

VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ESPAÑA 2008-2019, y 2020-2021

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

INFORME ACTUACIÓN A5a

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



Junio de 2022

Autores:

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

Miguel Escudero
Departamento de Física Aplicada
Escuela Politécnica Superior
Universidad de Zaragoza

Enrique Mantilla,
Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)

Eliseo Monfort
Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)
Univeristat Jaume I

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

Carlos Pérez García-Pando
Barcelona Supercomputing Center- Centro Nacional de Supercomputación

CONTENIDO

1. OBJETO DEL INFORME	1
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
3. METODOLOGÍA	6
3.1 Área de estudio	6
3.2 Datos de calidad del aire	9
3.2.1 Mediciones en superficie	9
3.2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)	10
3.3 Métricas	10
3.3.1 Métricas para los precursores de O₃ (NO y NO₂)	10
3.3.2 Métricas de O₃	10
3.4 Niveles actuales (2015-2019)	12
3.4.1 Mediciones en superficie	12
3.4.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)	12
3.5 Tendencias (2008-2019)	12
3.5.1 Mediciones en superficie	12
3.5.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)	13
3.5.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃	13
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
4.1 Variación espacial actual (2015-2019)	13
4.1.1 Precursores de O₃ (NO y NO₂)	13
4.1.2 Métricas de O₃	15
4.3 Clasificación de las cuencas atmosféricas de O₃	24
4.3 Tendencias (2008-2019)	26
4.3.1 Precursores de O₃ (NO y NO₂)	26
4.3.2 Métricas de O₃	27
4.3.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃	31
4.4 Interpretación de las tendencias de O₃ en relación con las emisiones de precursores	32
4.4 Evolución de las concentraciones de O₃ en 2020-2021 respecto a 2008-2019	34
5. CONCLUSIONES	37
5.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O₃ y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O₃	37
5.2. Tendencias de O₃ 2008-2019	38
5.3. Tendencias de O₃ 2020-2021 comparadas con 2008-2019	39
6. REFERENCIAS	41
7. MATERIAL SUPLEMENTARIO	51

1. OBJETO DEL INFORME

Para el estudio de la dinámica de formación del O₃ 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 para un periodo de 4 años (mediados 2021 a mediados 2024). A continuación, se resumen las actuaciones para julio 2021 a diciembre 2022, indicando con los códigos 'AX' la relación con las actuaciones previstas para el programa de 4 años.

Por parte del CSIC

- **Estudio de tendencias de concentraciones de O₃ y contaminantes relacionados, y datos meteorológicos disponibles en la base de datos de MITERD/AEMET en el período 2010-2020. A5a**
- Análisis en detalle de variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de O₃ durante el período de confinamiento por la COVID-19. A5b
- Integración de los resultados obtenidos relativos a las concentraciones de O₃ en los estudios llevados hasta el momento por equipo de investigación en las cuencas atmosféricas de: Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León. A6
- 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. A7

Por parte del BSC

- Modelización de episodios de O₃. Configuración del sistema de modelización, estudio de sensibilidad a resolución numérica, condiciones meteorológicas, emisiones antropogénicas. Evaluación de los resultados del modelo con observaciones en las cuencas atmosféricas de interés (Vic, Madrid, Valle del Guadalquivir, Castilla-León). A10
- Análisis de contribución de fuentes a los niveles de O₃. Cálculo de la contribución de O₃ procedente de países europeos y Norte de África a las cuencas de interés y su importancia relativa a los niveles nacionales. Contribución del tráfico marítimo al O₃ nacional. A10.4
- Cuantificación del impacto del confinamiento por la COVID-19 en las emisiones antropogénicas y niveles de O₃ a nivel nacional mediante técnicas de modelización. Estimación de los cambios de emisiones a lo largo de 2020 mediante técnicas de inteligencia artificial. A11

En base a lo expuesto y cumpliendo la tarea A5a (marcada en negrita unos párrafos más arriba) este informe tiene como objetivo principal el análisis de (i) la situación actual (2015-2019) en cuanto a variabilidad espacial de los niveles de O₃ en España, y (ii) las tendencias seguidas en 2008-2019. Además, aunque el comportamiento del O₃ en España en la primavera verano de 2020, afectadas por la reducción de emisiones de precursores debido al efecto COVID19 se presentaron en un informe anterior específico (A5b), en este informe se ha creído oportuno añadir un apartado mostrando cual ha sido la evolución del O₃ en España en 2020 y 2021 comparado con el periodo 2008-2019, objetivo principal de este informe. Se identifican

finalmente cuatro tipos de cuencas atmosféricas en función de la frecuencia e intensidad de las superaciones de los parámetros normativos de O₃, y se describen tendencias diferentes del problema al largo del periodo de estudio.

2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El ozono troposférico (O_3) es un contaminante atmosférico secundario que, a nivel global, proviene en un 90% de las reacciones fotoquímicas de sus precursores, en particular, de óxidos de nitrógeno ($NO_x=NO+NO_2$), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (en adelante, COVs), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO), y el restante 10% de intrusiones estratosféricas (McLinden et al., 2000; Olson et al., 2001; Stevenson et al., 2006; Young et al., 2013). El sumidero global de O_3 más importante es la fotólisis con vapor de agua, aunque en la capa límite planetaria también es relevante la deposición vegetal (Jacob y Winner, 2009). A escala local y regional, la titración de O_3 por NO ($NO+O_3\rightarrow NO_2+O_2$) y la ozonólisis de los COVs pueden disminuir temporalmente y de forma significativa las concentraciones de O_3 .

La tasa de formación de O_3 está fuertemente influenciada por la relación NO_x -COVs. Por ejemplo, en las zonas urbanas, la producción de O_3 suele estar limitada por los COVs (COVs-limitada) como resultado de las altas concentraciones de NO_x presentes, mientras que normalmente está limitada por los NO_x (NO_x -limitada) en las zonas rurales, donde las concentraciones de NO_x son bajas en comparación con las de COVs (Sillman y He, 2002; Sillman, et al., 2003). Así pues, la variación de las concentraciones de O_3 en un lugar determinado viene determinada por múltiples factores, como las características geográficas, la meteorología predominante y la proximidad y distribución de grandes fuentes de precursores (Logan, 1985; Millán et al., 1997, 2000).

El O_3 es un contaminante atmosférico clave que perjudica la salud humana y el medio ambiente (OMS, 2006, 2013a, b; GBD, 2016; Fowler et al., 2009; IPCC, 2021). Los estudios epidemiológicos indican un impacto en la morbilidad y la mortalidad humanas debido a las exposiciones episódicas y a largo plazo al O_3 . Actualmente, no se han establecido umbrales de seguridad para la exposición crónica al O_3 (OMS, 2021). El O_3 también daña la vegetación y reduce su fotosíntesis, absorción de carbono, crecimiento, producción de semillas y aumenta la senescencia y/o altera la sensibilidad a otros estreses (a)bióticos (Mills et al., 2018 y referencias).

La Directiva Europea sobre la calidad del aire 2008/50/EC (EC, 2008) establece umbrales para la protección de la salud humana: (i) valor objetivo (VO), fijado en $120 \mu g \cdot m^{-3}$ para la concentración media máxima diaria octohoraria (MDA8), que no debe superarse en más de 25 días al año de media durante tres años, y el objetivo a largo plazo (OLP, aún no en vigor), para el que no debe superarse el mismo umbral, ii) umbrales de información (IT90) y de alerta como concentraciones máximas horarias de 180 y $240 \mu g \cdot m^{-3}$, respectivamente. Los valores guía (VG) de la OMS establecen dos umbrales más severos (i) $100 \mu g \cdot m^{-3}$ para la MDA8, que nunca debe superarse, y (ii) $60 \mu g \cdot m^{-3}$ como media de los 6 meses con mayores concentraciones anuales de O_3 (OMS, 2021). Para la protección de la vegetación, la Directiva utiliza la métrica AOT40, o suma anual del exceso de concentraciones horarias superiores a 40 ppb (partes por millardo) durante las horas diurnas, calculada de mayo a julio.

Según la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2020), el 99% de la población urbana europea está expuesta a niveles de O_3 que superan las directrices de la OMS establecidas para la protección de la salud humana y un 96% de la superficie agrícola está expuesta a niveles de O_3 por encima del valor objetivo a largo plazo establecido por la Directiva para la protección de

la vegetación. Todo ello podría agravarse debido a los efectos del calentamiento global (EEA, 2020).

Las regiones del sur europeo, y especialmente la cuenca mediterránea, son las más expuestas a la contaminación por O₃ en Europa. Allí las condiciones meteorológicas imperantes durante las estaciones cálidas, la orografía y el tipo de vegetación, junto con las altas emisiones de precursores y una mayor incidencia solar favorecen la producción y acumulación de O₃ (Millán et al., 1997 y 2000; Gangoiti 2001). En consecuencia, España y varios países europeos superan sistemáticamente los valores objetivo para la protección de la salud y la vegetación (EEA, 2021a).

Múltiples estudios se han centrado en la fenomenología de los episodios de O₃ en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros). Según estos, son muchos los factores que influyen en los elevados niveles de O₃ en todo el país, tales como (i) los patrones climáticos, topográficos y meteorológicos característicos, (ii) las elevadas emisiones biogénicas durante las estaciones cálidas (Seco et al., 2011), (iii) las circulaciones meso-meteorológicas (como por ejemplo, brisas marinas) que se desarrollan durante el verano en ausencia de fuertes advecciones sinópticas en determinadas zonas, (iv) el transporte regional de O₃, (v) las elevadas emisiones de precursores en determinadas cuencas atmosféricas; y (vi) las intrusiones estratosféricas. Bajo este complejo escenario, las contribuciones de O₃ pueden ser, (i) locales (formadas localmente a partir de precursores en la cuenca atmosférica, en algunos casos favorecidas por la recirculación vertical de masas de aire), (ii) regionales (transportadas desde otras cuencas de España y/o Europa), (iii) hemisféricas (transportadas desde largas distancias), y (iv) o desde la estratosfera. Todas estas contribuciones de O₃ pueden coexistir, pero sus proporciones relativas pueden variar mucho en el espacio y en el tiempo y, en consecuencia, las causas de las superaciones de los distintos umbrales de calidad del aire también pueden variar mucho, incluso dentro de una misma cuenca aérea.

La extensa revisión sobre tendencias de O₃ realizada por Sicard (2021), señala una disminución general de los niveles de O₃ en las zonas rurales europeas desde principios de la década de los 2000 debido a la eficacia de las políticas de control de las emisiones de precursores de O₃. Sin embargo, las reducciones de los precursores fueron insuficientes para pasar de condiciones COVs-limitadas a NOx-limitadas en las ciudades, lo que condujo a un aumento generalizado de las concentraciones de O₃ en los entornos urbanos. Ello, indica la necesidad de aplicar estrategias eficaces de control de las emisiones de COVs. Así, se espera que la disminución de las emisiones de NOx conduzca tanto a una reducción del número de picos de O₃ como a una reducción de los valores mínimos, lo que se traduce en un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O₃ (Simon et al., 2015), lo cual puede implicar una convergencia entre la contaminación de O₃ urbana y rural a largo plazo (Paoletti et al., 2014). Además, en las estaciones de fondo regional, (muchas de ellas representativas del fondo hemisférico (o *baseline*) de O₃), las concentraciones de O₃ aumentaron gradualmente durante las últimas tres décadas en algunos países del hemisferio norte, debido a muchos factores como los efectos del cambio climático, el aumento de las intrusiones de O₃ estratosférico, el aumento de las emisiones de CH₄, la disminución de la titración de NO debido a la reducción de las emisiones de NOx, aumento de transporte hemisférico, entre otros (Monks et al., 2015; Sicard, 2021 y referencias). Sin embargo, algunas estaciones regionales de fondo en España no son

representativas del fondo hemisférico de O₃ porque están afectados por el transporte de masas de aire procedentes de zonas urbanas e industriales altamente contaminadas, como las estaciones de Víznar, Montseny, El Atazar, San Pablo de los Montes, Valderejo, entre otros en España (Millán et al., 2000, Diéguez et al., 2009, 2014; Escudero et al., 2014, 2016, Querol et al., 2016, 2017, 2018, Massagué et al., 2019). A pesar de la complejidad para lograr la reducción de O₃, cabe destacar que, en las regiones mediterráneas españolas, durante el año 2020 no se superó el VO para la protección humana por primera vez desde que se dispone de monitorización de O₃ (EEA, 2021a). Esto se debe probablemente a la conjunción de las condiciones meteorológicas desfavorables para la producción de O₃ y el hecho de que durante el período de máximo O₃ en esta región (junio-julio) el tráfico por carretera en las zonas urbanas todavía se redujo en un 20-25% debido a las consecuencias de la COVID-19 (Querol et al., 2021).

Este estudio pretende proporcionar (i) una evaluación actualizada de la distribución espacial actual y (ii) una estimación robusta de las tendencias temporales en España de las métricas de O₃ más relevantes. Para ello, se han usado las mediciones de todas las estaciones de control de la calidad del aire disponibles en la España peninsular e Islas Baleares de forma individual, ya que la agregación de datos de muchas estaciones en una sola tendencia puede enmascarar la variabilidad en toda la red (Colette et al., 2016). Justificamos la necesidad de considerar todos los tipos de estaciones en España (regionales o suburbanas, de tráfico, industriales, o de fondo), ya que como indicaron algunos autores (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Massagué et al., 2019), la clasificación utilizada para los contaminantes primarios no siempre es la más adecuada para el O₃. Como se indica en este estudio, hay estaciones (en algunos casos incluso de tráfico, es decir, potencialmente con altas concentraciones de NO), que alcanzan concentraciones de O₃ muy elevadas debido a los aportes de los penachos de contaminación de zonas urbanas e industriales relativamente cercanas (decenas de km). En estos casos, el tipo de estación es irrelevante, ya que la contribución de O₃ regional procedente del aporte de penachos es la causante de los episodios de O₃. Por tanto, este es el primer estudio que cubre un amplio rango de las métricas de O₃ más relevantes y que considera todos los tipos de estaciones disponibles e individualmente en España, lo que supone, de facto, una evaluación de la red nacional de monitorización de O₃.

El Informe de Evaluación de Ozono Troposférico (TOAR), establecido por el Proyecto Internacional de Química Atmosférica Global (IGAC), proporciona una evaluación del estado del arte de las métricas globales de O₃ para la salud humana, los ecosistemas y la investigación del cambio climático. Entre estas métricas, se han escogido las más utilizadas con fines de investigación/regulación para la protección de la salud humana y los ecosistemas en Europa.

El periodo elegido para la evaluación de las tendencias (2008-2019) se enmarca entre dos acontecimientos que influyeron marcadamente en las emisiones de precursores de O₃ a nivel mundial; por un lado, la crisis financiera mundial que comenzó en 2008, y por otro, el brote de COVID-19 en 2020 (Castellanos y Boerma, 2012; Querol et al., 2014; Sokhi et al., 2021). Además, la intensa ola de calor de 2003 y otros veranos cálidos influenciaron de forma notoria las tendencias de O₃ desde principios de la década de los 2000, como indicaron Querol et al. (2016). Por lo tanto, se considera que el período seleccionado es relevante para la evaluación de las medidas políticas actuales y, además, es lo suficientemente largo como para realizar evaluaciones robustas de tendencias a corto plazo de O₃ (Monks et al., 2015). Se remite al lector

a estudios anteriores sobre las tendencias de la calidad del aire desde el año 2000 en España, como, por ejemplo, Querol et al. (2014) o Querol et al. (2016).

Además, aunque el comportamiento del O₃ en España en la primavera verano de 2020, afectadas por la reducción de emisiones de precursores debido al efecto COVID19 se presentaron en un informe anterior específico (A5b), en este informe se ha creído oportuno añadir un apartado mostrando cual ha sido la evolución del O₃ en España en 2020 y 2021 comparado con el periodo 2008-2019, objetivo principal de este informe.

3. METODOLOGÍA

3.1 Área de estudio

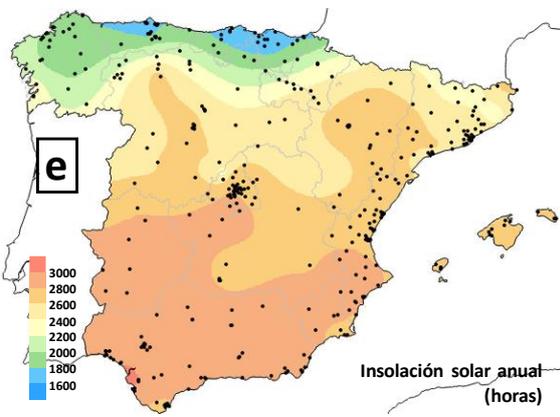
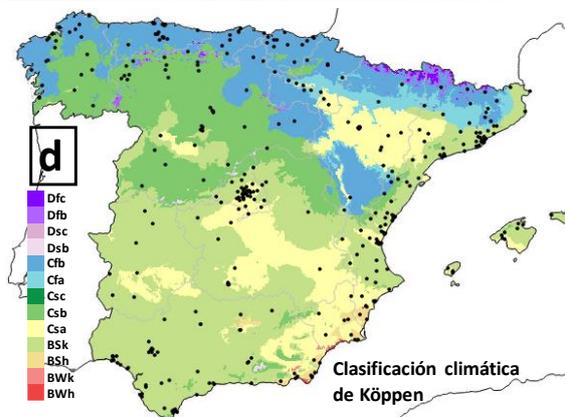
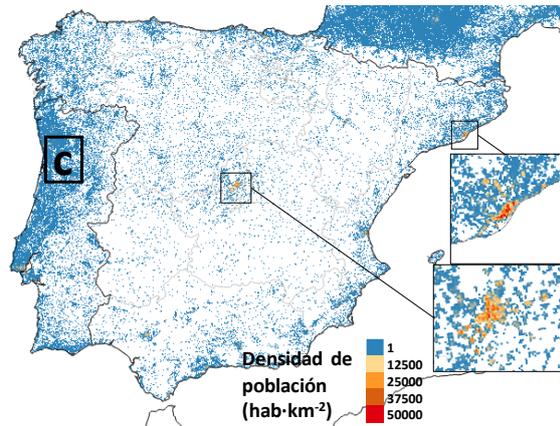
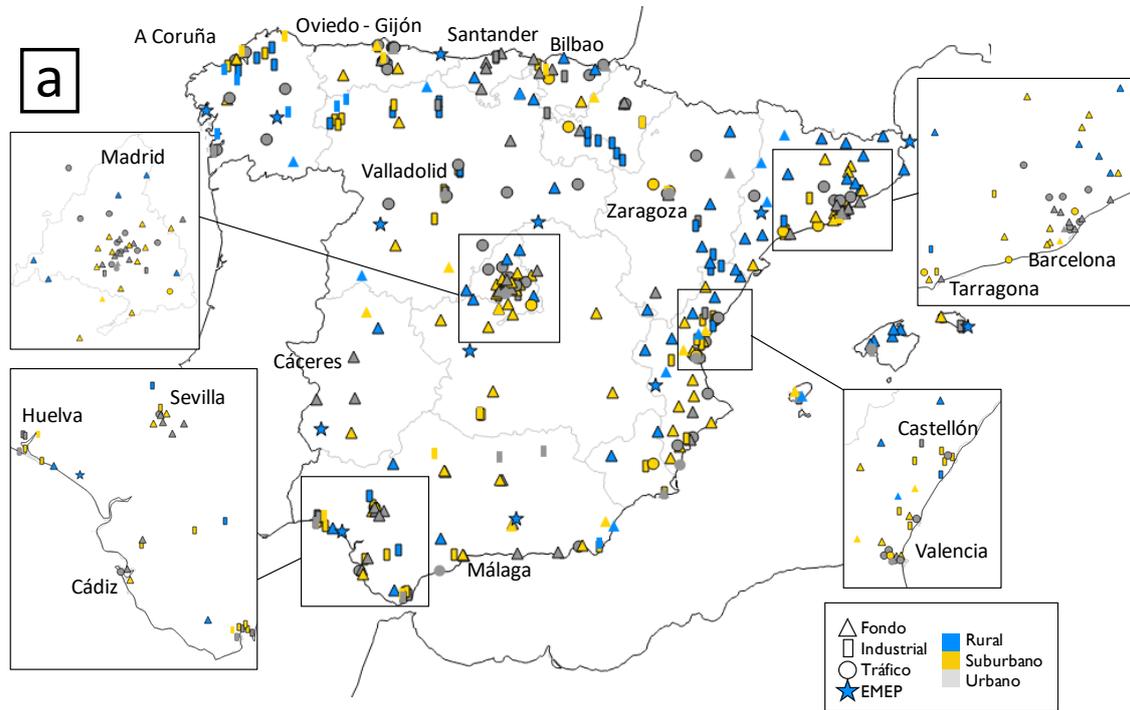
Este estudio evalúa los datos de calidad del aire de todas las estaciones que disponen de monitor estándar de O₃ gestionadas por el Ministerio de Medio Ambiente (MITERD) situadas en la España peninsular e Islas Baleares. Se ha utilizado todos los tipos de estaciones según la clasificación definida en la Decisión 2011/850/UE, (también utilizada por la EEA) según el entorno que representa cada estación. Así, se utilizaron estaciones urbanas (tráfico, industrial o de fondo), suburbanas (tráfico, industrial o de fondo) y rurales (industrial, de fondo o de fondo regional). Entre las estaciones rurales de fondo regional, 13 pertenecen a la red EMEP (Programa Concertado de Vigilancia y Evaluación del Transporte a Larga Distancia de los Contaminantes Atmosféricos en Europa).

Siguiendo los criterios de selección de las estaciones descritos más abajo, se han seleccionado 364 estaciones para evaluar las concentraciones actuales (2015-2019) y 311 para estimar las tendencias temporales (2008-2019). La ubicación de las estaciones se muestra en la Figura 1a y la meta-información detallada de las mismas en la Tabla S1.

Se puede observar como España tiene una mayor concentración de estaciones en la costa mediterránea, las zonas del norte, la región de Madrid, el Valle del Ebro, el Golfo de Cádiz y Sevilla. Por el contrario, la densidad de estaciones es mucho menor en amplias zonas rurales de Castilla-La Mancha, Castilla y León, suroeste de Aragón, Extremadura e interior de Andalucía. La distribución de las estaciones en España tiende a orientarse a la vigilancia de los contaminantes primarios en las zonas industriales/urbanas) en detrimento de los contaminantes secundarios como el O₃ (Diéguez et al., 2009).

La Figura 1b-g muestra información sobre la demografía, las comunidades autónomas y las principales características climáticas del área de estudio. Madrid, Barcelona, Valencia y Sevilla y Málaga son las áreas metropolitanas más pobladas de España con 6,1; 5,1; 1,6; 1,3 y 1,0 millones de habitantes respectivamente (MITMA, 2020). En el contexto europeo, España tiene una baja densidad de población (93 hab.·km⁻²) debido a la presencia de grandes áreas despobladas. Sin embargo, considerando la densidad "construida", que tiene en cuenta sólo los km² con personas viviendo en ellos, España es el país más densamente poblado de Europa, con distritos con hasta algo más de 50.000 hab.·km⁻² (en la ciudad de L'Hospitalet, dentro de Barcelona; Batista et al., 2021), siendo varios municipios de Barcelona y Madrid los más densamente poblados.

Con una superficie de casi 500.000 km², la mitad del territorio en España es forestal, el 27% de cultivo, el 13% de praderas, el 6% de zonas acuáticas y el 4% artificial (Figura S1), (EUROSTAT, 2018).



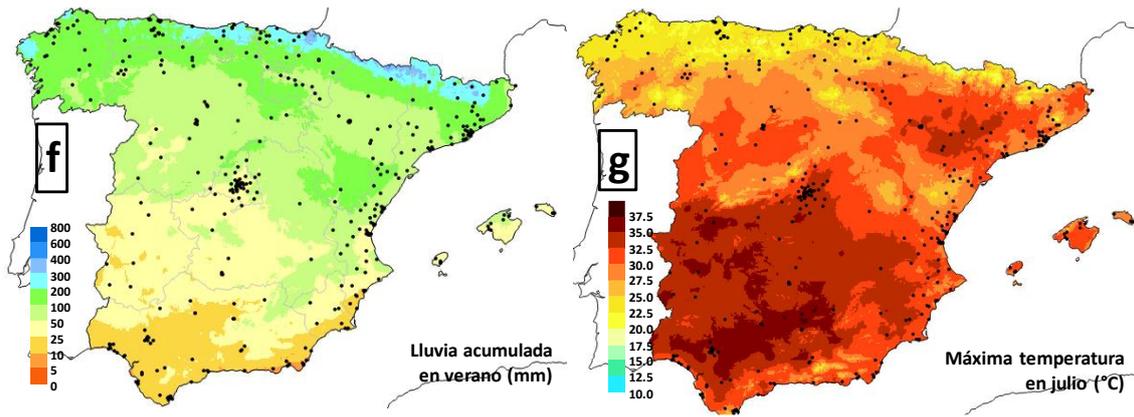


Figura 1. (a) Estación por tipo de zona (diferentes colores para rural, suburbana o urbana) y tipo de estación (diferentes formas para tráfico, industrial o fondo). Los símbolos con bordes negros y sin bordes muestran las estaciones utilizadas para la evaluación de las tendencias y los niveles actuales, respectivamente. (b) Comunidades autónomas en blanco, áreas relevantes para este estudio en amarillo, C-V-A significa Castellón, Valencia y Alicante (descripción completa de estas áreas en Querol et al., 2016). (c) Densidad de población (modificado de Batista et al., 2021). (d) Clasificación climática de Köppen (e) Insolación solar media anual. (f) Promedio de lluvia acumulada en verano. (g) Promedio de la temperatura máxima en julio. d-g modificado de AEMET (2018). Los puntos negros en b, d-g representan las estaciones en (a).

Considerando la clasificación climática de Köppen-Geiger, en España predomina el clima templado con veranos secos y calurosos (CSa) en la mitad sur y litoral mediterráneo de Cataluña y C. Valenciana, estepario frío (BSk) en el área de influencia del río Ebro (noreste de España) y litoral sureste del Mediterráneo, templado con veranos secos y suaves (CSb) en Castilla y León y templado sin estación seca y veranos suaves (Cfb) en las regiones del norte (AEMET, 2018).

La Figura 1d-g muestra los parámetros meteorológicos relevantes para el O₃. La insolación anual, la humedad relativa y las temperaturas máximas en julio presentan una clara gradación positiva norte-sur. Las zonas norte y noroeste presentan las condiciones menos favorables para la producción de O₃ debido a (i) la menor exposición a la insolación, mínima del país (<1600-2000 h·año⁻¹) junto con la irradiación más débil debido a la mayor latitud, (ii) la mayor precipitación acumulada en verano (>100-300mm) y (iii) las temperaturas máximas diurnas más bajas (20,0-27,5°C). Por el contrario, la mitad sur del país está expuesta a la mayor irradiación y también insolación (>2800 h·año⁻¹ con hasta >3000 h·año⁻¹ en el Golfo de Cádiz), es la más seca (<50 mm de precipitación acumulada en verano, <25mm en la mayoría de las zonas de Andalucía) y la más expuesta a temperaturas máximas diurnas muy altas (32,5-37,5°C).

