https://doi.org/10.3390/ijerph182111042>, 2021
- Gómez, M.C., Durana, N., García, J. A., De Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoiti, G., Torre-Pascual, E., Iza, J.: Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation, *Atmospheric Environment*, 224, 117315, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117315>, 2020
- Henry, R., Norris, G.A., Vedantham, R. and Turner, J.R.: Source Region Identification Using Kernel Smoothing'. In: *Environmental Science & Technology* 43.11, 4090–4097, <https://doi.org/10.1021/es8011723>, 2009
- 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
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Simon, H., Wells, B., Xu, X., et al. Responses of human health and vegetation exposure metrics to changes in ozone concentration distributions in the European Union, United States, and China. *Atmos. Environ* 152: 123–145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.025>, 2017
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M.G., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elem Sci Anth* 6: 28. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.279>, 2018
- Massagué, J., Escudero, M., Alastuey, A., Mantilla, E., Monfort, E., Gangoiti, G., Pérez García-Pando, C., and Querol, X.: Spatiotemporal variations of tropospheric ozone in Spain (2008–2019), *Environ. Int.*, 176, 107961, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107961>, 2023
- MITERD.: Datos Calidad del aire 2001-2019. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Datos\\_2001\\_2019.aspx](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Datos_2001_2019.aspx), 2021
- Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973, 2015
- 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. World Health Organization. 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. World Health Organization. 273 pp, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, 2021
- PRTR: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). <http://www.prtr-es.es/informes/gis.aspx#>, 2021
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Perez, N., Minguillon, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., Pallares, M., Reina, F., 2001–2012 trends on air quality in Spain *Sci. Total Environ.*, 490, pp. 957-969, 2014

- Querol X., Alastuey A., Orio A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Science of the Total Environment*, 572, 379-389, 2016
- Querol X., Gangoiti G., Mantilla E., Alastuey A., Minguillón M. C., Amato F., Reche C., Viana M., Moreno T., Karanasiou A., Rivas I., Pérez N., Ripoll A., Brines M., Ealo M., Pandolfi M., Lee H.-K., Eun H.-R., Park Y.-H., Escudero M., Beddows D., Harrison R.M., Bertrand A., Marchand N., Lyasota A., Codina B., Olid M., Udina M., Jiménez-Esteve B., Soler M. R., Alonso L., Millán M., Ahn, K.-H.: Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2817-2838, 2017
- Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Perez, N., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y., Mantilla, E., Escudero, M., Titos, G., Alonso, L., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Moreta, J. R., Revuelta, M. A., Salvador, P., Artíñano, B., García dos Santos, S., Anguas, M., Notario, A., Saiz-Lopez, A., Harrison, R. M., Millán, M., and Ahn, K.-H.: Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6511–6533, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>, 2018
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., et al.: Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of the Total Environment*, 779, 146380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>, 2021
- R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, 2021
- REE. The Spanish Electricity System Report. Red Eléctrica de España. Publications. <https://www.ree.es/en/datos/publications/annual-system-report>, 2021
- Schultz, M.G., Schroeder, S., Lyapina, O., Cooper, O.S., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elem Sci Anth* 5: 58, 26, 2014
- Solberg, S., Bergström, R., Langner, J., Laurila, T., Lindskog, A.: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s. *Atmos. Environ.* 39, 179–192, 2005
- Sokhi, R.S., Singh, V., Querol, X. et al.: A global observational analysis to understand changes in air quality during exceptionally low anthropogenic emission conditions. *Environment International*, 157, 106818, [10.1016/j.envint.2021.106818](https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106818), 2021
- Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Garcia, J.A., Millán, M.M.: Evolution of the ozone episodes in northern Iberia (Cantabric and pyrenean regions) under west European Atlantic blocking anticyclones. International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application September 24 – 28, 2007, Aveiro – Portugal, 2007
- Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., García, J. A., Iza, J., & Millán, M. M.: Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France - An inter-regional transport analysis. *Atmospheric Environment*, 45(8), 1591–1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>, 2011
- Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J.F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H. and Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications, *Rem. Sens. Environment*, 120, 70-83, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>, 2012
- Wilson R.C., Fleming Z.L., Monks P.S., Clain G., Henne S., et al.: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005. *Atmos Chem Phys*, 12:437–454, 2012