Las zonas frecuentemente afectadas por los episodios de O₃ más intensos en España y, por tanto, las más relevantes para este estudio, fueron identificadas por Querol et al. (2016) y están resaltadas en amarillo en la Figura 1b. La fenomenología del O₃ en estas zonas fue estudiada previamente: el área metropolitana de Madrid (Plaza et al., 1997; Querol et al., 2018; Reche et al., 2018; Escudero et al., 2019), el norte de Barcelona (Querol et al., 2017; Massagué et al., 2019), el Valle del Guadalquivir (Massagué et al., 2021), la C. Valenciana (y en general la dinámica del O₃ que afecta al Mediterráneo Occidental (Millán et al., 1997, 2000; Gangoi et al., 2001) y la cuenca de Puertollano (Saiz-López et al., 2009), entre otros.

3.2 Datos de calidad del aire

Se han evaluado las concentraciones horarias de O₃, NO y NO₂ a nivel de superficie medidas en las estaciones y los niveles diarios de NO₂ troposférico a partir de las observaciones por satélite.

3.2.1 Mediciones en superficie

Los datos de concentración provienen de todos los tipos de estaciones en España que: (i) miden O₃, (ii), reportan sus datos al Consejo Europeo (CE) según la Decisión 2011/850/UE, (iii) estuvieron activas en 2018 y/o 2019, y (iv) cumplen los criterios de selección descritos a continuación.

La evaluación de la distribución de los niveles actuales de O₃ cubre un período de 5 años (2005-2019) y cada estación debe tener al menos 3 años de datos válidos dentro del período (como en, por ejemplo, Schultz et al., 2017). Las estimaciones de las tendencias cubren un período de 12 años (2008-2019), y cada estación debe tener al menos 10 años de datos válidos, un período lo suficientemente largo como para estimar las tendencias a corto plazo del O₃ de forma robusta (Monks et al., 2015), que a partir de ahora se denominarán simplemente "tendencias".

Se han considerado como años con 'datos válidos', aquellos años con al menos el 75% de los registros disponibles, como recomiendan Fleming et al. (2018) y Lefohn et al. (2018), entre otros. Se ha aplicado este umbral de captura de datos del 75% en todos los niveles en los cuales se ha aplicado el promedio. Por ejemplo, para calcular la cuarta MDA8 más alta anual (véase más adelante la definición), es necesario un 75% de valores horarios disponibles en cada intervalo de MDA8, también un 75% de intervalos de 8 horas durante un día y, finalmente, un 75% de días en un año.

Además, se ha comprobado la coherencia temporal de la meta información de todas las estaciones actualizada regularmente por el MITERD. Después de dicha comprobación, se han descartado los datos de 1 estación cuya ubicación cambió a lo largo del periodo, pero mantuvo el mismo nombre/código. En 10 estaciones, la tipología definida en la meta información (es decir, el tipo de estación y de zona, como se ha definido anteriormente) cambió a lo largo del periodo, pero no su código/nombre/ubicación. Se evaluaron cualitativamente las concentraciones de O₃, NO y NO₂ registradas en estas estaciones para detectar incoherencias o comportamientos peculiares que pudieran haber provocado dichos cambios de tipología, por ejemplo, la peatonalización de una calle con tráfico. Al no detectar comportamientos extraños o cambios obvios en las concentraciones, se han considerado válidas las tipologías definidas en los archivos de meta información más actualizados.

Además, aunque todos los datos de calidad del aire utilizados aquí pasan controles de calidad antes de ser comunicados a la CE (MITERD, 2019), también se ha examinado visualmente cada una de las casi 370 series temporales individuales de O₃ para descartar comportamientos peculiares evidentes. Este examen subjetivo puede ser superior a los *scripts* automatizados para detectar datos sospechosos, ya que las peculiaridades en las series temporales pueden adoptar múltiples formas, algunas de ellas complejas de captar de forma automática (EEA, 2009; Colette et al., 2011). En los casos en los que se encontraron estaciones con evoluciones de las concentraciones de O₃ sospechosas, se ha comprobado si dichas peculiaridades eran también aparentes en los registros de estaciones situadas cerca de las sospechosas. Mediante esta

inspección, se han descartado datos de 5 estaciones debido a peculiaridades tales como desplazamientos repentinos de las concentraciones de O₃, desviaciones de la *baseline* o cambios repentinos de un año a otro, entre otros.

Por lo tanto, a partir de los criterios de disponibilidad de datos y las inspecciones, se han utilizado datos de 364 y 311 estaciones para las evaluaciones de los niveles actuales de O₃ (2015-2019) y de tendencia (2008-2019), respectivamente (véase la disponibilidad de estaciones por métrica en la Tabla S2 y las cantidades detalladas de estaciones por tipo y métrica en la Tabla S3). Hay que tener en cuenta que todas las estaciones que utilizadas miden el O₃, pero algunos de ellos no miden NO y/o NO₂ (Tablas S1 y S2).

Para expresar las concentraciones medidas en las estaciones, se han utilizado unidades de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como en la Directiva. Para comparar las observaciones o métricas reportadas aquí con otros estudios que utilizan ppb (o partes por mil millones), se puede utilizar un factor de conversión de $1\text{ppb}=2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a una temperatura de referencia y presión estándar de 20°C y 1 atm. (Fleming et al., 2018).

3.2.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para caracterizar la variabilidad espacio-temporal del NO₂ de fondo regional, se han evaluado las mediciones diarias de 2008–2019 de NO₂ troposférico (en adelante, OMI-NO₂), proporcionadas por el espectrómetro del Instrumento de Monitorización de Ozono (OMI-NASA) a bordo del satélite Aura de la NASA (OMI Team, 2012; Krotkov y Veefkind, 2016). Diariamente, se realizan las mediciones aproximadamente a las 13:45h, hora local, y se almacenan y promedian en píxeles de 0,25°×0,25° (~13×24 km²) para condiciones de cielo con menos del 30% de nubosidad. Para ello, se usan las mediciones diarias de OMI-NASA para un área que abarca toda la Península Ibérica, parte del sur de Francia y el norte de África (longitudes: -15,75–18,25, latitudes: 29,75–48, abarcando 9928 píxeles).

3.3 Métricas

3.3.1 Métricas para los precursores de O₃ (NO y NO₂)

Se han calculado los promedios estacionales anuales de las concentraciones de NO y NO₂ en superficie medidas en las estaciones durante la estación de O₃ (abril-septiembre), para las evaluaciones de niveles actuales y de tendencias.

También se han usado las observaciones diarias de OMI-NO₂ de abril a septiembre y calculado las medianas estacionales anuales en lugar de los promedios, lo cual es más adecuado en presencia de valores atípicos, que pueden encontrarse principalmente en grandes ciudades con altos niveles de NO₂ troposférico que suelen mostrar una gran variabilidad debido a la meteorología (Lamsal et al., 2021).

3.3.2 Métricas de O₃

Al evaluar las estrategias de control de las emisiones se pueden extraer diferentes conclusiones en función de las métricas específicas utilizadas. Por lo tanto, es necesario considerar las métricas de O₃ en toda la distribución de O₃ en lugar de centrarse únicamente en los niveles de rango medio, como las concentraciones promedio (Lefohn et al., 2017). Con este fin y para la

comparación de este análisis con otros estudios, se han utilizado algunas de las métricas de O₃ más relevantes utilizando gran parte de la distribución de concentraciones de O₃, (Tabla 1).

Tabla 1. Métricas relacionadas con el O₃, tanto para las evaluaciones actuales (2015-2019) como para las tendencias (2008-2019). *ppb anglosajón (partes por mil millones). ** el Valor Objetivo (VO, Directiva 2008/50/EC) establece un máximo de 25 días con MDA8 >120 µg·m⁻³ promediados en tres años (EC, 2008). Nuestra evaluación utilizó promedios de cinco años que estrictamente no representan superaciones legales del VO, pero indican superaciones potenciales relevantes. Del mismo modo, el objetivo a largo plazo (OLP) establece una superación máxima por año natural, pero aquí se usan medias quinquenales.

	Métrica de O ₃ (unidades)	Definición	Objetivo de evaluación	Periodo de agregación	Referencia de ejemplo
niveles moderados O ₃	O3YR (µg·m ⁻³)	Concentración promedio anual	Niveles moderados de O ₃ Niveles <i>baseline</i> estaciones de fondo rural (HTAP, 2010). Cerca de fuentes de emisión pueden estar influenciados por titración invernal/nocturna (Sicard et al., 2013; Colette et al., 2016)	anual	Sicard et al., (2016)
	O3AS (µg·m ⁻³)	Concentración promedio estacional	Igual que O3YR pero durante temporada de O3	estacional (abril-septiembre)	Wolff et al., (2013)
salud humana	SOMO35 (µg·m ⁻³ ·días)	Suma anual de concentraciones MDA8 > 70 µg·m ⁻³ (35 ppb*)	Niveles medio-altos de O ₃ (Fleming et al. 2018), en línea con recomendaciones de la OMS (WHO, 2021)	suma anual	Fleming et al., (2018)
	EU60 (días)	Suma anual de días con MDA8 > 120 µg·m ⁻³ (60 ppb*)	Número de episodios fotoquímicos severos (Colette et al., 2016). Usado en Directiva 2008/50/EC (umbrales del VO y OLP)**	suma anual	Colette et al., (2016)
	4MDA8 (µg·m ⁻³)	Cuarta mayor MDA8 anual	Magnitud de episodios fotoquímicos (i.e. exposiciones cortas a niveles pico, equivalente a percentiles 98-99 de las MDA8, Fleming et al. (2018); Colette et al., 2016)	anual	Lefohn et al., (2018)
	IT90 (horas)	Suma anual de concentraciones 1h > 180 µg·m ⁻³ (90 ppb*)	Número de episodios cortos extremos. Usado en la Directiva 2008/50/EC (Umbral Información)	suma anual	Querol et al., (2016)
vegetación	AOT40veg (µg·m ⁻³ ·horas)	Suma anual de concentraciones 1h > 80 µg·m ⁻³ (40 ppb*), durante el día en época de crecimiento para cultivos y otra vegetación en Europa	Análisis de riesgos para cultivos agrícolas y otra vegetación. Usado en la Directiva 2008/50/EC	suma anual (8:00–20:00h CET en mayo-julio)	Mills et al., (2018)
	AOT40for (µg·m ⁻³ ·horas)	Suma anual de 1h > 80 µg·m ⁻³ (40 ppb*), durante el día en época de crecimiento de árboles forestales en Europa	Análisis de riesgos para árboles forestales (UNECE, 2010)	suma anual (8:00–20:00h CET en abril-septiembre)	EEA (2020)

A nivel científico, está aceptado que, para la evaluación del impacto sobre la vegetación, algunas métricas centradas en valores de exposición al O₃, como el AOT40, no son el mejor indicador del daño real a la vegetación (Paoletti y Manning, 2007), ya que los estomas pueden cerrarse en condiciones desfavorables, reduciendo la captación de O₃. Sin embargo, para calcular el llamado “flujo de dosis” de O₃ fitotóxico, un mejor indicador de la absorción real de O₃ por las plantas (EEA, 2020), son necesarias ciertas mediciones normalmente no disponibles en las estaciones utilizadas en este estudio.

3.4 Niveles actuales (2015-2019)

3.4.1 Mediciones en superficie

Para evaluar los niveles actuales de cada una de las métricas, se han calculado los promedios quinquenales (2015-2019), a partir de los valores anuales de las métricas definidas anteriormente para las estaciones que siguieron los criterios de selección definidos más arriba. En concreto, se han utilizado datos de 364 estaciones (según la métrica y el contaminante) de diferentes tipos: 100 rurales (44 de fondo, 24 regionales, 13 de ellas EMEP, y 32 industriales), 123 suburbanas (65 de fondo, 48 industriales y 10 de tráfico) y 141 urbanas (54 de fondo, 26 industriales y 61 de tráfico), ver Tablas S1, S2 y S3.

Para la presentación de los resultados, se ha representado cada una de las métricas sobre mapas, junto con diagramas de cajas para mostrar estadísticas útiles por tipo de estación.

3.4.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para calcular la distribución espacial actual del NO₂ de fondo durante la temporada de O₃, se ha usado la mediana de todas las observaciones diarias de OMI-NO₂ de abril a septiembre (2015-2019) en cada uno de los 9928 píxeles de la zona seleccionada definida anteriormente. Posteriormente los resultados se han representado sobre un mapa utilizando escalas de color graduadas en función de su magnitud.

3.5 Tendencias (2008-2019)

3.5.1 Mediciones en superficie

Para detectar y estimar de forma robusta las tendencias (2008-2019), se han usado los promedios anuales de las métricas descritas anteriormente de cada estación, mediante el test no paramétrico de Mann-Kendall con el estimador estadístico de Theil-Sen (en adelante, MK-TS) (Theil, 1950; Sen, 1968), método usado en los informes TOAR, informes de calidad del aire de la EEA, Colette et al., (2016), entre otros. Para ello, se ha usado el paquete R Openair (R Core Team, 2021; Carslaw y Ropkins, 2012) con el fin de obtener los parámetros de regresión de las tendencias (pendiente, incertidumbre y valor p) estimados mediante remuestreo *bootstrap*. Se han considerado que las tendencias son estadísticamente significativas si $p < 0,05$, como en los informes indicados anteriormente, o en todas las referencias en la extensa revisión de Sicard (2021). En adelante, las tendencias con significancia estadística se referirán simplemente como “tendencias” si no se especifica lo contrario. Las Tabla S2 y S3 muestran un resumen del número de estaciones utilizadas y de las tendencias y los porcentajes de tendencias crecientes/decrecientes por métrica utilizada.

Para dichas estimaciones, se han usado los datos de 311 estaciones (según la métrica y el contaminante) de diferentes tipos, concretamente: 82 rurales (35 de fondo, 23 regionales y 24 industriales), 105 suburbanas (55 de fondo, 40 industriales y 10 de tráfico) y 128 urbanas (48 de fondo, 22 industriales y 54 de tráfico), véanse las Tablas S1, S2 y S3.

Las tendencias de cada métrica y estación se han representado en mapas con símbolos representando variaciones crecientes/decrecientes/no existentes, con distintas intensidades de color para dar cuenta de la magnitud de su variación. Además, se ha representado la magnitud

de dichas variaciones mediante gráficos de puntos, junto con su promedio y desviaciones estándar, agrupadas por tipos de estaciones.

3.5.2 Mediciones por satélite (OMI-NASA)

Para estimar las tendencias (2008-2019) de OMI-NO₂, se ha adaptado el código R para calcular las tendencias de las imágenes *raster* de Abdi et al. (2019) con el mismo estimador MK-TS de Openair utilizado en otras secciones. Para ello, primero se han calculado las medianas anuales de abril a septiembre de los niveles de NO₂ para cada uno de los 9928 píxeles que delimitan el área de interés, se han estimado las tendencias, su nivel de significación (valor p), así como la magnitud de cada variación, y se han representado sobre mapas.

3.5.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃

Mediante el uso del estimador MK-TS de Openair también se han estimado las tendencias 2008-2019, de las emisiones anuales de los principales precursores de O₃ (NO_x, COVs, CO y CH₄) provenientes del Centro de Inventarios y Proyecciones de Emisiones (CEIP-EMEP; EEA, 2021b; EEA, 2021c) para la UE-28 y España y para cada uno de los sectores de emisión más relevantes dentro de España.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Variación espacial actual (2015-2019)

4.1.1 Precursores de O₃ (NO y NO₂)

La Figura S2 muestra la distribución actual de NO y NO₂ a nivel superficial (abril-septiembre). Se observa que las concentraciones de NO durante la temporada de O₃ tendieron a ser moderadas-bajas (<6 µg·m⁻³) en todo el país (Figura S2a-b). Como es de esperar, las concentraciones de NO más elevadas (>10 µg·m⁻³) se encontraron en entornos de tráfico en Barcelona, Madrid, Sevilla, Valencia y otros entornos de tráfico en el norte cercanos a Avilés y Ourense. Las concentraciones máximas de NO (hasta 26 µg·m⁻³) se registraron únicamente en la ciudad de Barcelona. Sin embargo, como sólo se han usado datos de estaciones con monitor de O₃, no se pueden descartar también altas concentraciones de NO en otras estaciones situadas en entornos con tráfico intenso, como por ejemplo en zonas de Madrid. Como es previsible, los entornos rurales y especialmente los regionales registraron las concentraciones más bajas (0-5 µg·m⁻³). Los patrones espaciales del NO₂ son similares a los de NO, encontrándose las concentraciones más altas (>23 µg·m⁻³) en las estaciones urbanas y/o de tráfico de Madrid, Barcelona, Zaragoza, Valencia, Sevilla, Granada y Gibraltar-Algeciras (Figura S2e-f), y los máximos (hasta 52 µg·m⁻³) en las estaciones de tráfico urbano de Barcelona y Madrid.

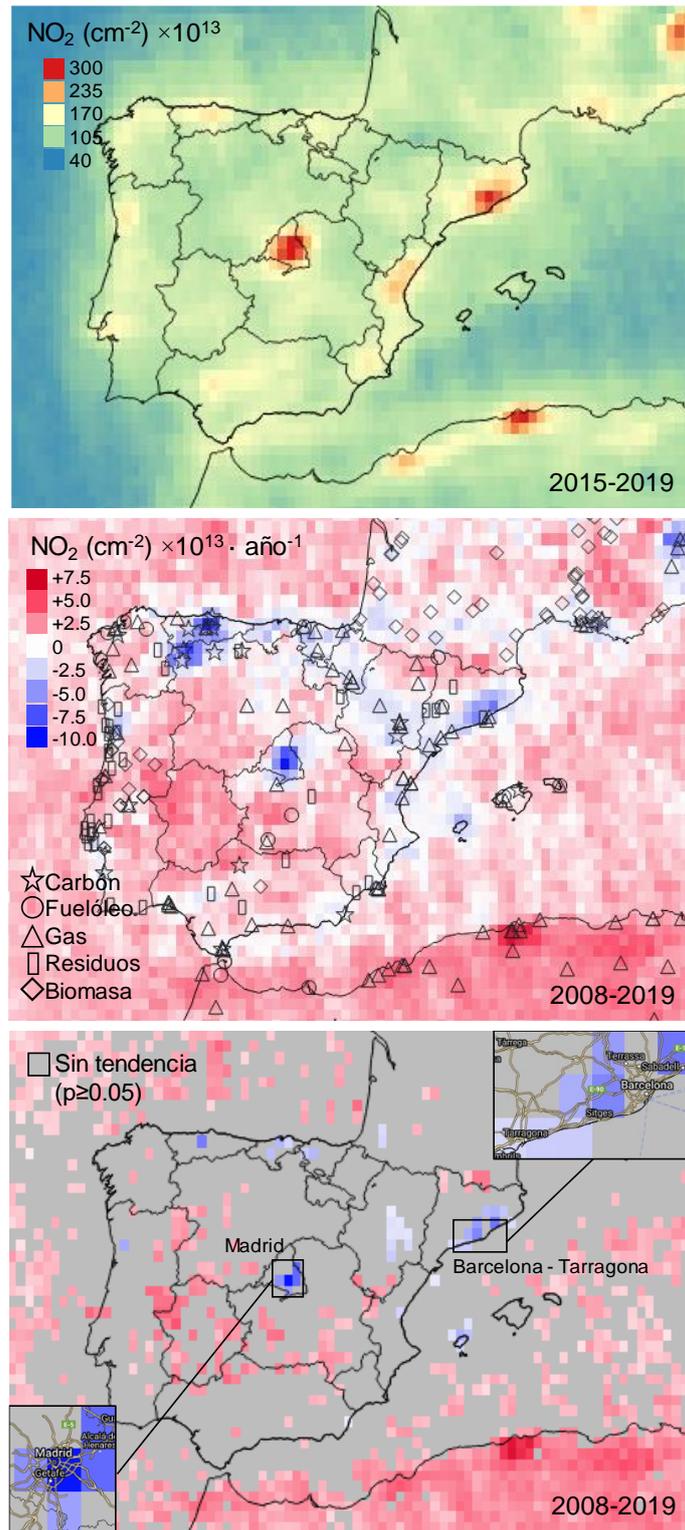


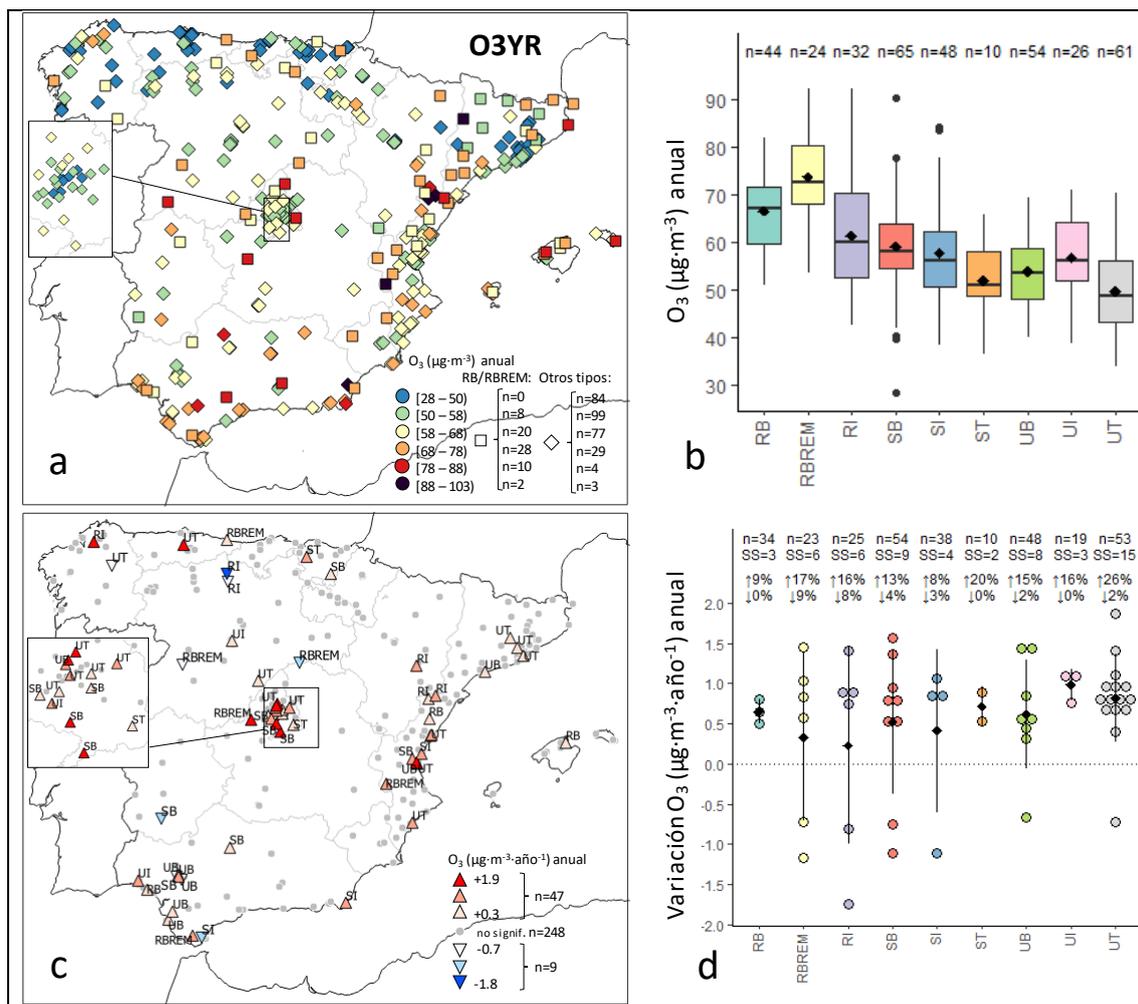
Figura 2. Distribución espacial abril-septiembre del NO₂ troposférico medido por OMI-NASA, donde cada píxel cubre un área de 13×24 km²: (a) Distribución espacial actual (2015-2019) de los niveles de NO₂, (b) variación de los niveles de NO₂ dentro del periodo 2008-2019 con las centrales térmicas en 2018 (Byers et al., 2021) y (c) variación de los niveles de NO₂ dentro del periodo 2008-2019 mostrando únicamente los píxeles con tendencias estadísticamente significativas (p < 0,05) (los píxeles sombreados en gris tienen un valor p ≥ 0,05). Se muestran las ampliaciones de las áreas de Barcelona-Tarragona y Madrid.

Aunque las concentraciones de NO₂ se registraron durante los meses de abril a septiembre, naturalmente más bajas que durante los meses más fríos, éstas siguen estando por encima del valor límite anual de NO₂ de la Directiva (40 µg·m⁻³; EC, 2008), y obviamente del nuevo umbral anual de la OMS (2021), mucho más estricto (10 µg·m⁻³; OMS, 2021), que se superó en un 60% de las estaciones consideradas. También, como es esperable, los entornos rurales registraron las concentraciones más bajas de NO₂ (1-11 µg·m⁻³).

En la Figura 2a se muestra la distribución espacial actual de los niveles de OMI-NO₂ troposférico que pueden ser utilizados para caracterizar el NO₂ de fondo. Los niveles más elevados (expresados en moléculas de NO₂×10¹³·cm⁻²) se observaron en grandes áreas urbanas como Madrid y Barcelona (295-310), y en menor medida, Valencia-Castellón (217), Murcia (183), Sevilla y zonas a sotavento, dentro del Valle del Guadalquivir (180). También se registraron niveles significativos de OMI-NO₂ en el Estrecho de Gibraltar y el Mar de Alborán (169) (probablemente causados por el intenso tráfico marítimo, Nunes et al., 2020), y en zonas industriales de Oviedo-Gijón, Coruña y la zona de Bilbao en el norte (170-190).

4.1.2 Métricas de O₃

Las concentraciones promedio anuales de O₃ (O₃YR) se muestran en la Figura 3a-b, donde se observa una distribución espacial con un gradiente positivo entre las costas Cantábrica y Mediterránea.



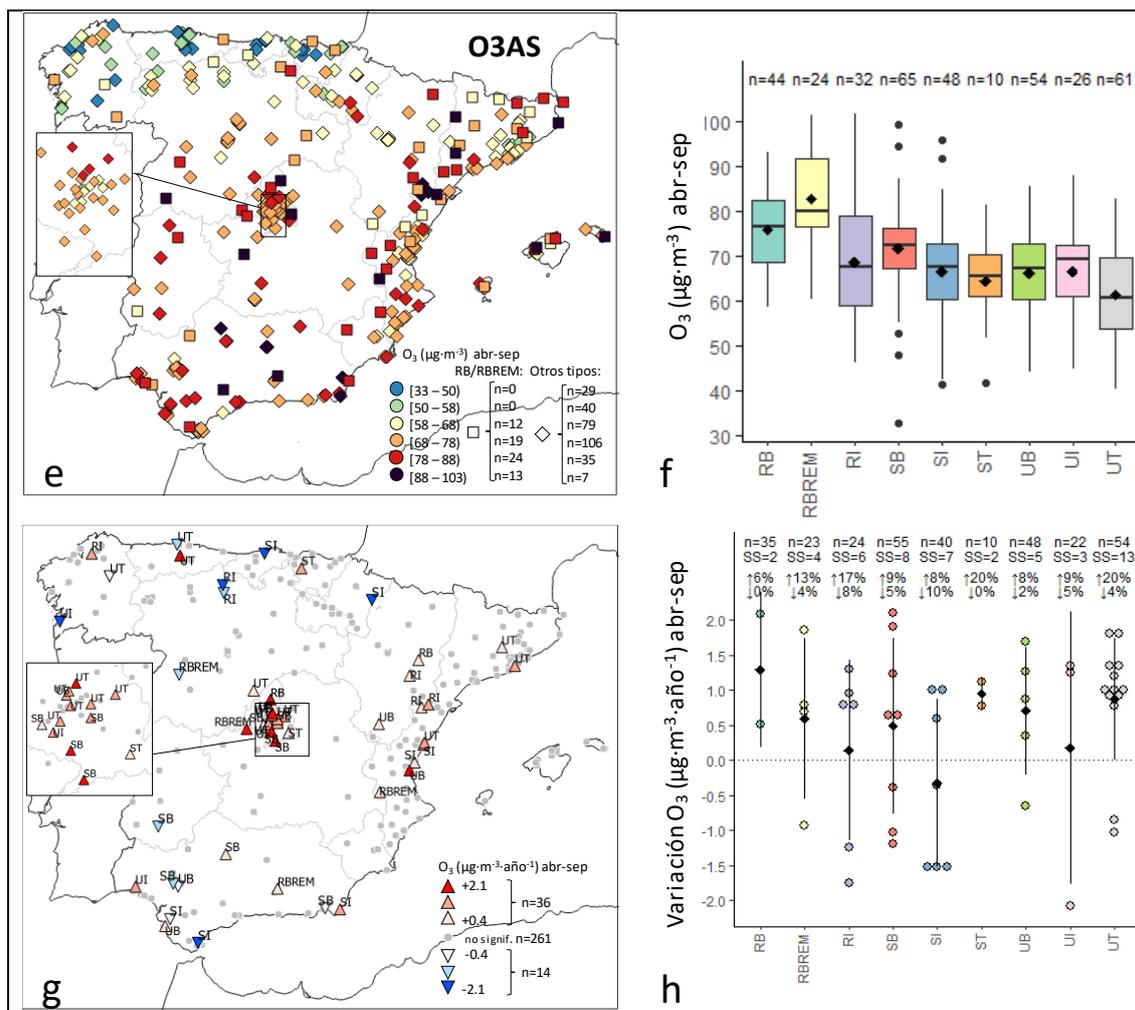


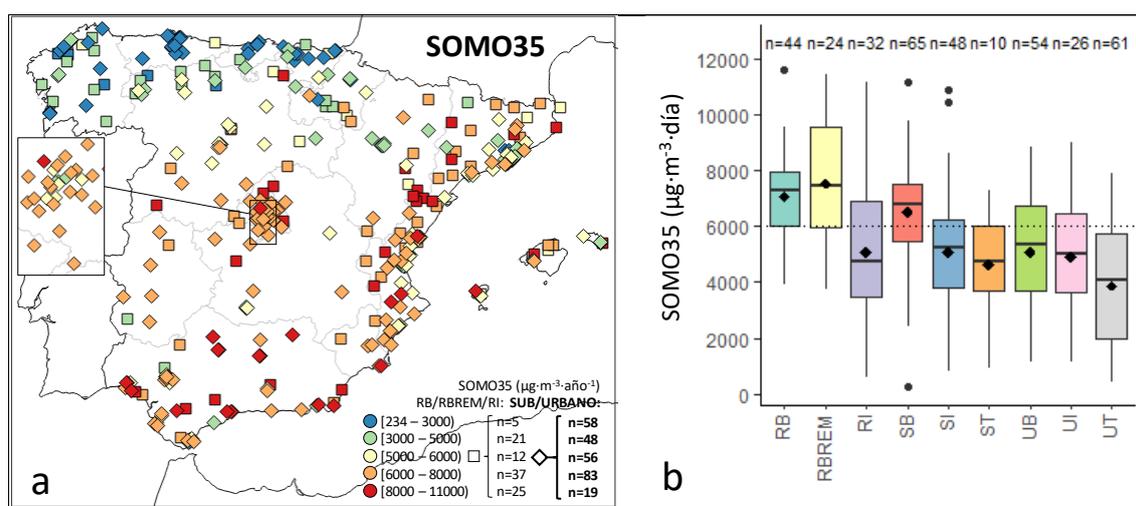
Figura 3. (a-b) Concentraciones actuales (2015-2019) de O₃ promedio anual (O₃YR) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial, donde los cuadrados son estaciones de fondo y regionales y los círculos el resto de estaciones. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas de O₃YR (2008-2019) de las 304 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. E-h, igual que los anteriores (a-d) pero para el O₃ de abril-septiembre (O₃AS). El número de estaciones usadas en las tendencias O₃AS es 311. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

En el tercio norte del país se registraron las concentraciones más bajas de O₃ (28–50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 23% de las estaciones), siendo los mínimos registrados en zonas urbanas y/o industrializadas donde la ozonólisis de los COVs y la titración por NO consumen el O₃ de forma intensa (por ejemplo, Solberg et al., 2005). Muy pocas estaciones (3%) registraron estas bajas concentraciones en el centro y mitad sur del país, y en su mayoría fueron entornos de tráfico en Madrid, Valencia y Sevilla. Por el contrario, las concentraciones altas de O₃ (>78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5% de las estaciones) se registraron sobre todo en estaciones rurales de fondo/regionales (como es esperable, Wilson et al., 2012) y localizadas en/alrededor de Madrid, Andalucía, Cataluña, C. Valenciana, e Islas Baleares, siendo las concentraciones máximas de O₃ (>88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1% de las estaciones) registradas en zonas montañosas del este, en el interior de la costa mediterránea. Los niveles

pico de O3YR (hasta $103 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron en estaciones rurales situadas en altitud, donde el consumo nocturno de O₃ (si se produce) es menos pronunciado y además pueden producirse capas residuales de O₃ (por ejemplo, Millán et al., 2002, Chevalier et al., 2007).

La distribución de las concentraciones de O₃ durante la estación de O₃ (O3AS, Figura 3e-f) muestra un gradiente Cantábrico-Mediterráneo más marcado que con respecto a O3YR (Figura 3a-b), donde los mínimos y máximos nacionales de O₃ están dentro del mismo rango que O3YR y, como es de esperar, las concentraciones medias fueron mayores (Monks et al., 2015). Los niveles más bajos de O₃ ($33\text{-}50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se registraron solo en las regiones cantábricas, las concentraciones medias de O₃ ($58\text{-}78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en el 60% de las estaciones (en su mayoría urbanas y suburbanas) distribuidas por todo el país, y los niveles máximos ($>88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ~6% de las estaciones) se registraron principalmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid y las regiones mediterráneas. Las estaciones no rurales (de fondo/regionales) que registraron estas altas concentraciones de O₃ sólo se encuentran en Andalucía (de fondo suburbano o de tipo industrial) y tres estaciones rurales industriales cercanas a la frontera entre la C. Valenciana y Cataluña. Se considera que estas tres últimas estaciones industriales, las cuales registran entre los niveles más altos de O₃ en varias métricas, deberían cambiar su clasificación ya que la deben a una central térmica que ya no está en funcionamiento desde 2020 (Central Térmica de Andorra, código PRTR: 3530). Una vez más, las concentraciones pico de O3AS ($\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encontraron en las estaciones en altura, situadas en el este-noreste (Zarra, Morella y Montsec; 885, 1150 y 1570 m s.n.m.).

Las métricas utilizadas para la protección de la salud humana situadas en la parte media-alta de la distribución de O₃ (SOMO35 y EU60) se muestran en la Figura 4. Los niveles de SOMO35 muestran también un claro gradiente creciente Cantábrico-Mediterráneo (Figura 4a-b). Los valores más bajos de SOMO35 ($<3000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) se registraron en el 17% de las estaciones, principalmente en las regiones del norte y noroeste, básicamente en entornos urbanos y suburbanos (sobre todo industriales, de tráfico y algunos de fondo) y también en muy pocas estaciones en los centros de las ciudades de Sevilla, Algeciras-Gibraltar, Valencia y Barcelona (pero no en Madrid).



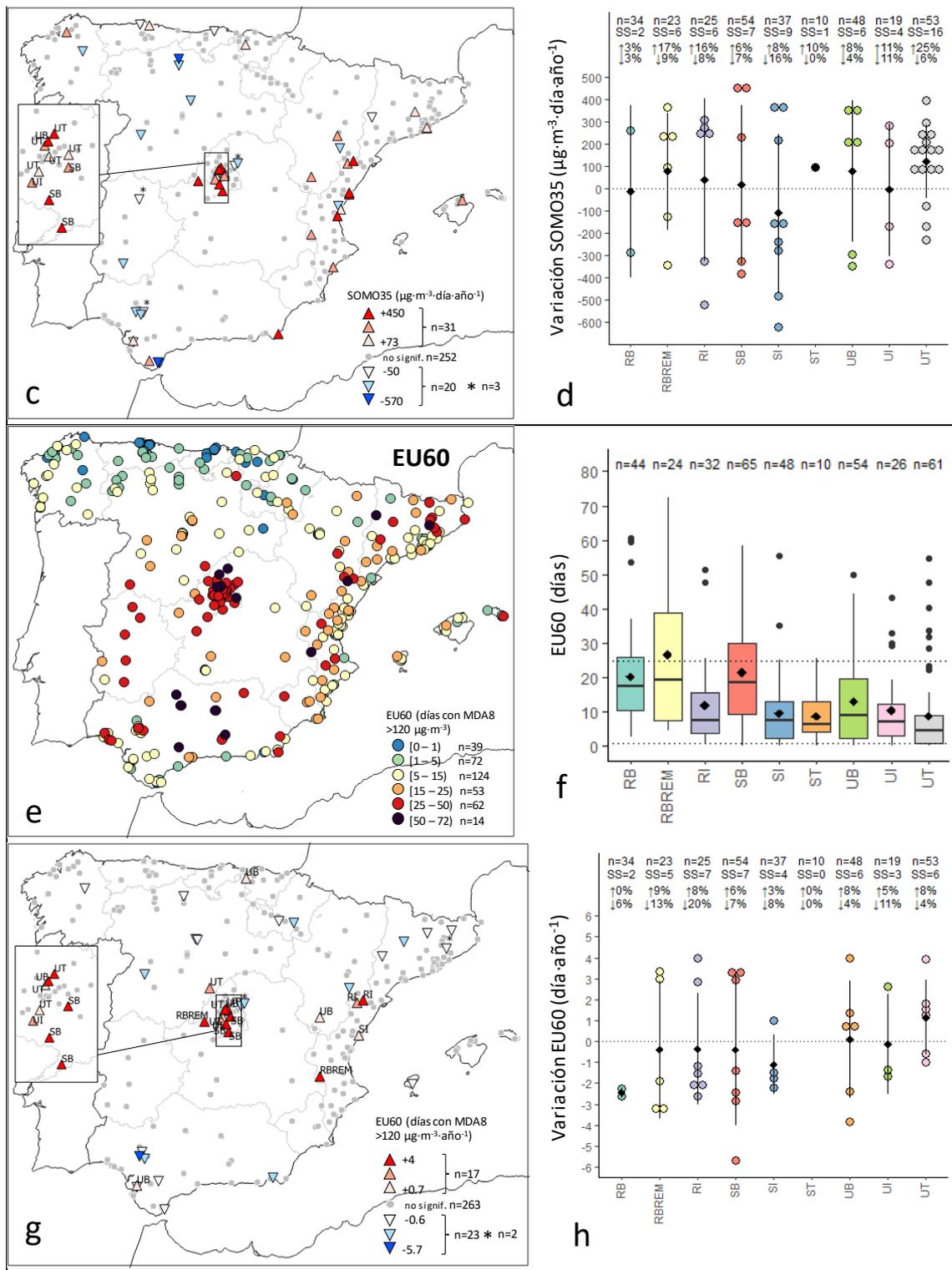


Figura 4. (a-b) Concentraciones actuales de SOMO35 (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de SOMO35 (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 303 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. S-h, Igual que las anteriores (a-d), pero para EU60, las unidades para EU60 son "días" (de superación del OLP de Europa). Las líneas horizontales en b (SOMO35) y f (EU60) representan el nivel crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$ (Ellingsen et al., 2008) y el VO

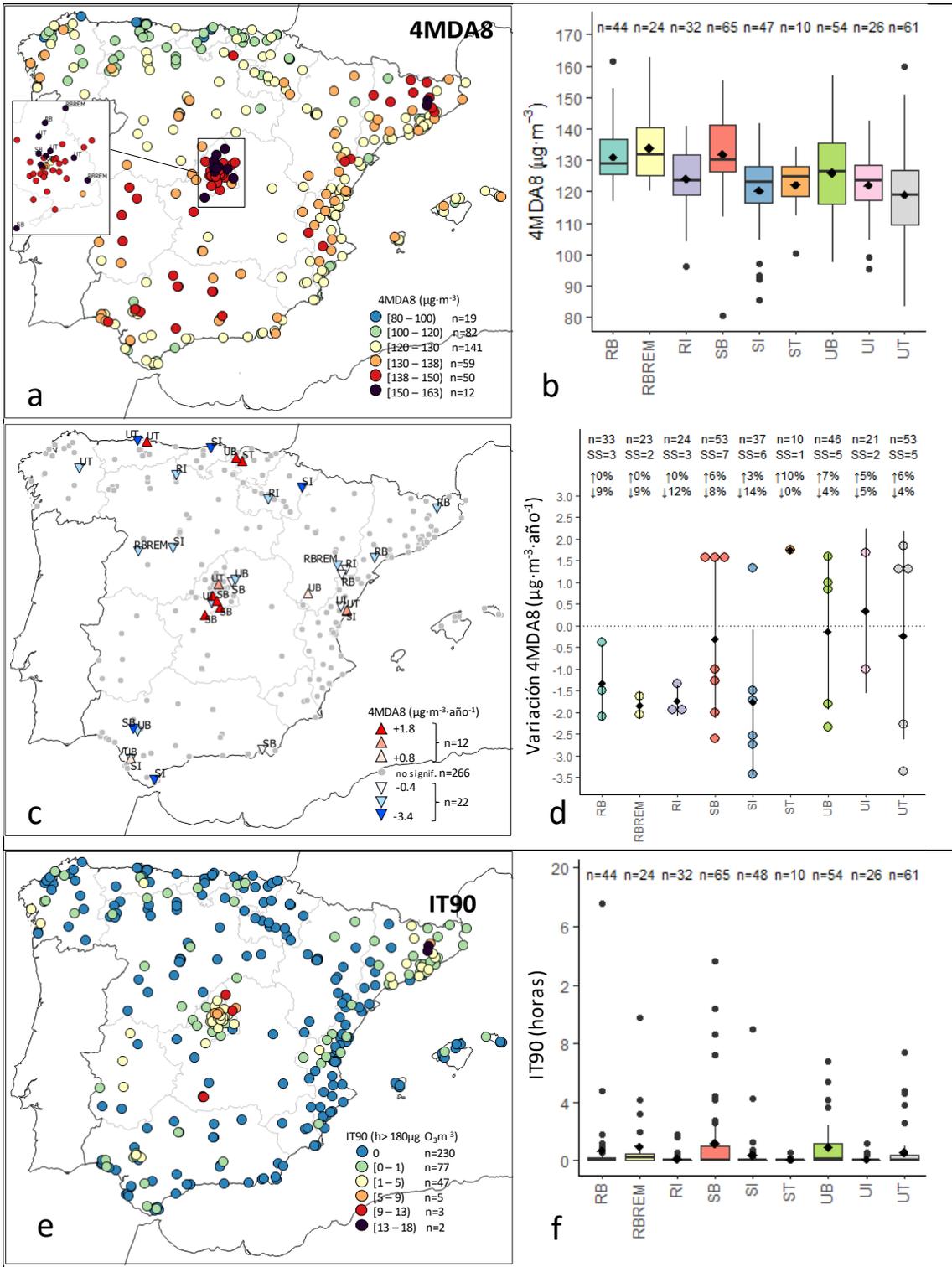
de la Directiva (25 días) y el OLP (1 día) respectivamente. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Aunque no se ha establecido ningún umbral legal para la métrica SOMO35, aquí se ha utilizado un nivel crítico de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$, en línea con las recomendaciones de la OMS (Ellingsen et al., 2008). En España, el 45% de las estaciones registraron concentraciones de O_3 por encima de este nivel crítico, localizadas mayoritariamente en las regiones central, sur y mediterránea (especialmente C. Valenciana y sur), en consonancia con lo reportado en EEA (2020). Resulta relevante que una gran cantidad de población está expuesta a niveles de SOMO35 perjudiciales para la salud humana, ya que el 40% de las estaciones urbanas y suburbanas españolas (representativas de las zonas más pobladas), la mayoría de ellas situadas en/alrededor de Madrid, registraron niveles de O_3 por encima del nivel crítico de SOMO35. Los niveles más altos de SOMO35 ($8000\text{--}11600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}$), se observaron en el 62% de las estaciones rurales y en el 5% de las no rurales (es decir, urbanas y suburbanas). Las únicas estaciones no rurales que registraron estos altos niveles de SOMO35, se encontraban principalmente en Andalucía, y en las regiones del sur del Mediterráneo.

Para la evaluación de la métrica EU60 (Figura 4e-f), se han utilizado tanto los umbrales del OLP como del VO de Europa (>1 y >25 días respectivamente con $\text{MDA8}>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque aquí se usa una media de 5 años en lugar de la media de 3 años establecida en el VO en la Directiva. El OLP se superó sistemáticamente en España (89% de las estaciones), excepto en las estaciones ubicadas en el norte y noroeste, sobre todo en entornos de tráfico e industriales. El equivalente al VO (EU60 >25 días), se superó en más del 20% de las estaciones españolas, la mayoría de ellas situadas en/alrededor de Madrid, Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y algunas pocas en la C. Valenciana. Los *hotspots* de EU60 (>50 días), se detectaron principalmente en estaciones rurales de fondo/regionales a sotavento de grandes penachos urbanos como en/alrededor de Madrid (regional: El Atazar, Orusco de Tajuña con hasta 70-72 días), norte de Barcelona (fondo rural: Tona 54 días), interior de C. Valenciana (regional: Zarra, 64 días), o muchas estaciones en el Valle del Guadalquivir, a sotavento de los penachos de contaminación de Huelva y Sevilla (fondo rural/suburbano: 55-59 días), junto con algunas estaciones en altura en Cataluña (regional: Montsec, 51 días). Resulta relevante que las estaciones suburbanas y urbanas con niveles extremos de EU60 sólo se encontraron en el interior del Valle del Guadalquivir y en/alrededor de Madrid.

Como era de esperar, los niveles de EU60 registrados en las estaciones de tráfico urbano fueron los más bajos (Figura 4f), ya que estas estaciones tienden a estar muy afectadas por titración de NO y/o ozonólisis de los COVs procedentes de las emisiones del tráfico. Sin embargo, se han detectado valores de EU60 muy elevados (hasta 60 días) en 8 estaciones de tráfico urbano, todas ellas influenciadas por el penacho de contaminación de Madrid (incluyendo Segovia, en Castilla y León), lo que indica que la clasificación de las estaciones utilizadas para la evaluación del O_3 debería modificarse (Millán et al., 2000; Escudero et al., 2014; Tapia et al., 2016; Querol et al., 2016; 2017; 2018; Massagué et al., 2019).

Las métricas utilizadas para evaluar la exposición humana a los niveles máximos de O_3 (4MDA8 e IT90), se muestran en la Figura 5.



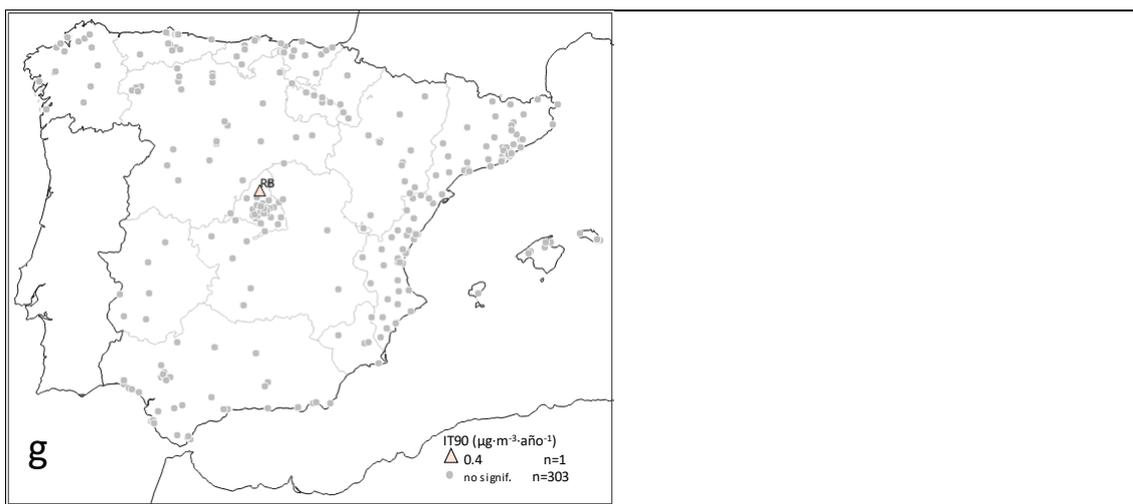


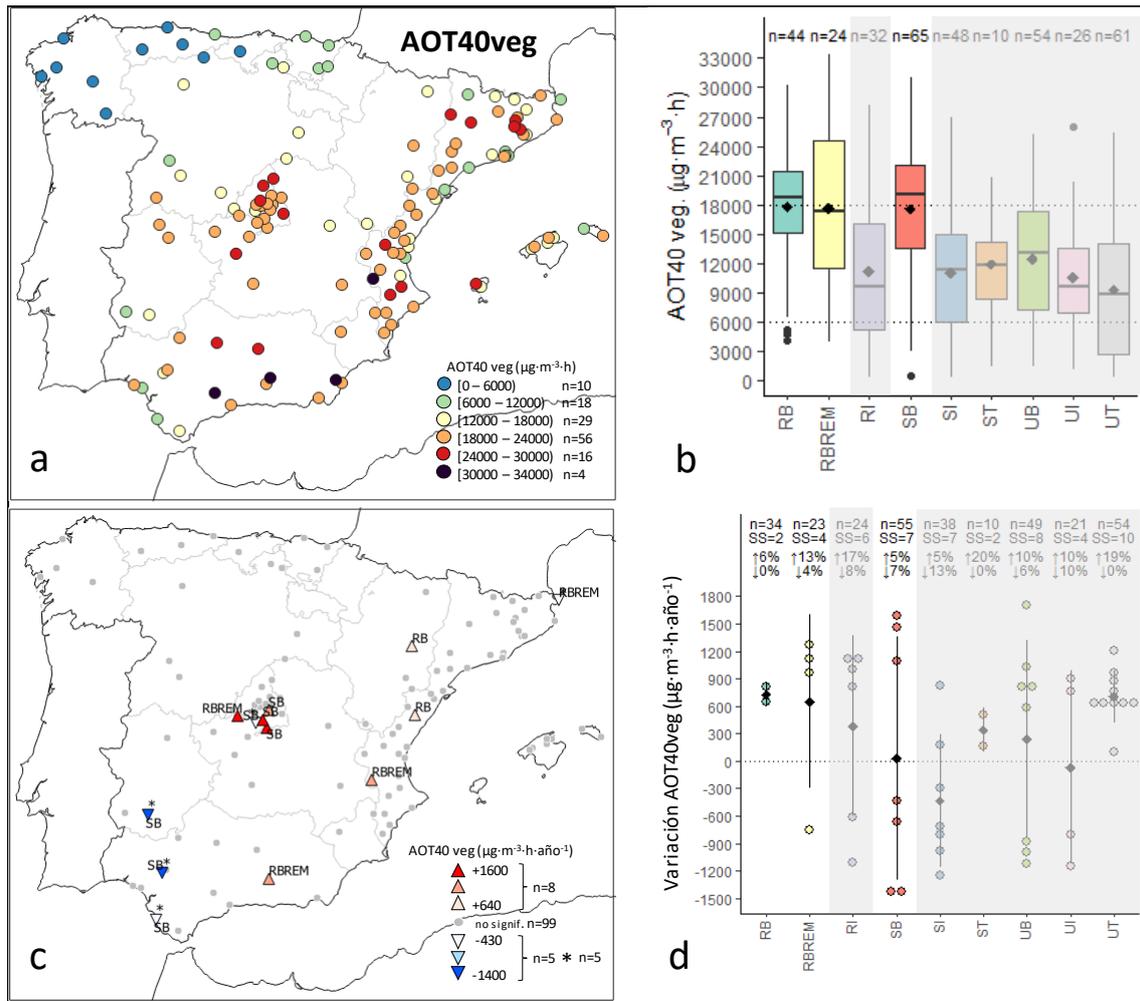
Figura 5. (a-b) Concentraciones de 4MDA8 (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las 364 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de 4MDA8 (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 300 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia en cada estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-g, mismo que a-c, pero para el IT90, 304 estaciones en lugar de 300 y las unidades para el IT90 son "horas" (de superación del umbral de información europeo). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Al igual que en otras métricas de O_3 , los niveles más bajos de 4MDA8 ($< 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 28% de las estaciones) se localizaron mayoritariamente en las regiones del norte y noroeste o en entornos urbanos e industriales de grandes ciudades, como Sevilla, Barcelona y Valencia (pero de nuevo, no en Madrid, donde los niveles mínimos de O_3 son más altos que en otras áreas metropolitanas importantes) (Figura 5a-b). La distribución espacial de 4DMA8 no sigue un gradiente Cantábrico-Mediterráneo tan claro como otras métricas que consideran los niveles de O_3 en las partes más bajas de la distribución de O_3 , y tienden a destacar los *hotspots* de O_3 . Así, los niveles más altos de 4MDA8 ($> 138 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 17% de las estaciones), se registraron en/alrededor de Madrid, norte de Barcelona, Andalucía y Extremadura, y algunas pocas estaciones en la C. Valenciana. Las concentraciones extremas de 4MDA8 (hasta $163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sólo se registraron en el norte de Barcelona y especialmente en/alrededor de Madrid, incluso en estaciones urbanas, lo que indica que una fracción relevante de la población podría estar expuesta a niveles de O_3 muy altos en esta área metropolitana.

Más del 16% de las estaciones registraron al menos una superación anual del IT90 entre 2015 y 2019 (Figura 5e-f). Los *hotspots* de IT90, sólo se localizaron a sotavento de grandes emisores de precursores como el norte de Barcelona (estaciones de fondo rural/suburbano, 18 superaciones·año⁻¹), Madrid (fondo regional y suburbano, 10 superaciones·año⁻¹) y, a diferencia de otras métricas, la zona industrial de Puertollano (industrial rural, 9 superaciones·año⁻¹). En menor medida, Extremadura (fondo urbano, 4 superaciones·año⁻¹), Sevilla (fondo urbano, 3 superaciones·año⁻¹) y una estación regional EMEP en la costa atlántica de Galicia (4 superaciones·año⁻¹) también superaron el IT90. Este patrón espacial es similar al reportado para 2000-2015 en Querol et al. (2016), sin embargo, existen ciertas diferencias en el norte, ya que, en el periodo de estudio aquí utilizado, Zaragoza y Cantabria dejaron de ser *hotspots* de IT90 y

en la estación de la costa atlántica de Galicia se registraron 4 superaciones·año⁻¹ contrariamente a su estudio, sin superaciones de dicho umbral.

Para la protección de la vegetación, la Directiva establece un valor objetivo de 18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$, promediado en 5 años, junto con un nivel crítico para los cultivos agrícolas de 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ como objetivo a largo plazo, valor establecido para 2020 y para la protección de los bosques, la UNECE (2010) recomienda un nivel crítico de 10000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$. Para evaluar la exposición de los cultivos y los ecosistemas naturales al O₃ (EC, 2008), se ha utilizado los datos de las 133 estaciones de fondo rural/regional y suburbano disponibles.



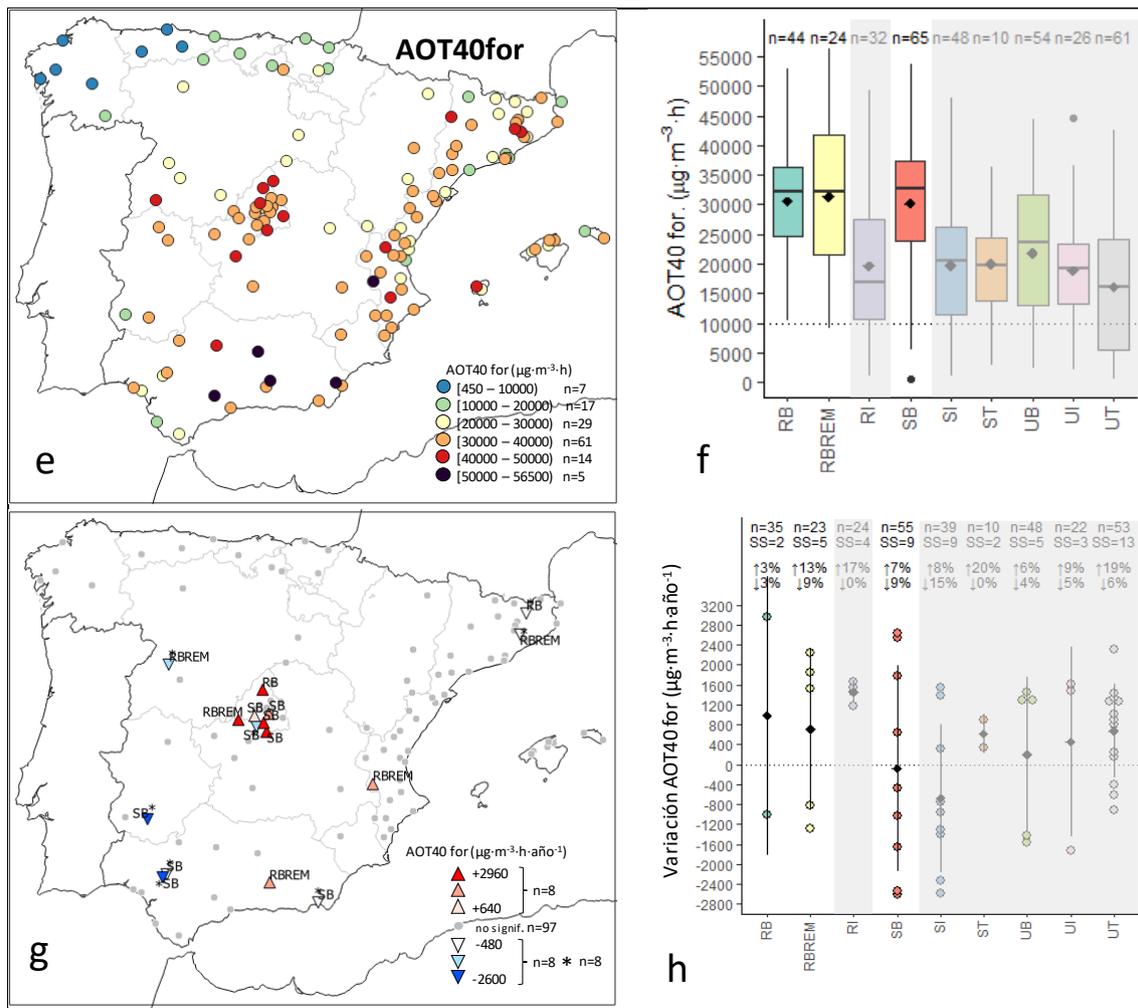


Figura 6. (a-b) Niveles de AOT40veg actuales (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}$) de las 133 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) de AOT40veg (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hora}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 112 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Las estaciones RI, SI, ST, UB, UI y UT se mantienen como referencia, pero están sombreadas en gris. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-h, el mismo título que a-d, pero para AOT40for, las mismas unidades que AOT40veg y 113 estaciones. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

La distribución espacial de los niveles de AOT40 (Figura 6), en consonancia con Mills et al. (2018) y EEA (2020), también sigue un gradiente Cantábrico-Mediterráneo. El valor objetivo europeo de AOTveg se superó en más de la mitad de las estaciones de fondo rural y suburbano en todo el país, excepto en las regiones del norte y noroeste, y el objetivo a largo plazo en el 93% de las estaciones, excepto en algunas pocas estaciones del noroeste. Los valores más altos de (24000–34000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se registraron sobre todo en Cataluña, sur de la C. Valenciana, Madrid, y los máximos sobre todo en Andalucía. El nivel crítico de AOT40 (10000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) se superó sistemáticamente (95% de las estaciones), también con la excepción de unas pocas estaciones del noroeste, y los niveles más altos (hasta 56000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) siguieron un patrón similar al de AOT40veg. La ocurrencia de altos niveles de AOT40 es relevante en España debido a la alta

biodiversidad de la Península Ibérica y al gran número de espacios naturales protegidos potencialmente afectados (Escudero et al., 2016).

4.3 Clasificación de las cuencas atmosféricas de O₃

Los resultados de las secciones previas, muestran una variación espacial de las distintas métricas de O₃ que es función de en qué parte de la distribución de concentraciones de O₃ se considere. Así, a medida que las métricas de O₃ se centran en las partes más altas de la distribución de O₃, el claro gradiente climático Cantábrico-Mediterráneo observado en las zonas más bajas de la distribución de O₃ tiende a atenuarse en favor de regiones *hotspots* con formación de O₃ local/regional. De acuerdo a los resultados aquí presentados y los antecedentes en la fenomenología de los episodios de O₃ de estudios anteriores en España (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti et al., 2001; Diéguez et al., 2009, 2014; Millán, 2014; Querol et al., 2016, 2017, 2018; Escudero et al., 2019; entre otros), la Figura 7 muestra una clasificación de las distintas cuencas atmosféricas españolas conforme a los patrones de polución de O₃, Figura 7.

Las regiones del norte-noroeste registraron las concentraciones más bajas para todas las métricas de O₃, principalmente debido a las condiciones meteorológicas (Figura 1d-g) que no favorecen la producción de O₃ (Gangoiti et al., 2002, 2006; Saavedra et al., 2012). Estas regiones serán referidas como regiones de tipo 1 (R1). Por el contrario, en las regiones central, sur y mediterránea los valores de las métricas de O₃ tienden a ser mayores debido a las intensas emisiones de precursores (antropogénicos y biogénicos), a las condiciones meteorológicas imperantes en las estaciones cálidas y a la orografía característica que favorece la producción y acumulación de O₃ (Millán et al., 1997, 2000; Gangoiti 2001).

Los episodios de O₃ se generan a partir de las emisiones importantes de precursores de las áreas metropolitanas de Madrid, Barcelona, Sevilla y Valencia, y de los polígonos industriales de Puertollano, Huelva y Castellón (Millán et al., 1997, 2000, 2002; Gangoiti et al., 2001; Saiz-López et al., 2009; Diéguez et al., 2009, 2014; Querol et al., 2017, 2018; Massagué et al., 2019, 2021; in 't Veld et al., 2021). Allí, aunque las contribuciones de O₃ regionales (a escala europea), hemisféricas y estratosféricas puedan ser altas en primavera-verano, la producción local/regional genera la aparición de episodios de O₃ muy agudos a sotavento de estas zonas. Éstas serán referidas como regiones de Tipo 3 (R3), y también se pueden incluir las regiones portuguesas de Oporto y Lisboa (Diéguez et al., 2009; Monteiro et al., 2012; Cerrato-Álvarez et al., 2020).

Regiones específicas que rodean a las R3, como Extremadura, Aragón, Navarra, La Rioja, norte de Castilla-La-Mancha, Baleares, sur del P. Vasco o sur de Castilla y León, se ven afectadas por los episodios de O₃ generados en R3, y registran concentraciones de O₃ intermedias entre R1 y R3, pero, aun así, con altos niveles estables de fondo. Éstas serán referidas como regiones de Tipo 2 (R2).

Aunque en la mayoría de las métricas la zona industrial de Puertollano no registró concentraciones de O₃ especialmente elevadas, sí estuvo entre las zonas con mayores niveles de IT90 a nivel nacional (5-9 superaciones anuales), pero sólo en dos estaciones. Otras estaciones cercanas (5 km) no superaron ninguna vez el umbral de información europeo, lo que apunta al impacto directo de las emisiones de precursores acumuladas en una cuenca cerrada desde un polígono industrial concreto situado en su proximidad (Millán 2009; Diéguez et al.,

2009; entre otros). En consecuencia, se califica esta región como de Tipo 4 (R4), siendo equivalente a una R3 peculiar con efectos muy locales.

A modo ilustrativo, se ha añadido el mapa de concentración de NO₂ de TROPOMI (de mayor resolución que OMI-NO₂, Figura 8; Veeffkind et al., 2012; Van Geffen et al., 2019), donde las zonas de alto NO₂ en la Península Ibérica (excluyendo el norte y noroeste) coinciden con regiones R3, los extremos norte y noroeste de Iberia con R1, y las zonas entre regiones R3 definiendo las regiones R2.

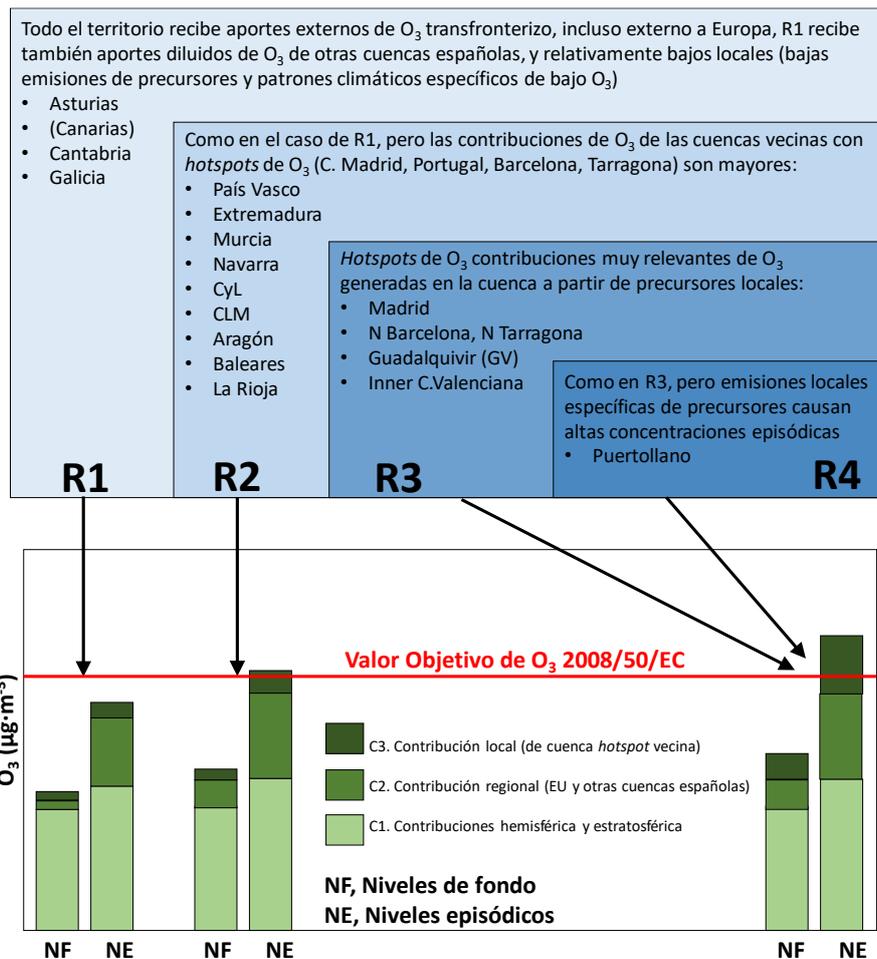


Figura 7. Clasificación de las regiones O₃ (R1-R4) en España según la intensidad y frecuencia de los episodios O₃ y el origen del O₃ y de sus precursores. CyL significa Castilla y León y CLM, Castilla-La-Mancha.

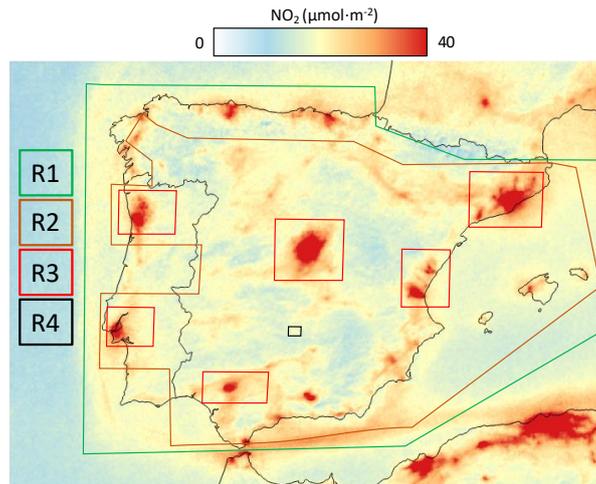


Figura 8. Distribución espacial del NO₂ troposférico de alta resolución (junio-agosto 2019) medido por TROPOMI-ESA. La concentración máxima en la escala de concentraciones se ha fijado relativamente baja (40 μmol·m⁻²) para enfatizar las fuentes de NO₂ que de otro modo serían más difíciles de detectar. Las regiones de tipo 1-4 definidas en el texto están representadas en el mapa (R1-R4).

4.3 Tendencias (2008-2019)

4.3.1 Precursores de O₃ (NO y NO₂)

La Figura S2 muestra las tendencias estimadas para las concentraciones de NO y NO₂ en superficie (abril-septiembre) en el periodo 2008-2019. Una proporción relevante (36%) de las estaciones registró tendencias decrecientes de NO en todo el país (Figura S2c-d), siendo los mayores descensos (hasta -1,8 μg·m⁻³·año⁻¹) los que se registraron mayoritariamente en/alrededor de Barcelona y estaciones del noroeste (Asturias y León). En la zona de Madrid, los descensos de NO fueron en promedio, débiles (-0,3 μg·m⁻³·año⁻¹). Los mayores descensos se registraron en entornos urbanos y de tráfico (-0,5 μg·m⁻³·año⁻¹ de media). Por otro lado, se registraron tendencias crecientes de NO (hasta +0,25 μg·m⁻³·año⁻¹) en una minoría de las estaciones en las regiones del norte, como Galicia, Asturias, Navarra y Cataluña, 5 de ellas industriales y en 2 estaciones de fondo rural del sur del país (1 de ellas EMEP).

Una proporción similar de las estaciones (40%) registró tendencias decrecientes de NO₂ (Figura S2g-h), siendo la mayoría de ellas situadas en la mitad norte del país. Los mayores descensos (hasta -2 μg·m⁻³·año⁻¹) se registraron sobre todo en/alrededor de Barcelona, en estaciones del noroeste (Asturias y Castilla y León), y en algunas estaciones del P. Vasco. Como muestran las tendencias de NO, los descensos más intensos de NO₂ se observaron también en entornos urbanos, especialmente de tráfico (-1 μg·m⁻³·año⁻¹ de media). La única tendencia creciente de NO₂ fue muy suave y se registró en una estación EMEP de la costa gallega.

La Figura 2b muestra la variación de los niveles de OMI-NO₂ en abril-septiembre a lo largo de 2008-2019 y la Figura 2c, muestra cuales de estas variaciones tienen significancia estadística (p<0,05). Tradicionalmente, en las zonas de Oviedo-Gijón y León (noroeste de España) había la mayor densidad de centrales de carbón en España (ver Figura 2b) que fueron asociadas a altos niveles de NO₂ troposférico (Cuevas et al., 2014). Durante la última década, muchas centrales aplicaron medidas para reducir las emisiones atmosféricas (p. ej. Directiva 2010/75/UE) o dejaron de operar (REE, 2021), lo que podría explicar en parte (i) la clara reducción observada en los niveles de OMI-NO₂ de la Figura 2b en el noroeste (Asturias y Castilla y León, como en

Castellanos y Boersma, 2012), aunque sin significancia estadística (Figura 2c), probablemente a causa de cambios repentinos en las emisiones de NO_x (como por ejemplo el cierre de una central), (ii) la razón por la que estas áreas no aparecen como *hotspots* de OMI-NO₂ actual (2015-2019), Figura 2a. También se observan descensos de OMI-NO₂ en zonas del norte altamente industrializadas, como Barcelona-Tarragona, el Valle del Ebro, P. Vasco-Santander y, en menor medida, también en Ibiza, Valencia-Castellón y en el sur, Almería y Sevilla.

La Figura 2c muestra importantes descensos de OMI-NO₂ en/alrededor de Madrid ($-9,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, -2,5%), en zonas probablemente muy transitadas o industriales de Oviedo ($-9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -3,4 %·año⁻¹), y en menor medida, área de Bilbao y Cantabria ($-3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,8 a -2,2 %·año⁻¹). Otras zonas muy industrializadas y/o con centrales térmicas de carbón también registraron tendencias decrecientes de OMI-NO₂, como Tarragona ($-3,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,6% año⁻¹) o el sureste de Aragón ($-2,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,9%) o en otras zonas con fuentes no identificadas como en Ibiza ($-3,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -2,7% año⁻¹). En la ciudad de Barcelona no se observaron disminuciones de OMI-NO₂ en las áreas (píxeles) con los niveles más altos de OMI-NO₂ actuales y las disminuciones encontradas alrededor de la ciudad fueron significativamente más débiles ($-6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; -1,9% año⁻¹) que en otras áreas con niveles similares de OMI-NO₂, como Madrid (Figura 2a), lo cual, como se verá más adelante tiene probablemente influencia en los distintos comportamientos del O₃ en ambas zonas.

En algunas zonas, los niveles de OMI-NO₂ aumentaron a lo largo del periodo, en algunos casos de forma considerable, como en el oeste de Extremadura (hasta $+4,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +4,6%·año⁻¹), y el sur de Castilla-La Mancha $+3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +3%·año⁻¹), Castilla y León (hasta $+2,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$; +2,6%·año⁻¹), pero en todos los casos en zonas con niveles de OMI-NO₂ relativamente bajos ($<1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).

4.3.2 Métricas de O₃

La mayoría de las estaciones no registraron tendencias en las concentraciones medias anuales y estacionales de O₃ (O3YR y O3AS; 82% y 84% respectivamente), Figura 3. Las tendencias de estas métricas asociadas a niveles moderados de O₃, muestran distribuciones espaciales similares, en ambos casos dominadas por tendencias crecientes, aunque existe una mayor proporción de tendencias decrecientes cuando se consideran los niveles de O₃ estacional con respecto a los niveles de O₃ anuales. De esta manera, un 84% y el 72% de las tendencias fueron crecientes en O3YR y O3AS, respectivamente. Estas tendencias crecientes, se registraron sobre todo en estaciones suburbanas y urbanas, especialmente en Madrid, junto con las mayores tasas de incremento a nivel nacional, ($+1,9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{año}^{-1}$, $+2,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{año}^{-1}$ para O3YR y O3AS), la C. Valenciana, y en menor medida el Golfo de Cádiz, y algunas otras estaciones dispersas. Los incrementos más consistentes (mayor número de tendencias crecientes, mayores promedios de incremento y menores desviaciones estándar) se encontraron en las estaciones urbanas, especialmente en las de tráfico (Figura 3d y h). Estas tendencias crecientes en entornos urbanos son coherentes con varios estudios realizados en Europa, España y países vecinos a partir de la década de los 2000 (Sicard et al., 2013, 2016, 2020; Paoletti et al., 2014; Colette et al, 2016; Querol et al, 2016;) y se han atribuido a una menor titración de O₃ por el NO debido al establecimiento de normativas sobre emisiones de vehículos en la UE o al efecto de la disminución del NO_x en zonas con regímenes COV-limitados (Colette et al., 2011; Lefohn et al., 2018; Sicard et al., 2020, 2021). Las escasas tendencias decrecientes de O3YR y O3AS se

registraron principalmente en estaciones industriales dispersas situadas en las regiones del norte o también en el oeste de Andalucía, (hasta $-2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$).

Considerando las tendencias en las estaciones rurales de fondo/regionales (representativas de los niveles de O_3 hemisférico, Colette et al., 2016), las 2 estaciones EMEP que mejor representan el O_3 regional en España (O-Saviñao en la costa occidental de Galicia, y Mahón en las Islas Baleares; Diéguez et al., 2009), no registraron ninguna tendencia en el periodo de estudio.

Sin embargo, 2 estaciones EMEP en el interior, situadas a la misma latitud, ligeramente al norte de Madrid, registraron tendencias decrecientes, y 7 estaciones rurales de fondo/regionales registraron tendencias crecientes (6 rurales de fondo/regionales en localizaciones costeras y 1 regional en Madrid, Figura 3a). Estas estaciones rurales de fondo/regionales que registraron tendencias, probablemente no representan el O_3 de fondo hemisférico, ya que éstas parecen verse afectadas por el O_3 proveniente de las regiones R3.

Varios estudios indicaron disminuciones de los valores promedio anuales de O_3 en la mayoría de las estaciones rurales de fondo/regionales de Europa (Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Colette et al., 2016; Lefohn et al., 2018) y las atribuyeron a la reducción de las emisiones de NO_x y COVs debido a la aplicación de normas estrictas de emisión en vehículos, la mejora de la gestión de los disolventes y el uso de tecnologías de reducción de emisión de gases en chimeneas a partir de la década de los 2000 (Monks et al., 2015; EEA, 2019; Sicard et al., 2021).

Sin embargo, en España se registraron comportamientos mixtos, como, por ejemplo, (i) Wilson et al. (2012) observaron tendencias decrecientes de O_3 en 1996-2005 en un periodo en el que las emisiones de NO_x aumentaron ligeramente y los COVs no mostraron casi ninguna variación en España, contrariamente a las tendencias generales de aumento de O_3 en Europa con la disminución de las emisiones de NO_x y COVs, (ii) Querol et al. (2016) no encontraron tendencias en las estaciones de fondo rural en 2000-2015 en un periodo con descensos leves de NO_2 desde el 2000, (iii) Sicard et al. (2013) cuantificaron un ligero aumento de O_3 en 2000-2010 en la costa española y lo atribuyeron a un aumento significativo de las emisiones de NO_x en 1990-2010, y (iv) Sicard et al. (2020) encontraron un ligero descenso de O_3 durante 2005-2014 durante los fuertes descensos de NO_x y los descensos menos intensos de COVs.

Todo ello muestra que el período de tiempo seleccionado (y la duración) para la evaluación de las tendencias es importante, ya que podría mostrar resultados diferentes a los de otros estudios (Fleming et al., 2018) debido a la variabilidad interanual (especialmente para periodos cortos) y a la diferente medida en que los impulsores de la variabilidad del O_3 pueden haber variado a lo largo de un período (Lefohn et al., 2017).

La evaluación de las tendencias para las métricas SOMO35 y EU60 (Figura 4c-d y g-h), también muestra que la mayoría de las estaciones no siguieron tendencias (83% y 87% de las estaciones, respectivamente). Entre las tendencias detectadas, dominan las crecientes para SOMO35 (61% de las estaciones) y, por el contrario, para EU60, dominan las tendencias decrecientes (57%). Aunque las tendencias de SOMO35 y EU60 muestran patrones heterogéneos con respecto a los tipos de estación (Figura 4d y h), el 74 y el 76% de las tendencias crecientes, respectivamente, se encontraron en las estaciones urbanas y suburbanas, lo que indica que las zonas más pobladas están expuestas a niveles crecientes de SOMO35 y EU60. Los demás tipos de estaciones no muestran tendencias dominantes (es decir, promedios cercanos a 0 y grandes desviaciones estándar).

Los resultados muestran que las estaciones de Madrid volvieron a registrar la mayor proporción de tendencias crecientes, ya que, a nivel nacional, el 35% las mismas para SOMO35, y el 58% para EU60, se encontraron en estaciones de esta área. La mayor parte de las tendencias crecientes de EU60 en/alrededor de Madrid (70%) se detectaron en estaciones urbanas y suburbanas, es decir, en zonas densamente pobladas (Figura 1c), que además superaron el equivalente al VO de Europa, en dos estaciones incluso duplicándolo, lo que evidencia una alta exposición al O₃ de la población en esta zona y que además esta exposición tiende a aumentar con el tiempo. Después de Madrid, la C. Valenciana fue la segunda región R3 que registró más proporción de tendencias crecientes para SOMO35 y EU60 (a nivel nacional, 26% y 30% respectivamente), Figura 4. Asimismo, los mayores aumentos de dichas métricas se detectaron en Madrid (SOMO35: +454 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$, EU60: +4 $\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$).

Por el contrario, la ciudad de Sevilla fue la única gran ciudad española que registró tendencias decrecientes para ambas métricas. Fue también en Sevilla donde se registró el mayor descenso anual de EU60 a nivel nacional (hasta -5,7 $\text{días}\cdot\text{año}^{-1}$). Otras estaciones con tendencias decrecientes de SOMO35 y EU60 se encontraron en Gibraltar-Algeciras, Castilla y León y otros lugares dispersos, principalmente en entornos industriales (SOMO35: -566 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$; EU60: -3 $\text{día}\cdot\text{año}^{-1}$). Además, si las tendencias decrecientes se mantuvieran constantes durante 5 años, 3 y 2 estaciones para SOMO35 y EU60, respectivamente, seguirían superando los umbrales respectivos (asteriscos en la Figura 4c y g). La distribución espacial de las tendencias de SOMO35 de 2008-2019 detectada es coherente con EEA (2020) en España para un período muy similar (2009-2018), y diferente de Fleming et al. (2018) para un período anterior (2000-2014), que encontraron un número significativamente menor de tendencias crecientes y una distribución espacial distinto.

Las tendencias con significancia estadística para las métricas que se focalizan en las concentraciones pico de O₃, fueron poco comunes o prácticamente inexistentes (Figura 5c-d y g), ya que un 89% de las estaciones y todas las estaciones menos 1, para 4MDA8 e IT90 respectivamente, no registraron tendencias. En el caso de la 4MDA8, la mayoría de las tendencias halladas (65%) fueron decrecientes. Por el contrario, la única tendencia de IT90 fue creciente y se registró en una estación de fondo rural (Guadalix) situada a sotavento (noreste) del penacho urbano de Madrid. También, utilizando un valor p menos restrictivo ($p < 0,1$ en lugar del $p < 0,05$ utilizado en este estudio, no mostrado en la figura), la única tendencia detectada en todo el país fue otra tendencia creciente en una estación de fondo regional muy cercana a la anterior (El Atazar).

Para la métrica 4MDA8, ninguna estación rural de fondo/regional registró tendencias crecientes y solo 5 estaciones registraron tendencias decrecientes (2 de ellas EMEP), todas ubicadas en la mitad norte del país, en línea con Colette et al. (2016) para 2002-2012. Considerando los otros tipos de estaciones, la mayor parte de las tendencias crecientes de 4MDA8 y las más intensas (hasta +1,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), se encontraron de nuevo en el área de Madrid en estaciones urbanas y suburbanas, todas ellas en localizaciones con altos niveles de 4MDA8 (hasta 163 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Figura 5a), y algunas estaciones urbanas y suburbanas dispersas en Castellón (C. Valenciana), Gijón y Bilbao (norte de España). Al igual que en otras métricas, Sevilla fue la única ciudad española que registró tendencias decrecientes (hasta -2,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de esta métrica. En Europa se registraron disminuciones generales de los picos de O₃ desde la década de los 2000 (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2017, 2018; Fleming et al. 2018),

y se atribuyeron principalmente a la reducción de las emisiones de NO_x debido a las normas de emisión de vehículos, aunque los descensos registrados en España fueron poco intensos. Asimismo, Fleming et al. (2018) encontraron tendencias mayoritariamente decrecientes en Europa en 2000-2014 en los valores máximos de O₃ (4MDA8 y otras métricas) con la excepción de 2 aumentos de 4MDA8 en estaciones no urbanas en el noreste de España. Dado que las concentraciones máximas de O₃ resultan principalmente de la fotoquímica local de precursores *frescos*, la disminución de los valores pico de O₃ (y de sus métricas relacionadas) en las estaciones europeas más contaminadas se atribuyó a la disminución de las emisiones europeas de precursores (Colette et al., 2016).

El impacto sobre la vegetación/cultivos y bosques se evaluó utilizando las métricas AOT40veg y AOT40for respectivamente, utilizando datos de estaciones de fondo rural/regional y suburbano (Figura 6). Al igual que con las otras métricas, la mayoría de las estaciones (88% y 85% para AOT40veg y AOT40for) no registraron tendencias. Los resultados muestran una proporción similar de tendencias crecientes y decrecientes para estas métricas y también una coherencia espacial con la reportada en EEA (2020) para 2009-2018. La zona de Madrid volvió a registrar el mayor número de tendencias crecientes y los aumentos más intensos (hasta +1600 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta +3000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$, respectivamente). Fuera de esta zona, sólo se encontraron unas pocas tendencias crecientes en la mitad este de España (estaciones EMEP en altura de la C. Valenciana, así como en Andalucía). Sólo se encontraron unas pocas tendencias decrecientes en el suroeste (alrededor de Sevilla, con los descensos más intensos (de hasta -1400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ y hasta -2600 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}\cdot\text{año}^{-1}$ para AOTveg y AOTfor, respectivamente) y descensos muy leves en Cataluña (1 estación EMEP para AOTveg).

Los resultados de las tendencias muestran que las relativamente pocas tendencias halladas, se registraron repartidas en estaciones de múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3. Sin embargo, la mayoría de las estaciones de este estudio no registraron tendencias, independientemente de la métrica de O₃ considerada, como en otros estudios realizados en Europa o a nivel global utilizando periodos de duración similar (por ejemplo, Fleming et al., 2018; Mills et al., 2018; EEA, 2020), en parte debido a la sensibilidad meteorológica del O₃ variable de año en año, dificultando la detección de tendencias en periodos relativamente (tan) cortos (Colette et al., 2016; Fleming et al., 2018).

Además, como en Lefohn et al., (2017, 2018) y Yan et al., 2019, los resultados muestran que un cambio común en la distribución de la concentración de O₃ puede dar lugar a tendencias distintas en diferentes métricas ya que éstas se basan en niveles a lo largo de la distribución de O₃. Por ello, no es inhabitual que una métrica muestre una tendencia negativa mientras que otra métrica muestra una tendencia positiva para la misma serie temporal de O₃.

En este estudio, se ha detectado que, a medida que las métricas de O₃ evaluadas consideran concentraciones de O₃ más altas (desde O3YR/O3AS hasta 4MDA8/IT90), el número de estaciones que registran tendencias tiende a disminuir (Colette et al., 2016) y/o la proporción de tendencias decrecientes con respecto a las crecientes aumenta (Tabla S2), a veces incluso en las mismas estaciones (como en, Sicard et al., 2016; Lefohn et al., 2018). Este último patrón sugiere un estrechamiento de la distribución de las concentraciones de O₃ (Sicard et al., 2013; Paoletti et al., 2014; Simon et al., 2015). Por otro lado, Lefohn et al. (2017) y referencias incluidas, indicaron tres factores principales que podrían contribuir a este comportamiento,

como son los cambios en (i) las emisiones de precursores antropogénicos locales/regionales, (ii) en la contribución de O₃ del transporte a larga distancia, y (iii) debido a las tendencias en la meteorología y las emisiones biogénicas relacionadas con factores climáticos

4.3.3 Emisiones nacionales de los principales precursores de O₃

En el periodo 2008-2019, las emisiones de precursores de O₃ dentro la UE-28 y en España evolucionaron de forma diferente (Figura 9 superior). En la UE-28 las emisiones de todos los precursores disminuyeron (-1,3 a -2,9% año⁻¹) como en (EEA, 2020), mientras que en España los distintos precursores muestran comportamientos diferenciados, donde los NO_x disminuyeron de forma constante (-3,4% año⁻¹), y los COVs, CO y CH₄ aumentaron a partir de 2013-2014 aunque las emisiones de CH₄ en 2008-2018 en su conjunto disminuyeron ligeramente (-0,4%; p<0,1). Además, es importante destacar que la relación COVs/NO_x en España aumentó significativamente en el periodo, pasando de 0,57 en 2007 a 0,94 en 2019.

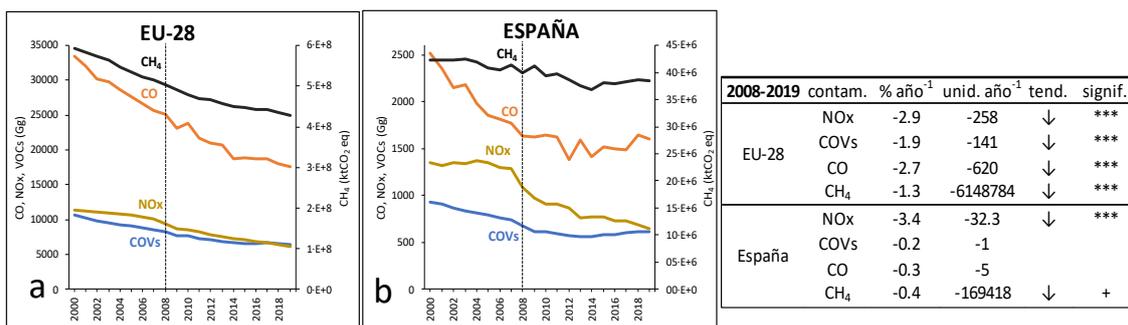
La Figura 9 inferior muestra la variación de las emisiones nacionales por sectores. En 2008-2019, 3 de los 5 principales sectores emisores de NO_x en España (los sectores de Transporte por Carretera, Energía e Industria) disminuyeron sus emisiones (-4,5, -5,2, -4,3% año⁻¹, respectivamente). Las emisiones de NO_x de Agricultura disminuyeron ligeramente (-0,8% año⁻¹) y el de Otros Transportes no mostró ninguna tendencia general, pero a partir de 2014, aumentaron (Figura 9c).

En cuanto a los sectores de emisión de COVs, el más importante es el de la Industria, seguido de los sectores de Agricultura, Residencial/Comercial/Institucional (RCI), Transporte por Carretera y Residuos. Las emisiones de COVs del sector Industrial no siguieron una tendencia con significancia estadística, sino que a partir de 2013 aumentaron claramente. También las emisiones de COVs de RCI y de Residuos no siguieron tendencia, las emisiones de Transporte por Carretera disminuyeron fuertemente (-7,6% año⁻¹) y las de Agricultura aumentaron débilmente (+1% año⁻¹), Figura 9d.

Los 5 principales sectores emisores de CO fueron los mismos que los 5 principales sectores de COVs, sin embargo, las emisiones de CO siguieron un patrón diferente. El CO del Transporte por Carretera disminuyó fuertemente (-6,1% año⁻¹) y las emisiones de CO de RCI también disminuyeron, pero ligeramente (-0,7% año⁻¹). Por el contrario, el CO del sector Industria no cambió a lo largo del periodo y los sectores de Agricultura y Residuos aumentaron claramente (+3,5, +3,9% año⁻¹), Figura 9e.

Los 5 principales sectores emisores de CH₄ fueron diferentes de los demás sectores de precursores de O₃, ya que el de Agricultura, seguida del de Residuos, fueron los mayores sectores emisores, y más de un orden de magnitud por debajo, la Industria, el sector Residencial y la Energía. El sector agrícola no siguió ninguna tendencia con significancia estadística en 2008-2019, pero aumentó de forma constante a partir de 2013, y el de Residuos (que representan aproximadamente la mitad de las emisiones del sector Agricultura) disminuyeron un -1,4% año⁻¹. Se ha considerado que los demás sectores no son relevantes aquí, ya que son un orden de magnitud inferior (Figura 9f).

Emisiones EU-28 y España de precursores de O₃



Emisiones de precursores de O₃ por sector en España

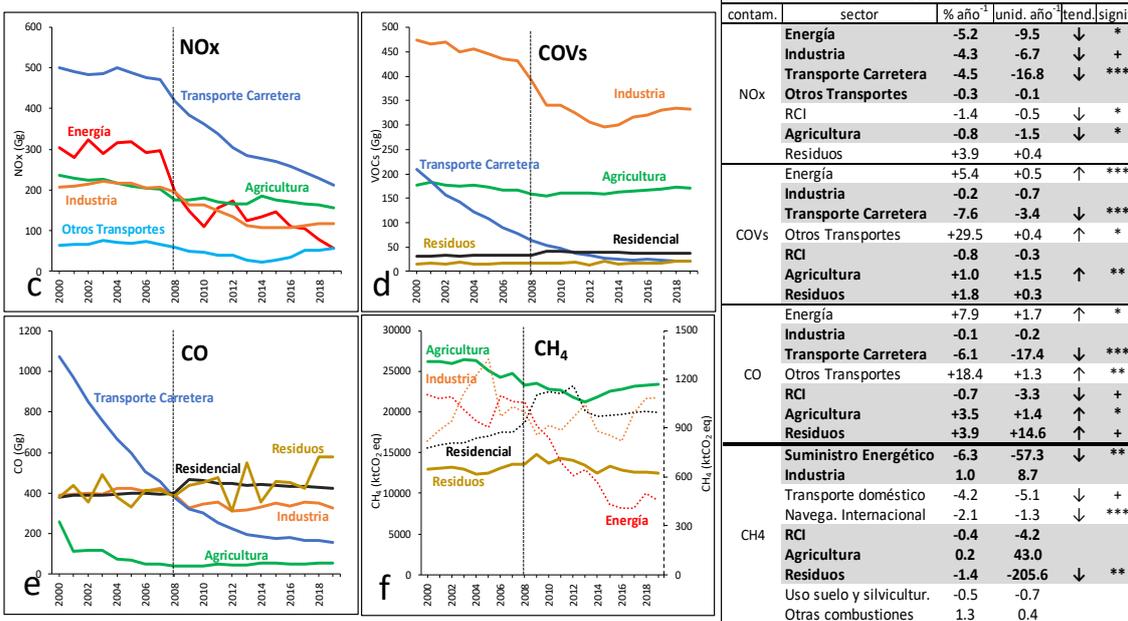


Figura 9. Arriba: Emisiones de los principales precursores de O₃ (NOx, COVs y CO en Gg, CH₄ en ktCO₂ eq) en la UE-28 y España 2000-2019. Arriba (derecha) estimación de las tendencias durante 2008-2019. La magnitud de las tendencias es significativa a $p < 0,001$ (***), $p < 0,01$ (**), $p < 0,05$ (*) o $p < 0,1$ (+), un espacio en blanco significa que no hay significación estadística. Parte inferior (izquierda): Emisiones anuales de los principales precursores de O₃ por sectores en España 2000-2019. Sólo se muestran los 5 sectores principales. RCI significa Residencial/comercial/institucional. Para el CH₄, los sectores tienen nombres de clasificación diferentes, ya que provienen de otra base de datos (EEA 2021c), el eje secundario (derecha) muestra los sectores de emisiones trazados con líneas punteadas (Industria, Residencial/Comercial y Suministro de energía) que son un orden de magnitud inferior a Agricultura y Residuos, eje primario). Derecha: estimación de las tendencias. Sólo los 5 sectores principales están resaltados en gris y en negrita, los demás se mantienen como referencia. Datos de NOx, COVs y CO de la EEA (2021b).

4.4 Interpretación de las tendencias de O₃ en relación con las emisiones de precursores

Como se ha indicado anteriormente, los resultados muestran tendencias de O₃ muy diferentes para las principales zonas R3 (o cuencas *hotspots* de O₃, Figura 7) a lo largo de 2008-2019. En concreto, Madrid (la mayor ciudad española) y sus alrededores, es la zona que registró más tendencias crecientes de O₃ y, en muchos casos, con las mayores tasas de aumento, para todas las métricas consideradas, (o que incluye gran parte de la distribución de concentraciones de O₃, de valores moderados a valores pico. Por el contrario, en el área del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (la segunda ciudad española) los niveles de O₃ no registraron en general tendencias, aparte de las métricas de O₃ centradas en las concentraciones moderadas de O₃ (O3YR, O3AS), en las que se encontraron algunas tendencias crecientes de poco pendiente

dentro de la ciudad, probablemente debido a la reducción de la titración al disminuir fuertemente el NO (como en, por ejemplo, Querol et al., 2016). La C. Valenciana (Valencia es la tercera ciudad española), registró un patrón de variación mixto, donde las métricas asociadas a las concentraciones moderadas (O3YR, O3AS) aumentaron, las métricas medias-altas (SOMO35, EU60) aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y las métricas pico (4MDA8) disminuyeron en el interior y aumentaron en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad en la que todas las métricas de O₃ disminuyeron a lo largo de 2008-2019.

Múltiples causas podrían explicar los diferentes comportamientos en las tendencias de O₃ de las distintas regiones R3. En el área de Madrid, cuya economía se centra en el sector servicios (INE, 2022), el sector del transporte por carretera contribuye significativamente más a las emisiones de NO_x que en Barcelona, donde un importante puerto y múltiples grandes instalaciones industriales y energéticas representan proporciones significativas de las emisiones de NO_x (Figura S3) (Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014). Asumiendo que el descenso nacional de las emisiones de NO_x procedentes del tráfico rodado (según inventarios, -50%), sea equivalente en ambas áreas metropolitanas a lo largo de 2008-2019, esto explicaría el intenso descenso con significancia estadística de los niveles de OMI-NO₂ sobre el área de Madrid y no sobre Barcelona, donde el peso relativo de las emisiones del transporte por carretera es menor debido a las contribuciones de los otros sectores, las emisiones de los cuales disminuyeron con menor intensidad o incluso aumentaron en el periodo (Figura 9c). Como la producción local de O₃ depende de la relación COVs/NO_x, en las zonas urbanas o industrializadas con altas concentraciones de NO_x, como Madrid o Barcelona, la relación COVs/NO_x es baja, y la formación de O₃ tiende a darse en condiciones COV-limitadas (Sillman et al., 2003). En estas condiciones, una reducción de las emisiones de NO_x podría provocar un aumento de O₃ (Monks et al., 2015). En este contexto, los fuertes descensos de NO_x relacionados principalmente con el tráfico que se han encontrado (via OMI-NO₂) sobre Madrid podrían explicar en parte las tendencias crecientes generalizadas de O₃ en esta zona en 2008-2019, en línea con lo que Saiz-López et al. (2017) indicaron para la misma zona en 2007-2014.

No se dispone de datos sobre el peso por sectores de emisión de las emisiones de precursores de O₃ en la C. Valenciana, sin embargo, al tener los sectores económicos de Industria y Agricultura relativamente más importancia con respecto a Madrid (INE, 2002), se espera que el peso relativo de las emisiones de éstos (y otros) sectores sea también mayor. Durante 2008-2019, (i) las emisiones de NO_x y COVs del sector Agricultura (segundo en importancia a nivel nacional para ambos compuestos) disminuyeron y aumentaron ligeramente, respectivamente (Figura 9c-d), (ii) las emisiones del sector Industria (tercero en España para NO_x y primero para COVs) no variaron a lo largo del periodo. Asimismo, las emisiones de CO de Industria y Agricultura (tercera y quinta a nivel nacional) no cambiaron o aumentaron significativamente en España, pero en el sector Transporte por Carretera (cuarto en importancia) disminuyeron fuertemente (Figura 9e). La diferente evolución de las emisiones de estos precursores de O₃ con mayor importancia relativa en Barcelona (Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014) y, probablemente en la C. Valenciana, respecto a Madrid, la mayoría de los cuales no variaron en el tiempo o incluso aumentaron, al contrario que el sector Transporte por Carretera (el sector con mayor peso en Madrid para los NO_x y COVs, Soret et al. 2014; Guevara et al., 2014), cuyas emisiones de NO_x, COVs y CO disminuyeron fuertemente; probablemente influyeron en los

distintos comportamientos en cuanto a tendencias de O₃ observadas en estas regiones R3 a lo largo de 2008-2019.

Sevilla (situada en el Valle del Guadalquivir, Región R3) es la única ciudad española (la cuarta mayor del país) en la que la mayoría de las métricas de O₃, muestran tendencias claras y generalizadas decrecientes a lo largo de 2008-2019. Este comportamiento diferente en comparación con el resto de ciudades españolas, puede estar relacionado con el hecho de que, en Sevilla, las altas concentraciones urbanas de NO_x normalmente interactúan con las altas concentraciones de COVs emitidas desde la gran zona industrial-petroquímica de Huelva situada a barlovento. Esta circunstancia, única en España, puede cambiar el habitual régimen urbano limitado por los COVs a uno más limitado por los NO_x (Diéguez et al., 2009) o régimen “mezclado” (Wang et al., 2019). Así, los cambios en las emisiones en Sevilla y/o Huelva durante el periodo (no cuantificados en este estudio) pueden haber causado en parte los descensos generales de O₃ en esta ciudad.

También es necesario considerar las emisiones de CH₄, ya que la formación regional de O₃ atribuible a este compuesto se considera hoy en día superior a la reportada anteriormente (Van Dingenen et al. 2018; IPCC, 2021). Así, aunque no se dispone de datos sobre el peso relativo que tienen las emisiones de CH₄ por regiones en España, se considera que éstas podrían tener una influencia relativamente relevante en la evolución del O₃ ya que, durante el periodo, las emisiones nacionales de Agricultura y Residuos, (un orden de magnitud mayor que los otros 3 de los 5 principales sectores emisores de CH₄), aumentaron desde 2013 o disminuyeron ligeramente, respectivamente (Figura 9f).

Posiblemente, otras emisiones relevantes para el O₃, como las procedentes de la quema de biomasa o de vertederos (in't Veld et al 2021; Tu et al., 2022), podrían no haberse considerado o haberse subestimado en los inventarios utilizados aquí. Por ejemplo, las importantes emisiones de CH₄ detectadas en los vertederos de Madrid (ESA, 2021; Tu et al., 2022) y probablemente subestimadas en los inventarios, podrían haber tenido una influencia positiva en los niveles de O₃ en los alrededores de Madrid o en otras zonas durante el periodo de estudio. Es también necesario considerar las emisiones del transporte marítimo, que pueden causar incrementos de O₃ en el litoral español (Nunes et al., 2020). Por ejemplo, las emisiones en la zona entre la España continental y las Islas Baleares, probablemente relevantes para el O₃ que impacta en Cataluña y la C. Valenciana debido a su proximidad, podrían haber aumentado a lo largo del periodo, ya que el tráfico portuario (y otras métricas de transporte marítimo, Figura S4) aumentó de forma intensa durante el periodo.

Por último, los resultados muestran que la relación COVs/NO_x a nivel nacional aumentó claramente a lo largo de 2008-2019, lo que podría haber influido en las diferentes tendencias de O₃ detectadas en España. Sin embargo, como esta ratio es a escala nacional, sería necesario un estudio más detallado con desagregación por regiones, para evaluar cómo estos cambios afectaron a la evolución del O₃ en España.

4.4 Evolución de las concentraciones de O₃ en 2020-2021 respecto a 2008-2019

Aunque fuera del periodo de estudio, resulta interesante comentar la evolución de los niveles de O₃ en 2020, durante la pandemia de COVID-19, cuando se redujeron bruscamente las emisiones de contaminantes a la atmósfera debido a las restricciones de movilidad y actividad de la población adoptadas para frenar la propagación del virus. Los confinamientos más estrictos

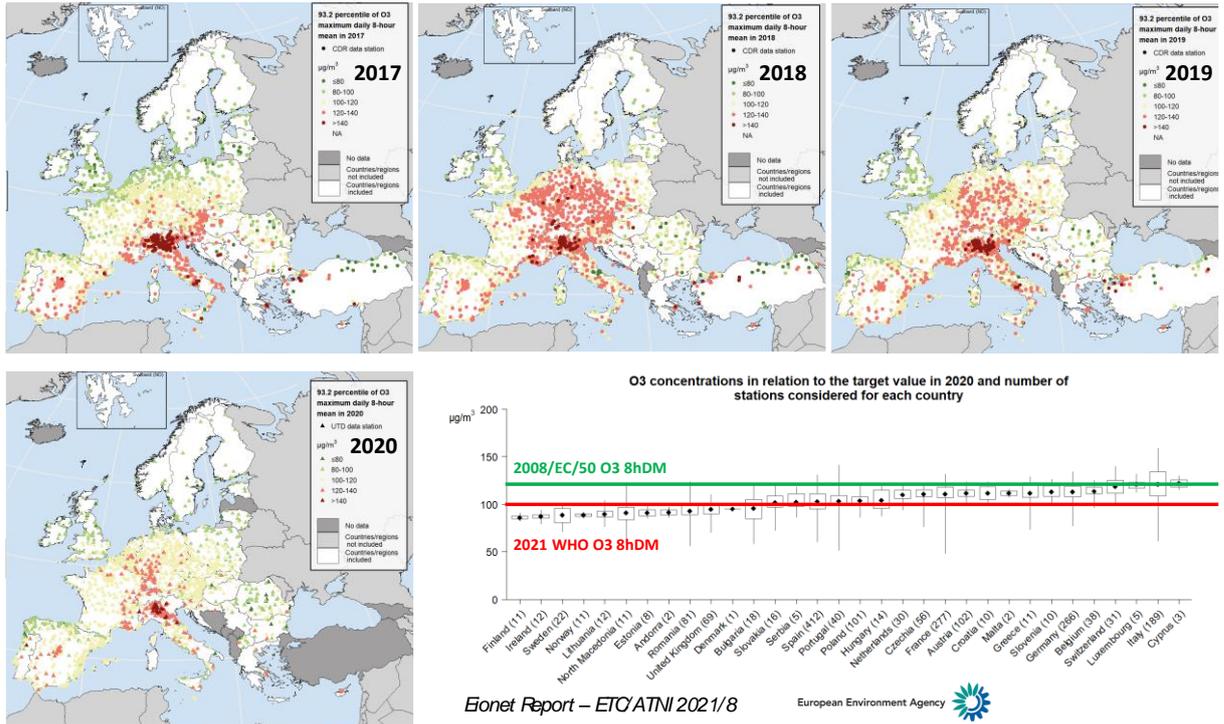
se aplicaron sobre todo entre marzo y mayo de 2020, y varios estudios informaron de aumentos de O₃ en España (por ejemplo, Tobías et al., 2020). Sin embargo, el periodo de interés para el O₃ en España es primavera-verano, cuando los niveles son los más altos y se produce el mayor número de superaciones de los umbrales legales. Aunque en verano de 2020 se habían desactivado los confinamientos a la población, el tráfico urbano todavía era del orden de un -20 a -25% más bajo de lo habitual, y Querol et al. (2021) informaron de niveles de O₃ relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos), y lo atribuyeron a la reducción de las emisiones del tráfico rodado, y probablemente aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris, Figura S4). De hecho, en 2020, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el VG de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O₃, que no se superó el VO de la Directiva (EEA, 2021a, Figura 10), lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O₃ para cumplir con los valores legislados.

En 2021, la situación del O₃ continúa con una marcada mejora respecto a 2015-2019 (Figura 11), de manera que la media del percentil 93.2 de los valores MD8h para las estaciones de fondo urbano alcanzó 111-112, 98 y 96 µg m⁻³ en 2017-2019, 2020 y 2021, en el fondo rural estos mismos niveles fueron 117-118, 98 y 98 µg m⁻³ para el mismo periodo y años. Reducciones igualmente, o incluso más, marcadas se registraron para SOMO35 y las superaciones del umbral de información (Figura 11). La reducción de tráfico urbano en junio-julio 2021 en Barcelona (a modo de ejemplo de ciudades españolas) se mantuvo aún sobre -10% respecto a lo habitual (Figura 11). Esta bajada constante tanto en 2020 y 2021 puede indicar que no se debe solo a la reducción del tráfico rodado (diferente entre 2020 y 2021) sino que otras reducciones de emisiones de precursores reducidas igualmente en 2021 que en 2020 podrían contribuir a esta reducción marcada de O₃. Dado que las emisiones industriales y de generación eléctrica no se vieron tan marcadamente reducidas, podrían deberse a la reducción de emisiones de precursores (como NO_x) del tráfico aéreo y marítimo (especialmente de cruceros, que se redujeron drásticamente en ambos años). Ello ayudaría también a explicar la marcada reducción de O₃ en las mediterráneas peninsulares en 2020 (Figura 10), y 2021 (aún no se han publicado los mapas para 2021 por parte de la Agencia Europea de Medio Ambiente).

También hay que considerar que una posible meteorología favorable haya podido contribuir a reducir los niveles de O₃, sin embargo, como muestra la Figura 11, en 2000-2019, con años probablemente con meteorología similar, estos niveles tan bajos no se alcanzaron nunca.

En cualquier caso, los resultados indican que con la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo de 2021 (no tan drásticas como en 2020) se redujeron muy marcadamente los niveles de O₃ respecto a 2015-2019. Futuros estudios de modelización identificarán los sectores responsables.

O₃, 92.3 percentile 8hDM



www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-8-2021-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2020-using-validated-and-up-to-date-data

Figura 10. Mapas de cumplimiento del valor objetivo de protección a la salud de la Agencia Europea de Medio Ambiente para 2017-2020.

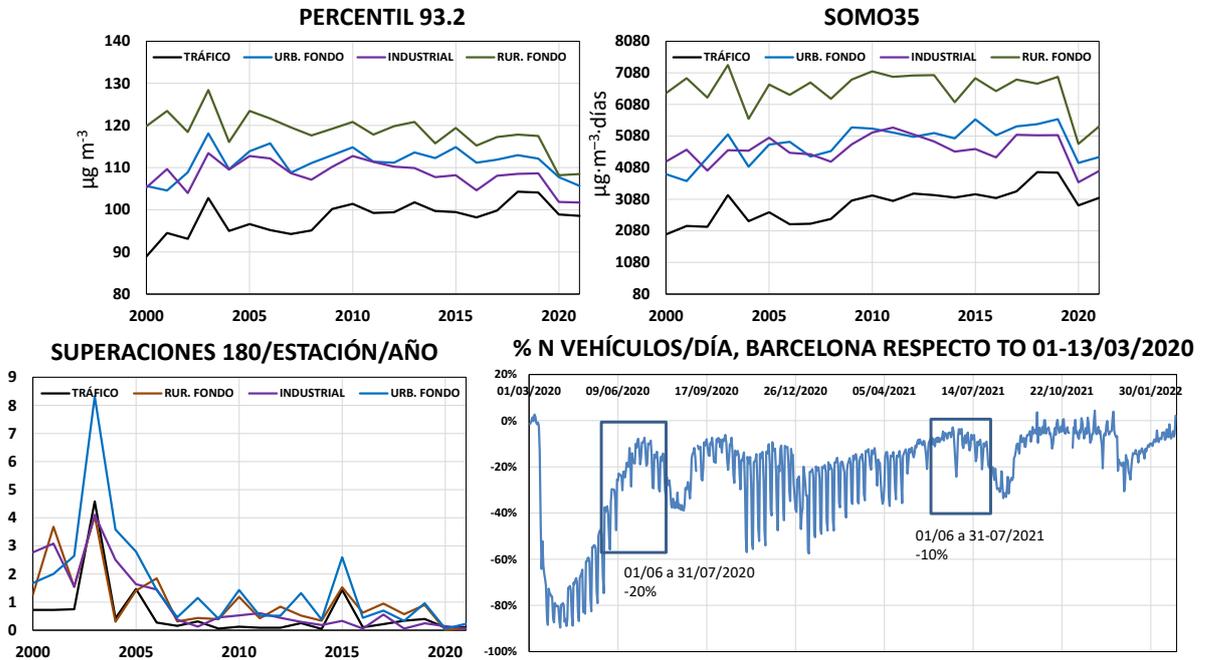


Figura 11. Tendencias de los niveles medios de del percentil 92.3 de los valores MD8h, SOMO35 y superaciones diarias del umbral de información de O₃, para las estaciones de fondo rural, fondo urbano, tráfico e industriales de España para el periodo 2000-2021; y % de reducción de vehículos circulantes en la ciudad de Barcelona respecto a la media 01-13/03/2020.

5. CONCLUSIONES

Este estudio proporciona una evaluación actualizada de la distribución espacial y de las tendencias en España para 8 métricas de ozono troposférico (O₃) relevantes para la exposición humana y de los ecosistemas y para la implementación de políticas de O₃, cubriendo un amplio rango de la distribución de las concentraciones de O₃, junto con los precursores de O₃ relevantes, utilizando observaciones a nivel superficial, imágenes de satélite y datos de inventarios de emisiones.

Los niveles moderados de O₃ se evalúan mediante promedios anuales y estacionales de concentración de O₃ (O3YR y O3AS), los niveles medios y altos de O₃ asociados a la exposición humana, mediante SOMO35 y EU60, la exposición de los ecosistemas, mediante AOT40 (para cultivos y bosques, AOT40veg y AOT40for) y, por último, los niveles pico de O₃, mediante las métricas 4MDA8 e IT90. Los principales precursores de O₃ se evaluaron mediante las concentraciones estacionales de NO y NO₂ en superficie, mediciones de NO₂ de fondo (de columna troposférica) por satélite (OMI-NO2) y también datos anuales de inventarios de emisión nacionales de NO_x, COVs, CO y CH₄.

El análisis principal se basa en las mediciones de O₃ de las 364 estaciones de control de la calidad del aire con monitor de O₃ disponibles en España. A diferencia de muchos estudios anteriores sobre el O₃ que sólo utilizaban estaciones de fondo (rurales y/o sub/urbanas) para evitar los posibles efectos de las emisiones locales, aquí consideramos todos los tipos de estaciones disponibles según el tipo de zona (rural, sub/urbana) y el entorno (tráfico, industrial y de fondo), incrementando el número de estaciones disponibles. Este enfoque aporta nueva información útil que de otro modo no se consideraría, y también incluye estaciones que representan una fracción mayor de la población a la exposición al O₃. A continuación, se resumen los resultados más importantes de este estudio.

5.1. Variación espacial actual (2015-2019) de las métricas de O₃ y clasificación de las cuencas atmosféricas para políticas de O₃

- Los resultados muestran que la variación espacial actual de las métricas de O₃ que se centran en los niveles moderados y altos de O₃, siguen un claro gradiente climático creciente de la costa Cantábrica a la Mediterránea. A medida que las métricas se focalizan en los valores más altos de la distribución de O₃, este gradiente tiende a atenuarse en favor de las regiones con *hotspots* que tienen una formación de O₃ local/regional relevante.
- Los valores más altos de O3YR y O3AS se registran especialmente en las estaciones rurales de fondo/regionales alrededor de Madrid además de en zonas cercanas al Mediterráneo y también en estaciones no rurales de Andalucía. Los valores máximos se observan en estaciones situadas en altura.
- En el caso de SOMO35, el 45% de las estaciones españolas superan el nivel crítico y están situadas principalmente en las regiones del centro y sur españolas y zonas sur del Mediterráneo. En este sentido, el 39% de las estaciones urbanas y suburbanas (representativas de zonas pobladas) superan el nivel crítico, y la mayoría de ellas se sitúan en Madrid y alrededores. La evaluación de EU60 muestra que el Objetivo Europeo a Largo Plazo se supera sistemáticamente en España (89% de las estaciones), y el equivalente del Valor Objetivo, en más del 20% de las estaciones, sobre todo en estaciones situadas en/alrededor de Madrid, y en menor medida,

Extremadura, Andalucía, norte de Barcelona y C. Valenciana. Los *hotspots* de EU60 se localizan principalmente a sotavento de los grandes penachos urbanos, en estaciones regionales de fondo. Además, se encontraron estaciones urbanas con niveles muy altos de EU60 sólo en el interior del Valle del Guadalquivir (Andalucía) y en/alrededor de Madrid.

- El Valor Objetivo y el Objetivo a Largo Plazo de protección de cultivos (AOT40veg) se superan respectivamente en el 50% y el 93% de las estaciones rurales y suburbanas de fondo, y los valores más altos se registran sobre todo en Andalucía, seguido de Cataluña, C. Valenciana y Madrid. El objetivo para la protección de los bosques (AOT40for) sigue un patrón espacial similar y se supera sistemáticamente (95% de las estaciones) en todo el país.

- Los niveles más altos de las métricas centradas en valores pico de O₃ (4MDA8 e IT90) se registran en los *hotspots* de Madrid (incluso en estaciones urbanas), norte de Barcelona, y localmente en unas pocas estaciones de la zona industrial de Puertollano, señalando la relevancia de las contribuciones locales a los episodios extremos de O₃ en esta zona.

- Con estos resultados junto con los antecedentes sobre la fenomenología de los episodios de O₃ de estudios anteriores, se propone una clasificación en regiones tipo a partir de la distribución espacial de O₃ en España en vista a la necesidad de implementación de medidas políticas para su reducción. Esta clasificación separa las cuencas aéreas atmosféricas en 4 tipos (R1 a R4) según sus patrones de contaminación por O₃. De esta manera, R1 comprende las regiones del norte y noroeste que reciben principalmente contribuciones externas de O₃ procedentes del transporte transfronterizo, así como contribuciones diluidas de otras cuencas españolas, además de contribuciones locales reducidas. R2 incluye algunas zonas del noreste, y del interior, donde además de las contribuciones señaladas para R1, reciben mayores contribuciones de las cuencas vecinas con *hotspots* de O₃. Las áreas R3 comprenden los *hotspots* de O₃, es decir, las cuencas aéreas de Madrid, el norte de Barcelona, el Valle del Guadalquivir y el interior de la C. Valenciana. Por último, R4 comprende la cuenca atmosférica cerrada de Puertollano, con emisiones locales muy elevadas que provocan episodios de O₃ agudos.

5.2. Tendencias de O₃ 2008-2019

- La mayoría de las estaciones de este estudio no registran tendencias estadísticamente significativas independientemente de la métrica de O₃ considerada. Sin embargo, se han detectado varias tendencias en múltiples zonas, sobre todo en las regiones R3. A medida que se consideran métricas de O₃ que se focalizan en las partes más altas de la distribución de O₃ (desde O3YR-O3AS hasta 4MDA8-IT90), el número de tendencias detectadas tiende a disminuir y, además, la proporción de tendencias decrecientes aumenta con respecto a las crecientes; lo cual produce un estrechamiento de la distribución de concentraciones de O₃.

- Los resultados evidencian tendencias de O₃ diferenciadas para las principales regiones R3, siendo la cuenca de Madrid (mayor ciudad española) la zona que registra la mayor parte de las tendencias crecientes de O₃ para todas las métricas y en muchos casos con las mayores tasas de incremento. Por el contrario, en la zona del norte de Barcelona, situada a sotavento de la ciudad (segunda en importancia a nivel nacional) los niveles de O₃ no registran en general tendencias, aparte del leve aumento en la ciudad de las métricas de O₃ en las concentraciones moderadas de O₃ (O3YR, O3AS), probablemente debido a la reducción de titración debido a los fuertes descensos de NO. La C. Valenciana (Valencia es la tercera ciudad más grande) registró un patrón

de variación mixto, en el que O3YR y O3AS aumentaron en general, SOMO35 y EU60 aumentaron en pocas estaciones, sobre todo en el interior, y 4MDA8 disminuyó en el interior y aumentó en las ciudades. Por el contrario, Sevilla (cuarta ciudad española) fue la única ciudad del país que registró tendencias decrecientes generalizadas en todas las métricas de O₃ a lo largo de 2008-2019.

- Estas tendencias diferenciadas de O₃ en las regiones R3 se atribuyen a las diferencias en los descensos de NOx en entornos generalmente con regímenes COV-limitados típicos de las zonas urbanas, (donde disminuciones de NOx, pueden conllevar aumentos de O₃). Los descensos de los niveles de OMI-NO2 fueron pronunciados en Madrid, donde las contribuciones del tráfico rodado a las emisiones de NOx son significativamente más relevantes que en Barcelona y Valencia, donde el transporte marítimo, la generación de energía y las emisiones industriales tienen una mayor contribución. Según los inventarios, el descenso de las emisiones del tráfico rodado fue mucho más intenso que el de los demás sectores, y también los descensos de NOx fueron mayores en Madrid, lo cual podría en parte explicar el mayor aumento de O₃ en esta zona. Las tendencias decrecientes de O₃ en Sevilla son probablemente el resultado de una tendencia decreciente de NOx en un régimen de formación de O₃ NOx-limitado (circunstancia única en España en una ciudad grande), causado por las constantes contribuciones de COVs del área petroquímica de Huelva, situada a barlovento. Además, las diferencias en las emisiones de VOCs, NOx, CO y CH₄ de la agricultura y la gestión de residuos (difíciles de contabilizar) entre estas regiones podrían haber contribuido a impulsar tendencias de O₃ diferentes.

- De acuerdo con los resultados anteriores, resulta evidente que deberían llevarse a cabo estudios de modelización especialmente en las regiones R3-R4 (pero también en R1 y R2), para identificar medidas políticas eficaces para reducir los niveles de O₃. El marco de modelización debería ser capaz de reproducir la formación regional/local de O₃ utilizando una modelización de alta resolución e inventarios de emisiones, y tener en cuenta las contribuciones regionales, transfronterizas, hemisféricas y estratosféricas del O₃.

5.3. Tendencias de O₃ 2020-2021 comparadas con 2008-2019

- Aunque en verano de 2020 se habían desactivado los confinamientos a la población asociados a CVOVID19, el tráfico urbano todavía era del orden de un -20 a -25% más bajo de lo habitual. En ese periodo los niveles de O₃ relativamente bajos de forma generalizada en ciudades y también zonas rurales receptoras (a sotavento de los centros urbanos) probablemente debido a la reducción de las emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo (sobre todo de cruceros y ferris). De hecho, en 2020, en la costa mediterránea española, aunque se siguió superando el VG de la OMS, fue la primera vez desde que se mide O₃, que no se superó el VO de la Directiva, lo que da una indicación de la factibilidad de reducción de los niveles de O₃ para cumplir con los valores legislados.

- En 2021, la situación del O₃ continuó con una marcada mejora respecto a 2015-2019, de manera que la media del percentil 93.2 de los valores MD8h para las estaciones de fondo urbano alcanzó 111-112, 98 y 96 µg m⁻³ en 2017-2019, 2020 y 2021, en el fondo rural estos mismos niveles fueron 117-118, 98 y 98 µg m⁻³ para el mismo periodo y años. Reducciones igualmente, o incluso más, marcadas se registraron para SOMO35 y las superaciones del umbral de información. La reducción de tráfico urbano en junio-julio 2021 en Barcelona (a modo de ejemplo de ciudades españolas) se mantuvo aún sobre -10% respecto a lo habitual. Esta bajada

constante tanto en 2020 y 2021 puede indicar que no se debe solo a la reducción del tráfico rodado (diferente entre 2020 y 2021) sino que otras reducciones de emisiones de precursores reducidas igualmente en 2021 que en 2020 podrían contribuir a esta reducción marcada de O₃. Dado que las emisiones industriales y de generación eléctrica no se vieron tan marcadamente reducidas, podrían deberse a la reducción de emisiones de precursores (como NO_x) del tráfico aéreo y marítimo (especialmente de cruceros, que se redujeron drásticamente en ambos años). Ello ayudaría también a explicar la marcada reducción de O₃ en las mediterráneas peninsulares en 2020 y 2021. También hay que considerar que una posible meteorología favorable haya podido contribuir a reducir los niveles de O₃, sin embargo, en 2000-2019, con años probablemente con meteorología similar, estos niveles tan bajos no se alcanzaron nunca.

- Los resultados indican que con la reducción de emisiones de precursores del tráfico rodado, aéreo y marítimo de 2021 (no tan drásticas como en 2020) se redujeron muy marcadamente los niveles de O₃ respecto a 2015-2019. Futuros estudios de modelización identificarán los sectores responsables.

5.4. Mediciones en superficie de O₃ troposférico

- La clasificación de las estaciones que se utiliza normalmente para los contaminantes primarios puede no ser apropiada para la evaluación de O₃, ya que, por ejemplo, en las estaciones de tráfico urbano a sotavento de los penachos de contaminación urbana de Madrid se registran concentraciones de O₃ muy elevadas, no por el entorno de tráfico, sino por el O₃ del “final de cola del penacho” o *end-of-the-tail-of-the-plume*, (Millán et al. 2000).

- Varias estaciones clasificadas como de fondo regional (algunas pertenecientes a la red EMEP) que registran tendencias no son necesariamente representativas de los niveles de fondo regional, porque las tendencias en estos casos están causadas por las de las masas de aire contaminado transportadas regionalmente a la cuenca atmosférica hacia estas estaciones.

- En Barcelona, un mayor número de tendencias decrecientes y las mayores intensidades de disminución del NO₂ a nivel superficial en comparación con Madrid, pero el comportamiento opuesto en la variación de OMI-NO₂, indican que estas estaciones están muy influenciadas por el tráfico local y probablemente no son las más apropiadas para monitorizar el NO₂ relevante para el O₃.

- Algunas estaciones en España, deberían actualizar su clasificación ya que las fuentes de emisión cercanas que las definían, han cambiado o desaparecido, como por ejemplo algunas estaciones del noreste como Morella, Coratxar o La Cerollera, que registran concentraciones de O₃ muy elevadas, y están clasificadas como rurales industriales debido a una importante central térmica cercana (Andorra) que ya no está en operación.

Este trabajo representa un paso hacia la mejor comprensión de la relación entre las métricas de O₃ para la protección de la salud humana y vegetación y los cambios en la distribución de las concentraciones de O₃ en España, útil para identificar métodos efectivos para reducir los impactos nocivos del O₃ y para evaluar la efectividad de las medidas de mitigación implementadas.

6. REFERENCIAS

Abdi, A. M., Boke-Olén, N., Jin, H., Eklundh, L., Tagesson, T., Lehsten, V., & Ardö, J.: First assessment of the plant phenology index (PPI) for estimating gross primary productivity in African semi-arid ecosystems. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 78, 249-260., 2019.

AEMET: Mapas climáticos de España (1981-2010) Y ETo (1996-2016). Ministerio para la transición Ecológica y el Reto Demográfico. Agencia estatal de Meteorología (State Meteorological Agency) <https://doi.org/10.31978/014-18-004-2>, 2018.

Batista e Silva F., Dijkstra L., Poelman H.: The JRC-GEOSTAT 2018 population grid. JRC Technical Report. Forthcoming, 2021.

Byers, L., Friedrich, J., Hennig, R., et al. A Global Database of Power Plants. Washington, DC: World Resources Institute. <https://www.wri.org/research/global-database-power-plants>. Último acceso: 5 Abril 2022., 2021.

Carslaw, D. C. and Ropkins, K.: Openair – an R package for air quality data analysis, *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.

Castellanos, P., Boersma, K. Reductions in nitrogen oxides over Europe driven by environmental policy and economic recession. *Sci Rep* 2, 265, 2012. <https://doi.org/10.1038/srep00265>, 2012.

Cerrato-Alvarez, M., Núñez-Corchero, M., Miró-Rodríguez, C. et al. Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain. *Air Qual Atmos Health* 13, 97–108, <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00774-w>, 2020.

Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordonez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.M. : Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4311–4326, 2007.

Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Bessagnet, B., D'Angiola, A., D'Isidoro, M., Gauss, M., Meleux, F., Memmesheimer, M., Mieville, A., Rouil, L., Russo, F., Solberg, S., Stordal, F., and Tampieri, F.: Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11657–11678, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11657-2011>, 2011.

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/MSCE/MSCE-W Trend Report (01/2016), 2016.

Cuevas, C., Notario, A., Adame, J. et al.: Evolution of NO₂ levels in Spain from 1996 to 2012. *Sci Rep* 4, 5887. <https://doi.org/10.1038/srep05887>, 2014

Diéguez J.J., Millán M., Padilla L., Palau J.L.: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, INF FIN/O3/2009, 372 pp., 2009.

Diéguez J.J., Calatayud V., Mantilla E.: Informe Final, Memoria Técnica Proyecto CONOZE, CONTaminación por OZono en España, CEAM Report for the Ministry of Agriculture, Food and Environment, Fundación Biodiversidad, 137 pp., 2014.

EC. Directive 2008/50/EC, Of The European Parliament And Of The Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>, último acceso: 5 Abril 2022, 2008

EEA: Assessment of ground-level ozone in EEA member countries, with a focus on long-term trends. EEA Technical Report No 07/2009, (ISSN 1725-2237), 2009.

EEA: European Union Emission Inventory Report 1990-2017 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). EEA Report No 08/2019, Copenhagen, p. 148pp, 1977-8449, 2019.

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.

EEA 2021: Status report of air quality in Europe for year 2020. Eionet Report – ETC/ATNI 2021/8, 2021a

EEA: National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-convention-on-long-range-transboundary-air-pollution-lrtap-convention-15>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021b.

EEA: EEA greenhouse gases - data viewer. Data viewer on greenhouse gas emissions and removals, sent by countries to UNFCCC and the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism (EU Member States). <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>, último acceso: 5 Abril 2022, 2021c.

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.

ESA: Satellites detect large methane emissions from Madrid landfills. ESA Applications. Observing the Earth. https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Satellites_detect_large_methane_emissions_from_Madrid_landfills., Último acceso: 5 Abril 2022, 2021

Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; J. del Valle; E. Mantilla. Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmospheric Environment*. 99, pp. 322 - 332. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.061>, 2014.

Escudero M.; A. Lozano; J. Hierro; O. Tapia; J. del Valle; A. Alastuey; T. Moreno; J. Anzano; X. Querol.: Assessment of the variability of atmospheric pollution in National Parks of mainland

Spain. Atmospheric Environment. 132, pp. 332 - 344. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.006>, 2016.

Escudero, M., Segers, A., Kranenburg, R., Querol, X., Alastuey, A., Borge, R., de la Paz, D., Gangoiti, G., and Schaap, M.: Analysis of summer O₃ in the Madrid air basin with the LOTOS-EUROS chemical transport model, Atmos. Chem. Phys., 19, 14211–14232, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14211-2019>, 2019.

EUROSTAT: Land cover and land use, landscape (LUCAS). Eurostat, the statistical office of the European Union. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Land_cover_statistics#Land_cover_in_the_EU_Member_States, último acceso: 5 Abril 2022, 2018.

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.

Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J. K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I. S. A., Laj, P., Maione, M., Monks, P. S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryneck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R. et al.: Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions, Atmos. Environ., 43, 5193–5267, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>, 2009.

Gangoiti G., Millán M.M., Salvador R., Mantilla E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, Atmospheric Environment, 35, 6267-6276, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X), 2001.

Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., & Millán, M.M.: Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe, Atmospheric Environment 36, 8, 1349-1361. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00536-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00536-2), 2002

Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J.A., Millán, M.M.: Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. Atmos. Chem. Phys. 6, 1469–1484, 2006

GBD: Global Burden of Disease Study 2016 Cause-Specific Mortality 1980–2016, Seattle, United States: Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME), 2016

Guevara, M., Pay, M.T., Martínez, F., Soret, A., Denier van der Gon, H., Baldasano, J.M.: Inter-comparison between HERMESv2.0 and TNO-MACC-II emission data using the CALIOPE air quality system (Spain), Atmospheric environment, 98: 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.067>, 2014.

In 't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez, A.M., Escudero, M., Mantilla, E., Gangoiti, G., Pérez, C., Olid, M., Moreta, J.R., Hernández, J.L., Santamaría, J.

Millán, M., Querol, X.: Understanding the local and remote source contributions to ambient O₃ during a pollution episode using a combination of experimental approaches in the Guadalquivir valley, Southern Spain. *Science of The Total Environment*. 777. 144579. 10.1016/j.scitotenv.2020.144579., 2021

INE. Statistics about Territories. Instituto Nacional de Estadística (National Statistics Institute) <https://www.ine.es/dynInfo/Infografia/Territoriales/en/index.html>. Último acceso: 5 Abril 2022, 2022

IPCC: AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel of Climate Change, United Nations, Full Report. 3946 pp, https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2021.

Jacob, D., Winner, D.: Effect of climate change on air quality, *Atmospheric Environment* 43(1): 51-63, 2009.

Krotkov, N. and Veefkind, P.: OMI/Aura Nitrogen Dioxide (NO₂) Total and Tropospheric Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center (GES DISC), <https://doi.org/10.5067/Aura/OMI/DATA2017>, 2016.

Lamsal, L. N., Krotkov, N. A., Vasilkov, A., Marchenko, S., Qin, W., Yang, E.-S., Fasnacht, Z., Joiner, J., Choi, S., Haffner, D., Swartz, W. H., Fisher, B., and Bucsela, E.: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Aura nitrogen dioxide standard product version 4.0 with improved surface and cloud treatments, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 455–479, <https://doi.org/10.5194/amt-14-455-2021>, 2021.

Logan, J. A.: Tropospheric ozone – seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 10463– 10482, 1985.

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., Carnerero, C., Escudero, M., Baldasano, J. M., Alastuey, A., and 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, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7445–7465, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7445-2019>, 2019

Massagué, J., Contreras, A., Campos, A., Alastuey, A., Querol, X.: 2005–2018 trends in ozone peak concentrations and spatial contributions in the Guadalquivir Valley, Southern Spain. *Atmospheric Environment* 254, 22, 118385. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118385>, 2021.

McLinden, C. A., Olsen, S. C., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J., and Sundet, J.: Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 14653–14665, <https://doi.org/10.1029/2000jd900124>, 2000.

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.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518, 206–224, 2014.

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.

Millán, M. M.: Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe, *J. Hydrol.*, 518B, 206–224, 2014.

Mills, G., Pleijel, H., Malley, C., Sinha, B., Cooper, O. R., Schultz, M. G., Neufeld, H. S., Simpson, D., Sharps, K., Feng, Z., Gerosa, G., Harmens, H., Kobayashi, K., Saxena, P., Paoletti, E., Sinha, V., Xu, X., Helmig, D., Lewis, A.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Science of the Anthropocene*, 6, 47, <https://doi.org/10.1525/elementa.302>, 2018

MITERD: ESTADÍSTICA DE CALIDAD DEL AIRE - (Ficha 23041 del IOE) Informe Metodológico Estandarizado. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/ims_7104_ca_v1_tcm30-502328.pdf, último acceso 5 Abril 2022., 2019

MITMA: Áreas Urbanas en España, 2019. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agencia Urbana, DG de Vivienda y Suelo. NIPO: 796-20-112-X. <https://www.mitma.gob.es/portal-del-suelo-y-politicas-urbanas/atlas-estadistico-de-las-areas-urbanas>, último acceso: 5 Abril 2022 2020

Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973, 2015.

Monteiro, A., Strunk, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Miranda, A. I., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., Souto, J., Casares, J., Friese, E., & Elbern, H. Investigating a high ozone episode in

a rural mountain site. *Environmental Pollution*, 162, 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.008>, 2012

Nunes, R. A. O., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Calderay-Cayetano, F., Durán-Grados, V., Moreno-Gutiérrez, J., Jalkanen, J.-P., Hannuniemi, H., and Sousa, S. I. V.: Shipping emissions in the Iberian Peninsula and the impacts on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9473–9489, <https://doi.org/10.5194/acp-20-9473-2020>, 2020

Olson, J. R., Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Avery, M. A., Barrick, J. D. W., Sachse, G. W., Vay, S. A., Sandholm, S. T., Tan, D., Brune, W. H., Faloon, I. C., Heikes, B. G., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Blake, D. R.: Seasonal differences in the photochemistry of the South Pacific: A comparison of observations and model results from PEM-Tropics A and B, *Journal of Geophysical Research*, 106, 32749–32766, 2001.

OMI Team: Ozone Monitoring Instrument (OMI) Data User's Guide, https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/OMI/3.3_ScienceDataProductDocumentation/3.3.2_ProductRequirements_Designs/README.OMI_DUG.pdf, último acceso: 5 Abril 2022, 2012.

Paoletti, E. and Manning, W.J.: Toward a biologically significant and usable standard for ozone that will also protect plants. *Environ. Pollut.* 150, 85-95, 2007.

Paoletti, E., De Marco, A., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., and Manning, W. J.: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environ. Pollut.*, 192, 295–299, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.040>, 2014.

Plaza, J., Pujadas, M., and Artíñano, B. Formation and Transport of the Madrid Ozone Plume, *JAPCA J. Air Waste Ma.*, 47, 766–774, 1997.

Puertos del Estado: Annual Statistical Report of the state-owned port System. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. <https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/RestoEstad%C3%ADsticas/anuarioestadisticos/Paginas/2020.aspx>. Último acceso: 5 Abril 2022., 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., Orío A., Pallares M., Reina F., Dieguez J. J., Mantilla E., Escudero M., Alonso L., Gangoiti G., Millán M.: On the origin of the highest ozone episodes in Spain, *Science of the Total Environment*, 572, 379-389, 2016.

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.; Diéguez, J.J.; Escudero, M.; Monfort, E.; PérezGarcía-Pando, C.; et al. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Sci. Total Environ.* 2021, 779,146380

R Core Team: R: A Language and environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>, último acceso: 5 abril 2022., 2021

REE. The Spanish Electricity System Report. Red Eléctrica de España. Publications. <https://www.ree.es/en/datos/publications/annual-system-report>, Último acceso: 5 Abril 2022., 2021

Reche C.; T. Moreno; F. Amato; M. Pandolfi; J. Pérez; D. de la Paz; E. Diaz; F.J. Gómez-Moreno; M. Pujadas; B. Artíñano; F. Reina; A. Orió; M. Pallarés; M. Escudero; O. Tapia; E. Crespo; R. Vargas; A. Alastuey; X. Querol.: Spatio-temporal patterns of high summer ozone events in the Madrid Basin, Central Spain. *Atmospheric Environment.* 185, pp. 207 - 220. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018302991>, 2018

Saavedra, S. Rodríguez, A., Taboada, J. J., Souto, J. A., Souto, J. A., Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Science of the Total Environment*, 97-110, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.014>, 2012

Saiz-Lopez, A. Adame, J.A., Notario, A., Poblete, J., Bolívar, J.P., Albaladejo, J., Year-Round Observations of NO, NO₂, O₃, SO₂, 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

Saiz-Lopez, A. et al. : Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. *Sci. Rep.* 7, 45956; doi: 10.1038/srep45956, 2017

Schultz, M.G., Schroeder, S., Lyapina, O., Cooper, O.S., et al.: Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elem Sci Anth* 5: 58, 26, 2017.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13161–13179, <https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011>, 2011.

Sen, P. K.: Estimates of regression coefficient based on Kendall's tau, *Journal of the American Statistical Association* 63(324), 1968.

Sicard, P., De Marco, A., Troussier, F., Renou, C., Vas, N., Paoletti, E.: Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, *Atmospheric Environment*, 79, 705-715, 2013.

Sicard P, Serra R, Rossello P: Spatio-temporal trends of sur-face ozone concentrations and metrics in France. *Environ Res* 2016,149:122–144. DOI: [10.1016/j.envres.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.014), 2016.

Sicard P, Paoletti E, Agathokleous E, Araminien_e V, Proietti C,et al.:Ozone weekend effect in cities: deep insights for urbanair pollution control. *Environ Res*,191:110193, 2020.

Sicard. Ground-level ozone over time: An observation-based global overview. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 19, 2021, 100226, ISSN 2468-5844, <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.100226>, 2021.

Sillman, S., and He, D.: Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators,*J. Geophys.Res.*,107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123, 2002

Sillman, S., Vautard, R., Menut, L., and Kley, D.: O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 8563, doi:[10.1029/2002JD001561](https://doi.org/10.1029/2002JD001561), 2003.

Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J., Frank, N.: Ozone Trends Across the United States over a Period of Decreasing NO_x and VOC Emissions. *Environ. Sci. Technol* 49: 186–195. DOI: <https://doi.org/10.1021/es504514z>, 2015

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

Solberg, S., Bergström, R., Langner, J., Laurila, T., Lindskog, A.: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the1990s. *Atmos. Environ.* 39, 179–192, 2005

Soret, A., Guevara, M., Baldasano, J.M.: The potential impacts of electric vehicles on air quality in the urban areas of Barcelona and Madrid (Spain), *Atmospheric Environment*, 99: 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.048>, 2014

Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M. et al.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D08301, <https://doi.org/10.1029/2005jd006338>, 2006.

Tapia O., Escudero, M., Lozano, A., Anzano, J., Mantilla, E.: New classification scheme for ozone monitoring stations based on frequency distribution of hourly data. *Science of The Total Environment*. 544, pp. 1 - 9. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.081>, 2016.

Theil, H.: A rank invariant method of linear and polynomial regression analysis, i, ii, iii, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Wetenschappen, Series A - Mathematical Sciences* 53, 386-392, 521-525, 1397-1412, 1950.

Tu, Q., Hase, F., Schneider, M., García, O., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Frey, M., Khosrawi, F., Lorente, A., Alberti, C., Bustos, J. J., Butz, A., Carreño, V., Cuevas, E., Curcoll, R., Diekmann, C. J., Dubravica, D., Ertl, B., Estruch, C., León-Luis, S. F., Marrero, C., Morgui, J.-A., Ramos, R., Scharun, C., Schneider, C., Sepúlveda, E., Toledano, C., and Torres, C.: Quantification of CH₄ emissions from waste disposal sites near the city of Madrid using ground- and space-based observations of COCCON, TROPOMI and IASI, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 295–317, <https://doi.org/10.5194/acp-22-295-2022>, 2022.

UNECE, United Nations Economic Commission for Europe. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Mapping Critical Levels for Vegetation. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Bangor, UK, 2010.

Van Dingenen, R., Crippa, M., Maenhout, G., Guizzardi, D., Dentener, F.: Global trends of methane emissions and their impacts on ozone concentrations, EUR 29394 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-96550-0, doi:10.2760/820175, 2018.

Van Geffen, J., Eskes, H.J., Boersma, K.F., Maasackers, J.D., Veeffkind, J.P.: TROPOMI ATBD of the total and tropospheric NO₂ data products. Royal Netherlands Meteorological Institute, #S5P-KNMI-L2-0005-RP, Issue 1.4.0, 6 February 2019, 2019.

Veeffkind, 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.

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.

Wolff, G.T, Kahlbaum, D.F., Heuss, J.M.: The vanishing ozone weekday/weekend effect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63:3, 292-299, DOI: [10.1080/10962247.2012.749312](https://doi.org/10.1080/10962247.2012.749312), 2013.

Yan Y, Lin J, Pozzer A, Kong S, Lelieveld J: Trend reversal from high-to-low and from rural-to-urban ozone concentrations over Europe. *Atmos Environ*. 213:25–36, 2019.

Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., et al.: Preindustrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063 – 2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013.

Wang, P., Chen, Y., Jianlin, Hu., Hongliang, Z, Ying, Q.: Attribution of Tropospheric Ozone to NO_x and VOC Emissions: Considering Ozone Formation in the Transition Regime. *Environmental Science & Technology* 2019 53 (3), 1404-1412 DOI: 10.1021/acs.est.8b05981, 2019

WHO: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477>, último acceso: 5 Abril 2022, 2006.

WHO Regional Office for Europe: Review of evidence on health aspects of air pollution—REVIHAAP project: technical report, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 302 pp., http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1, último acceso: 5 Abril 2022, 2013a.

WHO Regional Office for Europe: Health Risks of Air Pollution in Europe—HRAPIE Project: Recommendations for Concentration-Response Functions for Cost-Benefit Analysis of Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Copenhagen, 65 pp., available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/234026/e96933.pdf?ua=1 (último acceso: 5 Abril 2022), 2013b.

WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>, último acceso: 5 Abril 2022.

7. MATERIAL SUPLEMENTARIO

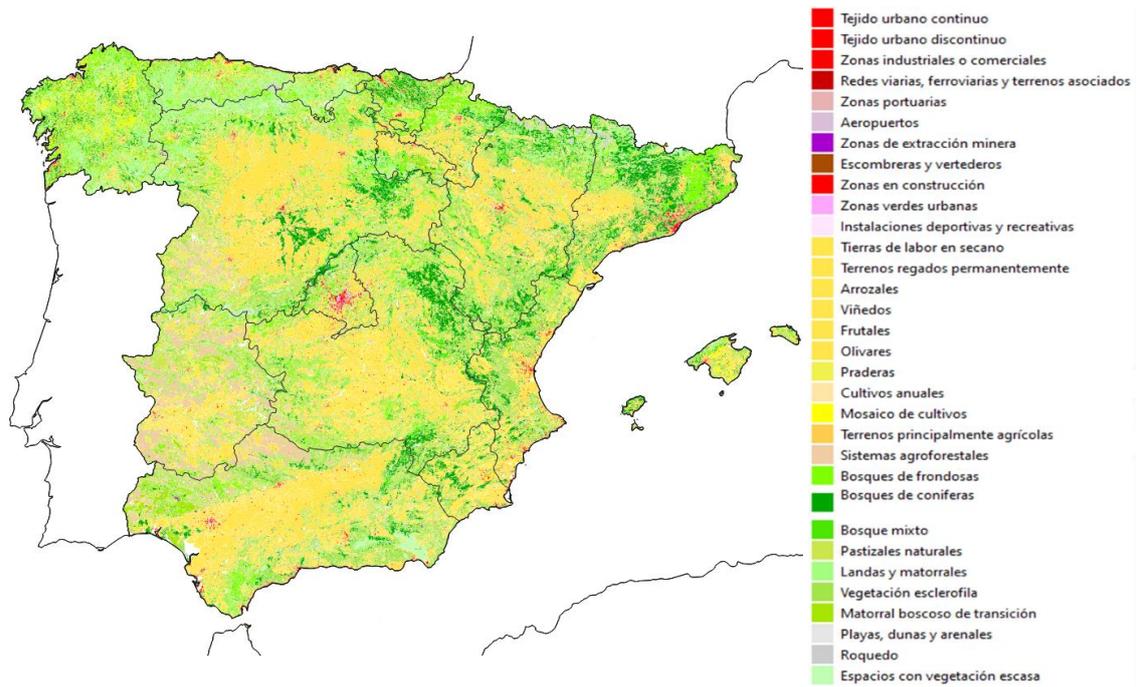


Figure. S1. Usos y cobertura de suelo (EUROSTAT, 2018)

Tabla S1. Principales características de las estaciones seleccionados. En la columna denominada "regiones", utilizamos las siguientes siglas para cada una de las comunidades autónomas españolas AND: Andalucía, ARAG: Aragón, AST: Asturias, BAL: Islas Baleares, C.VAL: Comunidad Valenciana, CANT: Cantabria. CAT: Cataluña, CLM: Castilla-La Mancha, CyL: Castilla y León, EXT: Extremadura, GAL: Galicia, MAD: Madrid, MUR: Murcia, NAV: Navarra, P.VAS: País Vasco, RIO: La Rioja. Las últimas cuatro columnas muestran el número de años válidos (disponibilidad $\geq 75\%$) para O_3 , NO, NO_2 . Cuando el número de años es ≥ 10 , se han utilizado los datos de esa estación y contaminante en particular para evaluar las tendencias (2008-2019) y las medias actuales (2015-2019). Cuando el número de años es < 10 , los datos de esa estación y contaminante en particular se han utilizado sólo para evaluar los promedios actuales.

NOMBRE DE ESTACIÓN	Cód. Europeo	Comunid. Autón.	Provincia	Tipo	Longitud (°)	Latitud (°)	Altitud (m s.n.m.)	núm. años O ₃	núm. años NO	núm. años NO ₂
BÉDAR	ES1996A	AND	ALMERÍA	SB	-1.9854	37.19342	380	9	9	9
EL BOTICARIO	ES1786A	AND	ALMERÍA	SB	-2.3905	36.86495	55	12	12	12
EL EJIDO	ES1549A	AND	ALMERÍA	UB	-2.81097	36.76972	97	12	12	12
FERNÁN PÉREZ	ES2026A	AND	ALMERÍA	RI	-2.04672	36.8951	239	7	7	7
MEDITERRÁNEO	ES1393A	AND	ALMERÍA	UT	-2.44672	36.84133	51	12	11	11
MOJÁCAR	ES2040A	AND	ALMERÍA	RB	-1.8422	37.1388	76	6	6	6
RODALQUILAR	ES0624A	AND	ALMERÍA	SI	-2.03819	36.84745	50	10	9	9
ALGECIRAS EPS	ES1664A	AND	CÁDIZ	UI	-5.45343	36.13623	24	9	10	10
ARCOS	ES1821A	AND	CÁDIZ	SI	-5.74372	36.73975	216	10	7	7
AVDA. MARCONI	ES1479A	AND	CÁDIZ	UT	-6.26857	36.50602	4	12	11	11
CAMPAMENTO	ES0556A	AND	CÁDIZ	SI	-5.37697	36.17943	9	11	10	10
CARTEYA (S9)	ES1169A	AND	CÁDIZ	SI	-5.39138	36.20879	51	11	10	10
CARTUJA	ES1620A	AND	CÁDIZ	SI	-6.11449	36.66086	49	12	10	10
CORTIJILLOS	ES1076A	AND	CÁDIZ	SI	-5.43576	36.19048	26	12	11	11
EZ. ALCORNOCALES	ES1648A	AND	CÁDIZ	RBREM	-5.6635	36.23386	189	12	7	7
GUADARRANQUE	ES0893A	AND	CÁDIZ	UI	-5.41141	36.1821	2	12	9	9
JEREZ-CHAPMÑ	ES1781A	AND	CÁDIZ	UB	-6.11724	36.68855	62	12	12	12
LA LÍNEA	ES1072A	AND	CÁDIZ	UI	-5.34836	36.15937	1	12	12	12
LOS BARRIOS	ES0712A	AND	CÁDIZ	SI	-5.48083	36.17538	45	5	4	4
PRADO REY	ES1822A	AND	CÁDIZ	RI	-5.53162	36.79449	390	11	7	7
RIO SAN PEDRO	ES1516A	AND	CÁDIZ	UB	-6.22517	36.52283	1	12	12	12
SAN FERNANDO	ES1593A	AND	CÁDIZ	SB	-6.20307	36.46059	35	12	12	12
ASOMADILLA	ES1800A	AND	CÓRDOBA	SB	-4.77958	37.90274	152	12	10	10
LEPANTO	ES1799A	AND	CÓRDOBA	UB	-4.76234	37.89261	119	11	11	11
VILLAHARTA	ES1971A	AND	CÓRDOBA	SI	-4.90397	38.13793	571	9	8	8
CIUDAD DEPORTIVA	ES1973A	AND	GRANADA	SB	-3.61925	37.13556	684	8	9	9
MOTRIL	ES1370A	AND	GRANADA	UB	-3.5173	36.74312	50	11	9	9
PALACIO CONGRESOS	ES1924A	AND	GRANADA	UB	-3.6001	37.16568	666	10	10	10
VÍZNAR	ES0007R	AND	GRANADA	RBREM	-3.53417	37.23722	1230	12	11	11
CAMPUS DEL CARMEN	ES1658A	AND	HUELVA	UI	-6.92462	37.27148	48	12	5	5
DOÑANA	ES0017R	AND	HUELVA	RBREM	-6.5528	37.05194	35	12	9	9
EL ARENOSILLO	ES1793A	AND	HUELVA	RB	-6.73408	37.10409	31	12	8	8
LA ORDEN	ES0822A	AND	HUELVA	UI	-6.93807	37.27964	66	12	7	7
LA RÁBIDA	ES0892A	AND	HUELVA	SI	-6.92027	37.19977	8	11	11	11
MAZAGON	ES1792A	AND	HUELVA	SI	-6.80745	37.13379	31	12	9	9
MOGUER	ES1258A	AND	HUELVA	SI	-6.83384	37.28156	52	9	6	6
PUNTA UMBRÍA	ES0823A	AND	HUELVA	UI	-6.96414	37.18568	1	9	9	9
BAILÉN	ES1253A	AND	JAÉN	UI	-3.78392	38.09293	368	9	12	12
LAS FUENTEZUELAS	ES1824A	AND	JAÉN	SB	-3.81032	37.78444	376	12	12	12
RONDA DEL VALLE	ES1656A	AND	JAÉN	UB	-3.78157	37.78255	480	12	12	12
VILLANUEVA DEL ARZOBISPO	ES1718A	AND	JAÉN	UI	-3.01022	38.1744	691	9	3	3
CAMPANILLAS CIFA	ES1897A	AND	MÁLAGA	SI	-4.56095	36.72785	55	10	7	7
CAMPILLOS	ES1898A	AND	MÁLAGA	RB	-4.84483	36.9623	359	11	7	7
CARRANQUE	ES1750A	AND	MÁLAGA	UB	-4.4475	36.71964	36	12	11	11
EL ATABAL	ES1751A	AND	MÁLAGA	SB	-4.46553	36.72956	86	12	12	12
MARBELLA ARCO	ES2030A	AND	MÁLAGA	UT	-4.863	36.511	39	7	6	6
ALCALÁ DE GUADAIRA	ES1640A	AND	SEVILLA	UB	-5.83372	37.34246	68	12	11	11
ALJARAFÉ	ES1630A	AND	SEVILLA	SB	-6.04246	37.34075	50	12	10	10
BERMEJALES	ES1638A	AND	SEVILLA	UB	-5.97963	37.34719	26	12	10	10
CENTRO	ES1644A	AND	SEVILLA	UB	-5.99149	37.38808	19	11	9	9
COBRE LAS CRUCES	ES1860A	AND	SEVILLA	RI	-6.03616	37.55502	1	11	8	8
DOS HERMANAS	ES1653A	AND	SEVILLA	UB	-5.91384	37.28449	49	12	11	11
SAN JERÓNIMO	ES1519A	AND	SEVILLA	SI	-5.98039	37.42986	21	11	8	8
SANTA CLARA	ES1450A	AND	SEVILLA	SB	-5.95165	37.39831	29	12	11	11
SIERRA NORTE	ES1654A	AND	SEVILLA	RBREM	-5.66687	37.99435	573	12	10	10
TORNEO	ES0890A	AND	SEVILLA	UT	-6.0031	37.39452	17	12	12	12
HUESCA	ES1417A	ARAG	HUESCA	UT	-0.40389	42.13611	488	12	11	11
MONZÓN CENTRO	ES2041A	ARAG	HUESCA	UB	0.1911	41.91614	308	6	6	6
TORRELSA	ES1883A	ARAG	HUESCA	RBREM	0.18194	42.45778	1005	12	12	12
CASTELNOU	ES1879A	ARAG	TERUEL	RI	-0.36472	41.22528	201	11	4	4
LA CEROLLERA	ES0813A	ARAG	TERUEL	RI	-0.0575	40.84194	830	12	7	7
MONAGREGA	ES0316A	ARAG	TERUEL	RBREM	-0.29083	40.94667	570	12	12	12
TERUEL	ES1421A	ARAG	TERUEL	UB	-1.10667	40.33639	915	12	11	11
ALAGÓN	ES1418A	ARAG	ZARAGOZA	ST	-1.14333	41.76278	235	12	12	12
BUJARALÓZ	ES1400A	ARAG	ZARAGOZA	RB	-0.15194	41.50556	327	12	12	12
CENTRO	ES1837A	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.88389	41.64833	210	9	3	3
EL PICARRAL	ES1044A	ARAG	ZARAGOZA	ST	-0.87111	41.67028	195	12	9	12
ESCATRÓN	ES1130A	ARAG	ZARAGOZA	UI	-0.32667	41.28833	175	11	5	5
JAIME FERRÁN	ES1090A	ARAG	ZARAGOZA	SI	-0.86417	41.67417	196	8	3	3
LAS FUENTES	ES1836A	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.86194	41.64222	198	9	3	3
RENOVALES	ES1641A	ARAG	ZARAGOZA	UB	-0.89361	41.63528	220	12	9	12
ROGER DE FLOR	ES1047A	ARAG	ZARAGOZA	UT	-0.91611	41.65139	212	11	9	12
ARGENTINA	ES1271A	AST	ASTURIAS	UT	-5.6989	43.5388	19	12	12	12
AVENIDA DE CASTILLA	ES1358A	AST	ASTURIAS	UT	-5.6461	43.5378	19	10	10	10
BLIMEA	ES1433A	AST	ASTURIAS	SB	-5.596	43.2757	262	12	12	12
CANGAS DEL NARCEA	ES1432A	AST	ASTURIAS	SB	-6.5527	43.1788	363	12	12	12
CONSTITUCIÓN	ES1272A	AST	ASTURIAS	UT	-5.6735	43.5299	29	12	12	12
HERMANOS FELGUEROSO	ES1270A	AST	ASTURIAS	UT	-5.6583	43.5352	18	12	12	12
JARDINES DE JUAN XXIII	ES1651A	AST	ASTURIAS	UT	-5.7759	43.2561	205	12	12	12
LA FELGUERA	ES0825A	AST	ASTURIAS	UI	-5.6897	43.3067	206	12	12	12
LLARANÉS	ES0879A	AST	ASTURIAS	SI	-5.8989	43.5503	8	12	12	12
LUGONES INSTITUTO	ES2051A	AST	ASTURIAS	SI	-5.8028	43.4015	170	6	6	6
MERIÑÁN	ES0824A	AST	ASTURIAS	SI	-5.7057	43.3069	218	12	12	12
MONTEVIL	ES1974A	AST	ASTURIAS	UB	-5.6707	43.5166	51	9	9	9
NIEMBRO	ES0008R	AST	ASTURIAS	RBREM	-4.85	43.43917	134	11	11	11
PALACIO DE DEPORTES	ES1269A	AST	ASTURIAS	UT	-5.833	43.3665	180	12	12	12
PLAZA DE LA GUITARRA	ES1424A	AST	ASTURIAS	UT	-5.9275	43.5589	12	12	12	12
PLAZA DE TOROS	ES1268A	AST	ASTURIAS	UT	-5.8664	43.3583	267	12	12	12
PURIFICACIÓN TOMÁS	ES1572A	AST	ASTURIAS	UB	-5.8728	43.3727	276	12	12	12
SALINAS	ES2054A	AST	ASTURIAS	SB	-5.9583	43.5705	8	5	5	5
ALCUDIA I	ES1517A	BAL	I.BALEARES	RB	3.1455	39.8348	15	10	10	10
CAN LLOMPART	ES1518A	BAL	I.BALEARES	RBREM	3.02705	39.83962	25	11	11	11
CAN MISSES	ES1246A	BAL	I.BALEARES	UI	1.4143	38.9138	25	9	10	10
CIUTADELLA DE MENORCA	ES1828A	BAL	I.BALEARES	SB	3.85648	40.00944	30	10	11	11
DALT VILA	ES1247A	BAL	I.BALEARES	UI	1.43537	38.90648	44	10	10	10
FONERS	ES1610A	BAL	I.BALEARES	UT	2.65583	39.57008	23	9	9	8
HOSPITAL JOAN MARCH	ES1827A	BAL	I.BALEARES	RB	2.68665	39.67766	172	11	10	10
MAHÓN	ES0006R	BAL	I.BALEARES	RBREM	4.31639	39.87528	78	12	9	9
POUS	ES1095A	BAL	I.BALEARES	UI	4.253	39.8909	55	12	10	10
SA POBLA	ES0296A	BAL	I.BALEARES	RB	3.01488	39.74731	7	12	11	11
SANT ANTONI DE PORTMANY	ES1825A	BAL	I.BALEARES	SB	1.30894	38.99323	65	6	6	6
SANT JOAN DE DÉU	ES1995A	BAL	I.BALEARES	UI	2.6997	39.5459	2	8	8	8
SANT LLUIS	ES1094A	BAL	I.BALEARES	UI	4.2586	39.8749	65	11	11	11
TORRENT-SANTA EULALIA	ES1831A	BAL	I.BALEARES	RB	1.43181	38.93492	12	7	10	10
UIB-PARC BIT	ES1829A	BAL	I.BALEARES	RB	2.63044	39.6331	109	11	10	10

ALACANT-EL PLÁ	ES1635A	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.47194	38.35944	45	12	12	12
ALACANT-FLORIDA-BABEL	ES1915A	C.VAL	ALICANTE	UB	-0.50667	38.34028	55	11	9	9
ALACANT - RABASSA	ES1968A	C.VAL	ALICANTE	SI	-0.51389	38.35111	20	10	8	8
ALCOI - VERGE DELS LLIRIS	ES1623A	C.VAL	ALICANTE	UB	-0.46694	38.70639	534	12	11	11
BENIDORM	ES1675A	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.14667	38.57139	44	12	12	12
EL PINÓS	ES1913A	C.VAL	ALICANTE	RB	-1.06472	38.45167	642	11	0	0
ELDA-LACY	ES1914A	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.80333	38.45472	355	11	10	10
ELX-AGROALIMENTARI	ES1624A	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.68278	38.24222	44	12	10	10
ELX-PARC DE BOMBERS	ES1849A	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.7175	38.25917	99	12	10	10
ORIHUELA	ES1677A	C.VAL	ALICANTE	SB	-0.85278	38.08472	32	11	0	0
TORREVEIEJA	ES2008A	C.VAL	ALICANTE	UT	-0.69	37.99111	10	5	1	1
ALCORA	ES1685A	C.VAL	CASTELLÓN	UI	-0.18972	40.05194	160	12	9	9
BURRIANA	ES1688A	C.VAL	CASTELLÓN	RI	-0.065	39.89222	37	12	11	11
CASTELLÓ-ERMITA	ES1428A	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.03611	39.95917	44	12	10	10
CASTELLÓ-GRAU	ES1445A	C.VAL	CASTELLÓN	SI	0.01056	39.98194	10	11	11	11
CASTELLÓ-PATRONAT D'ESPORTS	ES1834A	C.VAL	CASTELLÓN	UT	-0.02611	39.98889	18	11	10	10
CASTELLÓ-PENYETA	ES1386A	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.05722	40.01278	106	11	12	12
CIRAT	ES1689A	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.46833	40.05417	466	12	5	5
CORATXAR	ES1437A	C.VAL	CASTELLÓN	RI	0.08472	40.69167	1200	11	11	11
LA VALL D'UIXÓ	ES1969A	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.24444	39.82361	250	9	0	0
MORELLA	ES1441A	C.VAL	CASTELLÓN	RI	-0.09111	40.63722	1150	12	9	9
ONDA	ES1387A	C.VAL	CASTELLÓN	SI	-0.23333	39.96278	163	12	10	10
SANT JORDI	ES1542A	C.VAL	CASTELLÓN	RB	0.37278	40.55472	181	12	12	12
TORRE ENDOMENECH	ES1690A	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.07889	40.26944	259	12	0	0
VILAFRANCA	ES1435A	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.24917	40.41667	1125	12	9	9
VIVIER	ES1691A	C.VAL	CASTELLÓN	SB	-0.60333	39.93056	616	12	12	12
ZORITA	ES1543A	C.VAL	CASTELLÓN	RB	-0.16944	40.735	619	12	9	9
ALBALAT DELS TARONGERS	ES1911A	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.33667	39.70528	320	11	11	11
ALGAR DE PALÀNCIA	ES2018A	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.35917	39.78222	200	8	6	6
ALZIRA	ES1617A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.45778	39.15	60	12	10	10
BENIGNIM	ES1709A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.44139	38.93472	195	11	0	0
BUÑOL CEMEX	ES1886A	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.78389	39.42722	400	12	12	12
BURJASSOT - FACULTATS	ES1625A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.41778	39.50944	25	12	8	8
CAUDETE DE LAS FUENTES	ES1670A	C.VAL	VALENCIA	RB	-1.28139	39.55861	804	12	12	12
CORTES DE PALLÀS	ES2001A	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.93444	39.26083	493	8	0	0
GANDÍA	ES1182A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.19	38.96667	22	11	10	10
ONTINYENT	ES1711A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.69722	38.78806	510	11	0	0
PATERNA-CEAM	ES1826A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.46083	39.55139	122	11	8	8
QUART DE POBLET	ES1181A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.44722	39.48111	41	11	11	11
SAGUNT-NORD	ES1765A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.27889	39.68472	54	12	8	8
SAGUNT CEA	ES1884A	C.VAL	VALENCIA	SI	-0.26583	39.63417	3	12	11	11
SAGUNT PORT	ES1185A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.23472	39.66722	10	11	10	10
TORREBAJA	ES1917A	C.VAL	VALENCIA	RB	-1.25389	40.09944	728	10	0	0
VALÈNCIA-PISTA DE SILLA	ES1239A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.37583	39.45611	11	10	10	10
VALÈNCIA-POLITÀCNIC	ES1885A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.3364	39.4803	7	11	10	10
VALÈNCIA-VIVERS	ES1619A	C.VAL	VALENCIA	UB	-0.36833	39.47806	11	11	10	10
VALÈNCIA - AVD. FRANCIA	ES1912A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.34278	39.4575	7	11	11	11
VALÈNCIA - BULEVARD SUD	ES1970A	C.VAL	VALENCIA	UT	-0.39639	39.45028	15	9	7	7
VALÈNCIA - MOLÍ DEL SOL	ES1926A	C.VAL	VALENCIA	ST	-0.4083	39.4811	11	10	10	10
VILAMARXANT	ES2019A	C.VAL	VALENCIA	SB	-0.62556	39.56472	510	7	0	0
VILLAR DEL ARZOBISPO	ES1671A	C.VAL	VALENCIA	RB	-0.83194	39.70806	430	12	11	11
ZARRA	ES0012R	C.VAL	VALENCIA	RBREM	-1.10111	39.08278	885	12	12	12
CASTRO URDIALES	ES1578A	CANT	CANTABRIA	UB	-3.22056	43.3825	20	12	12	12
ESTACIÓN DEL MEDITERRANEO	ES1576A	CANT	CANTABRIA	SI	-3.84194	43.40444	16	12	12	12
LOS CORRALES DE BUELNA	ES1579A	CANT	CANTABRIA	UB	-4.06278	43.26444	88	12	12	12
LOS TOJOS	ES1531A	CANT	CANTABRIA	RB	-4.25306	43.15333	650	12	12	12
PARQUE DE CROSS	ES1577A	CANT	CANTABRIA	UI	-3.84111	43.42083	10	12	12	12
REINOSA	ES1530A	CANT	CANTABRIA	UB	-4.13556	43.01194	850	12	12	12
TETUÁN	ES1529A	CANT	CANTABRIA	UB	-3.79028	43.46778	30	12	12	12
ZAPATÓN	ES1038A	CANT	CANTABRIA	UB	-4.06417	43.34639	20	12	12	12
Badalona (Mont-roig - Ausiàs March)	ES1892A	CAT	BARCELONA	UB	2.23788	41.44398	7	11	11	11
Barcelona (Ciutadella)	ES1679A	CAT	BARCELONA	UB	2.18742	41.38641	7	12	12	12
Barcelona (Gràcia - Sant Gervasi)	ES1480A	CAT	BARCELONA	UT	2.15339	41.39874	57	12	12	12
Barcelona (l'Eixample)	ES1438A	CAT	BARCELONA	UT	2.15382	41.38534	26	10	9	9
Barcelona (Palau Reial)	ES1992A	CAT	BARCELONA	UB	2.11515	41.38748	81	9	8	8
Barcelona (parc de la Vall d'Hebron)	ES1856A	CAT	BARCELONA	UB	2.14799	41.42608	136	12	12	12
Berga (poliesportiu)	ES1851A	CAT	BARCELONA	SB	1.84824	42.09791	661	12	12	11
El Prat de Llobregat (CEM Sagnier)	ES1983A	CAT	BARCELONA	SB	2.08214	41.32177	7	8	7	7
Gavà (parc del Mil·lenni)	ES1910A	CAT	BARCELONA	SB	1.99152	41.30311	25	10	9	9
Granollers (Francesc Macià)	ES1891A	CAT	BARCELONA	UT	2.28712	41.59867	133	11	11	11
Igualada (la Masuca)	ES1135A	CAT	BARCELONA	SI	1.6259	41.5776	284	11	11	11
Manlleu (hospital comarcal)	ES1397A	CAT	BARCELONA	SB	2.28727	42.00328	460	12	11	11
Manresa (pl. d'Espanya)	ES1125A	CAT	BARCELONA	UT	1.82531	41.73028	238	12	12	12
Mataró (passeig dels Molins)	ES1816A	CAT	BARCELONA	UB	2.44325	41.54716	40	12	12	12
Montcada i Reixac (Lluís Companys)	ES0584A	CAT	BARCELONA	ST	2.1883	41.48202	34	12	11	11
Montseny (la Castanya)	ES1778A	CAT	BARCELONA	RBREM	2.35802	41.77934	693	11	11	11
Rubí (ca n'Oriol)	ES1684A	CAT	BARCELONA	UB	2.0425	41.49208	171	12	12	12
Sabadell (Gran Via)	ES1262A	CAT	BARCELONA	UT	2.10141	41.56118	210	12	12	12
Sant Adrià de Besòs (Olímpic)	ES1148A	CAT	BARCELONA	UT	2.2222	41.4256	7	12	11	11
Sant Celoni (Carles Damm)	ES1275A	CAT	BARCELONA	SB	2.49575	41.68905	145	12	12	12
S. Cugat del Val·lès (p. de S.Francesc)	ES1231A	CAT	BARCELONA	UB	2.08898	41.47677	113	12	12	12
S. Vicenç dels Horts (Ribot-S. Miquel)	ES0694A	CAT	BARCELONA	SB	2.0098	41.39216	38	12	12	12
S. Maria .Palautordera (Martí Boada)	ES1222A	CAT	BARCELONA	RB	2.44094	41.69127	210	12	0	0
Terrassa (Pare Alegre)	ES1018A	CAT	BARCELONA	UT	2.0074	41.55612	261	12	12	12
Tona (zona esportiva)	ES1923A	CAT	BARCELONA	RB	2.21758	41.84603	620	10	9	9
Vic (estadi)	ES1642A	CAT	BARCELONA	SB	2.23857	41.93567	498	12	0	0
Viladecans (Atrium)	ES1903A	CAT	BARCELONA	SB	2.01382	41.31348	14	10	10	10
Vilafraanca del Penedès (z.esportiva)	ES1815A	CAT	BARCELONA	SB	1.68658	41.34682	192	12	12	12
V. i la Geltrú (pl. de les Danses de V.)	ES1339A	CAT	BARCELONA	ST	1.72125	41.21904	12	12	12	12
Agullana (dipòsits d'aigua)	ES1201A	CAT	GIRONA	RB	2.84214	42.39198	214	12	0	0
Begur (Centre d'Estudis del Mar)	ES1311A	CAT	GIRONA	RB	3.21285	41.95868	200	12	3	3
CABO DE CREUS	ES0010R	CAT	GIRONA	RBREM	3.31583	42.31917	76	12	12	12
Pardines (ajuntament)	ES1310A	CAT	GIRONA	RB	2.21427	42.31208	1226	12	0	0
Santa Pau (can Jordà)	ES1347A	CAT	GIRONA	RB	2.51021	42.14326	496	12	0	0
Belver de Cerdanya	ES1348A	CAT	LLEIDA	RB	1.77678	42.36832	1060	12	12	12
ELS TORMS	ES0014R	CAT	LLEIDA	RBREM	0.73472	41.39389	470	12	12	12
Juneda (Pla del Moli)	ES2034A	CAT	LLEIDA	RB	0.82993	41.5441	255	6	6	6
Lleida (Irruriat - Pius XII)	ES1225A	CAT	LLEIDA	UT	0.61573	41.61579	220	12	12	12
Montsec (OAM)	ES1982A	CAT	LLEIDA	RBREM	0.72956	42.05134	1570	9	9	9
Ponts (Ponent)	ES1588A	CAT	LLEIDA	RB	1.19297	41.90665	370	12	0	0
Sort (escola de caiac)	ES1248A	CAT	LLEIDA	RB	1.13	42.40538	692	8	0	0
Alcover (Mestral)	ES1812A	CAT	TARRAGONA	RI	1.17992	41.27838	238	12	12	12
Ampostà (Sant Domènec - Itàlia)	ES1215A	CAT	TARRAGONA	SB	0.58165	40.70671	8	12	10	10
Constantí (Gaudi)	ES1123A	CAT	TARRAGONA	SI	1.21772	41.15492	56	11	12	12
els Guaiemets (camp de futbol)	ES1813A	CAT	TARRAGONA	RB	0.7551	41.10069	220	12	0	0
Gandesa (Creu Roja)	ES1379A	CAT	TARRAGONA	RB	0.43971	41.0582	368	12	0	0
la Sénia (repetidor)	ES1754A	CAT	TARRAGONA	RB	0.28845	40.643	428	12	0	0
Reus (el Tallapiedra)	ES1208A	CAT	TARRAGONA	ST	1.12017	41.15078	102	12	12	12
Tarragona (parc de la Ciutat)	ES1666A	CAT	TARRAGONA	UB	1.24165	41.11739	13	12	12	12
Vila-seca (RENFE)	ES1117A	CAT	TARRAGONA	SB	1.15182	41.11209	41	12	12	12

ALBACETE	ES1535A	CLM	ALBACETE	SB	-1.8521	38.9793	686	10	11	11
BARRIO 630	ES1365A	CLM	CIUDAD REAL	SI	-4.112	38.7027	685	9	10	10
CALLE ANCHA	ES1278A	CLM	CIUDAD REAL	UI	-4.11151	38.68925	705	10	10	11
CAMPO DE FÚTBOL	ES1279A	CLM	CIUDAD REAL	SI	-4.08858	38.68198	685	12	11	11
CIUDAD REAL	ES1857A	CLM	CIUDAD REAL	SB	-3.9378	38.9939	635	12	11	11
INSTITUTO Nº 3	ES1277A	CLM	CIUDAD REAL	SI	-4.1083	38.6807	675	11	9	9
CUENCA	ES1858A	CLM	CUENCA	SB	-2.1297	40.0619	948	11	11	11
AZUQUECA DE HENARES	ES1536A	CLM	GUADALAJARA	SB	-3.2646	40.571	630	12	12	12
CAMPISABALOS	ES0009R	CLM	GUADALAJARA	RBREM	-3.1425	41.27417	1360	12	11	11
GUADALAJARA	ES1537A	CLM	GUADALAJARA	UB	-3.17159	40.62984	700	12	11	11
ESTACIÓN DE LA SAGRA (ILLESCAS)	ES1963A	CLM	TOLEDO	SB	-3.83279	40.11922	548	9	8	8
SAN PABLO DE LOS MONTES	ES0001R	CLM	TOLEDO	RBREM	-4.35056	39.54694	917	12	11	11
TALAVERA DE LA REINA	ES1859A	CLM	TOLEDO	SB	-4.8457	39.9586	369	12	9	9
TOLEDO2	ES1818A	CLM	TOLEDO	SB	-4.0208	39.8681	500	12	12	12
ÁVILA 2	ES2029A	Cyl	ÁVILA	SB	-4.70083	40.66472	1150	7	7	7
ARANDA DE DUERO 2	ES1986A	Cyl	BURGOS	UT	-3.68889	41.66556	801	10	10	10
BURGOS 4	ES1443A	Cyl	BURGOS	UB	-3.63611	42.33611	929	12	12	12
MEDINA DE POMAR	ES1987A	Cyl	BURGOS	RB	-3.47528	42.95194	613	9	9	9
MIRANDA DE EBRO 2	ES1346A	Cyl	BURGOS	UI	-2.94056	42.68806	471	12	2	2
CARRACEDELO	ES1591A	Cyl	LEÓN	RI	-6.72556	42.55861	450	11	11	11
CONGOSTO	ES0373A	Cyl	LEÓN	SI	-6.5208	42.6256	720	12	12	12
CORTIGUERA	ES0377A	Cyl	LEÓN	SI	-6.6433	42.6117	560	12	4	3
CUADROS	ES0761A	Cyl	LEÓN	RI	-5.6389	42.7156	900	10	12	12
LA ROBLA	ES1297A	Cyl	LEÓN	SI	-5.62361	42.80278	945	12	12	12
LARIO	ES1989A	Cyl	LEÓN	RB	-5.08972	43.04139	1140	9	9	9
LEÓN 4	ES1988A	Cyl	LEÓN	SB	-5.56639	42.57528	814	10	7	7
LILLO	ES0360A	Cyl	LEÓN	RI	-6.6039	42.7814	700	9	11	11
PALACIOS DEL SIL	ES0354A	Cyl	LEÓN	RI	-6.44	42.8778	750	9	3	2
PONFERRADA 4	ES1790A	Cyl	LEÓN	SI	-6.58472	42.54278	541	12	12	12
VENTOSILLA	ES0196A	Cyl	LEÓN	RI	-5.66194	42.94417	1130	10	2	2
CEMENTOS PORTLAND 1	ES1832A	Cyl	PALENCIA	RI	-4.47	41.93278	721	11	11	11
CEMENTOS PORTLAND 2	ES1833A	Cyl	PALENCIA	RI	-4.46583	41.94806	732	12	2	2
COMPUESTO	ES0362A	Cyl	PALENCIA	RI	-4.83583	42.84917	1160	10	2	2
GUARDO	ES1287A	Cyl	PALENCIA	UI	-4.84083	42.79528	1120	11	12	12
PALENCIA 3	ES1922A	Cyl	PALENCIA	UT	-4.53833	42.01944	953	11	11	11
RENAULT 4	ES1298A	Cyl	PALENCIA	SI	-4.4944	41.9614	734	11	2	2
VILLAIBA DE GUARDO	ES0365A	Cyl	PALENCIA	RI	-4.82722	42.70361	1050	12	12	12
EL MAILLO	ES1990A	Cyl	SALAMANCA	RB	-6.22389	40.56972	985	9	9	9
SALAMANCA 6	ES1889A	Cyl	SALAMANCA	SB	-5.63972	40.96083	743	12	8	8
SEGOVIA 2	ES1967A	Cyl	SEGOVIA	UT	-4.11056	40.95556	952	10	10	10
MURIEL DE LA FUENTE	ES1991A	Cyl	SORIA	RB	-2.85694	41.72361	1017	10	10	10
SORIA	ES1643A	Cyl	SORIA	UT	-2.46667	41.76667	1090	12	12	12
ENERGYWORKS-VA 1	ES1596A	Cyl	VALLADOLID	UI	-4.715	41.66639	694	12	12	12
ENERGYWORKS-VA 2	ES1597A	Cyl	VALLADOLID	SI	-4.74111	41.68333	753	12	4	3
MEDINA DEL CAMPO	ES1162A	Cyl	VALLADOLID	SI	-4.90917	41.31639	721	11	12	12
PUENTE REGUERAL	ES1636A	Cyl	VALLADOLID	UI	-4.73389	41.65611	691	12	12	12
RENAULT 1	ES1354A	Cyl	VALLADOLID	SI	-4.7325	41.6	706	11	4	3
VALLADOLID SUR	ES2042A	Cyl	VALLADOLID	UT	-4.77222	41.61417	690	6	2	1
VEGA SICIALIA	ES1632A	Cyl	VALLADOLID	UT	-4.74667	41.62056	690	12	12	12
PEÑALUSENDE	ES0013R	Cyl	ZAMORA	RBREM	-5.8975	41.23889	985	12	12	12
ZAMORA 2	ES1927A	Cyl	ZAMORA	UT	-5.74639	41.50972	720	10	10	10
BADAJOS	ES1601A	EXT	BADAJOS	UB	-7.01145	38.88763	390	12	12	12
BARCARROTA	ES0011R	EXT	BADAJOS	RBREM	-6.92361	38.47278	393	12	12	12
MÉRIDA	ES1819A	EXT	BADAJOS	UB	-6.33806	38.9075	214	11	11	11
ZAFRA	ES1820A	EXT	BADAJOS	SB	-6.395	38.42917	551	11	11	11
CÁCERES	ES1615A	EXT	CÁCERES	UB	-6.36028	39.47278	389	12	12	12
MONFRAGÜE	ES1616A	EXT	CÁCERES	RB	-5.93972	39.84917	376	10	10	10
PLASENCIA	ES1997A	EXT	CÁCERES	SB	-6.14722	40.07778	181	9	9	9
A CABANA	ES1960A	GAL	CORUÑA (A)	SI	-8.2522	43.4916	33	8	9	9
BUSCÁS	ES2049A	GAL	CORUÑA (A)	RI	-8.3513	43.116	408	5	7	7
CENTRO CIVICO	ES1907A	GAL	CORUÑA (A)	SI	-8.506	43.3023	100	10	9	11
COMPOSTELA	ES1868A	GAL	CORUÑA (A)	SB	-8.5591	42.876	220	12	11	12
CORLAB 1	ES1138A	GAL	CORUÑA (A)	UT	-8.4206	43.3671	35	12	10	11
FERROL	ES1867A	GAL	CORUÑA (A)	UT	-8.24312	43.4815	5	12	11	12
FRAGA REDONDA (F-2)	ES0094A	GAL	CORUÑA (A)	RI	-7.9886	43.4054	478	12	12	12
MAGDALENA (B-1)	ES0201A	GAL	CORUÑA (A)	SI	-7.8478	43.4539	362	12	11	12
NOIA	ES0005R	GAL	CORUÑA (A)	RBREM	-8.92361	42.72056	685	12	12	12
PAIOSACO	ES1557A	GAL	CORUÑA (A)	RI	-8.555	43.2597	210	5	7	7
S. VICENTE DE VIGO	ES0901A	GAL	CORUÑA (A)	RI	-8.3187	43.2446	160	12	10	11
SAN CAETANO	ES1901A	GAL	CORUÑA (A)	UT	-8.5311	42.8878	260	11	10	11
TORRE DE HÉRCULES	ES1957A	GAL	CORUÑA (A)	SB	-8.4092	43.3828	25	11	8	10
LOUSEIRAS (B-2)	ES1285A	GAL	LUGO	RI	-7.7377	43.5329	590	12	11	12
LUGO-FINGOY	ES1905A	GAL	LUGO	UT	-7.5509	42.9979	450	11	10	11
MOURENCE (C-9)	ES1359A	GAL	LUGO	RI	-7.6937	43.313	469	12	11	12
O SAVIÑO	ES0016R	GAL	LUGO	RBREM	-7.70472	42.63472	506	12	12	12
SUR	ES1175A	GAL	LUGO	RI	-7.44944	42.71528	600	5	6	6
XOVE	ES0339A	GAL	LUGO	SI	-7.50778	43.68627	60	6	6	6
GOMEZ FRANQUEIRA	ES1096A	GAL	OURENSE	UT	-7.8779	42.353	132	12	11	12
LAZA	ES2014A	GAL	OURENSE	RB	-7.4089	42.0616	760	6	8	9
ARENAL	ES1137A	GAL	PONTEVEDRA	UT	-8.7421	42.219	53	12	11	12
CAMPELO	ES0961A	GAL	PONTEVEDRA	RI	-8.6769	42.4275	20	7	7	7
ESTACION 2 (OESTE)	ES1439A	GAL	PONTEVEDRA	UI	-8.747	42.2029	26	9	8	10
ALCALÁ DE HENARES	ES1563A	MAD	MADRID	UT	-3.37795	40.47933	589	12	12	12
ALCOBENDAS	ES1564A	MAD	MADRID	UT	-3.64525	40.54035	671	12	12	12
ALCORCÓN	ES1890A	MAD	MADRID	UB	-3.8337	40.3419	693	11	11	11
ALGETE	ES1838A	MAD	MADRID	SB	-3.5033	40.5997	721	12	12	12
ARANJUEZ	ES1611A	MAD	MADRID	SB	-3.5914	40.03327	512	12	12	12
ARGANDA DEL REY	ES1801A	MAD	MADRID	UI	-3.45883	40.30069	584	12	12	12
ARTURO SORIA	ES0124A	MAD	MADRID	UB	-3.63917	40.44	698	12	10	10
BARAJAS - PUEBLO	ES1645A	MAD	MADRID	UB	-3.575	40.47472	631	10	10	10
BARRIO DEL PILAR	ES1521A	MAD	MADRID	UT	-3.71139	40.47833	673	12	12	12
CASA DE CAMPO	ES1193A	MAD	MADRID	SB	-3.74917	40.42	645	12	12	12
COLLADO VILLALBA	ES1803A	MAD	MADRID	UT	-4.01425	40.6339	873	12	12	12
COLMENAR VIEJO	ES1613A	MAD	MADRID	UT	-3.7739	40.6646	905	12	12	12
COSLADA	ES1869A	MAD	MADRID	UT	-3.5424	40.4306	594	12	12	12
EL ATAZAR	ES1802A	MAD	MADRID	RBREM	-3.4679	40.909	995	12	12	12
EL PARDO	ES1945A	MAD	MADRID	SB	-3.77444	40.51806	700	10	10	10
ENSANCHE DE VALLECAS	ES1941A	MAD	MADRID	UB	-3.61194	40.37278	630	10	10	10
ESCUELAS AGUIRRE	ES0118A	MAD	MADRID	UT	-3.68222	40.42167	672	12	10	10
FAROLILLO	ES0126A	MAD	MADRID	UB	-3.73194	40.39472	625	12	12	12
FUENLABRADA	ES1565A	MAD	MADRID	UI	-3.80095	40.28151	674	12	12	12
GETAFE	ES2028A	MAD	MADRID	UT	-3.71687	40.31452	622	7	7	7
GUADALIX DE LA SIERRA	ES1805A	MAD	MADRID	RB	-3.70215	40.78063	852	12	12	12
JUAN CARLOS I	ES1946A	MAD	MADRID	SB	-3.60889	40.465	669	10	10	10
LEGANÉS	ES1567A	MAD	MADRID	UT	-3.7545	40.3397	640	12	12	12
MAJADAHONDA	ES1612A	MAD	MADRID	SB	-3.8689	40.4461	722	12	12	12
MÓSTOLES	ES1568A	MAD	MADRID	SB	-3.87677	40.3242	650	12	12	12
ORUSCO DE TAJUÑA	ES1806A	MAD	MADRID	RBREM	-3.2211	40.2876	795	12	12	12

PLAZA DEL CARMEN	ES1422A	MAD	MADRID	UB	-3.70333	40.41917	657	12	10	10
RETIRO	ES1939A	MAD	MADRID	UB	-3.68556	40.40972	672	10	10	10
RIVAS-VACIAMADRID	ES1807A	MAD	MADRID	SB	-3.5429	40.3597	610	12	12	12
SAN MARTIN DE VALDEIGLESIAS	ES1808A	MAD	MADRID	RB	-4.3981	40.3677	707	12	12	12
TORREJON DE ARDOZ	ES1752A	MAD	MADRID	SB	-3.4776	40.4495	581	12	12	12
TRES OLIVOS	ES1947A	MAD	MADRID	UB	-3.68972	40.50056	715	10	10	10
VALDEMORO	ES1809A	MAD	MADRID	SB	-3.68027	40.18524	610	12	12	12
VILLA DEL PRADO	ES1810A	MAD	MADRID	RBREM	-4.2752	40.2479	469	12	12	12
VILLAREJO DE SALVANES	ES1811A	MAD	MADRID	ST	-3.2766	40.1672	761	12	12	12
VILLAVERDE	ES0125A	MAD	MADRID	UB	-3.705	40.34694	593	9	9	9
ALCANTARILLA	ES1627A	MUR	MURCIA	SI	-1.23083	37.97556	80	12	12	12
ALUMBRES	ES0651A	MUR	MURCIA	SI	-0.9133	37.6033	60	12	10	10
CARAVACA	ES1882A	MUR	MURCIA	RB	-1.86861	38.11472	1	12	12	12
MOMPEAN	ES1921A	MUR	MURCIA	UB	-0.97528	37.60306	10	9	8	8
SAN BASILIO	ES1633A	MUR	MURCIA	ST	-1.14472	37.99361	40	12	12	12
ALSASUA	ES1749A	NAV	NAVARRA	SB	-2.1731	42.8981	530	8	7	7
FUNES	ES1662A	NAV	NAVARRA	RI	-1.8083	42.3083	460	12	12	12
ITURRAMA	ES1472A	NAV	NAVARRA	UB	-1.65139	42.80722	449	12	12	12
PLAZA DE LA CRUZ	ES1740A	NAV	NAVARRA	UT	-1.64	42.81222	455	12	11	11
ROTXAPEA	ES1747A	NAV	NAVARRA	UB	-1.64944	42.82694	418	11	12	12
SANGUESA	ES1755A	NAV	NAVARRA	SI	-1.2825	42.58056	397	9	12	12
TUDELA	ES1661A	NAV	NAVARRA	RI	-1.6269	42.0747	383	12	12	12
AGURAIN	ES1544A	P.VAS	ÁLAVA	SB	-2.3937	42.849	594	12	11	11
EL CIEGO	ES1672A	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.61944	42.51833	480	12	12	12
LLODIO	ES1489A	P.VAS	ÁLAVA	ST	-2.96337	43.14407	122	12	12	12
VALDEREJO	ES1489A	P.VAS	ÁLAVA	RBREM	-3.2317	42.8752	911	12	12	12
AVENIDA TOLOSA	ES1697A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UT	-2.0109	43.3094	3	11	11	11
AZPEITIA	ES1501A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UT	-2.2682	43.1804	110	12	12	12
PAGOETA	ES1599A	P.VAS	GUIPÚZCOA	RB	-2.155	43.25056	225	10	12	12
PUYO	ES1696A	P.VAS	GUIPÚZCOA	UB	-1.98444	43.30278	88	9	11	11
CASTREJANA	ES2058A	P.VAS	VIZCAYA	SI	-2.97344	43.25811	175	5	0	0
DURANGO	ES1490A	P.VAS	VIZCAYA	UI	-2.63794	43.16832	113	11	11	11
MUNDAKA	ES1491A	P.VAS	VIZCAYA	RB	-2.70318	43.40592	116	10	10	10
MUSKIZ	ES0587A	P.VAS	VIZCAYA	SI	-3.11272	43.32074	30	12	10	10
PARQUE EUROPA	ES1713A	P.VAS	VIZCAYA	UB	-2.9023	43.2549	76	12	11	11
ZALLA	ES1598A	P.VAS	VIZCAYA	UB	-3.1344	43.21291	62	12	12	12
ALFARO	ES1649A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-1.744	42.176	350	12	12	12
ARRÚBAL	ES1779A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.239	42.44	336	12	12	12
GALILEA	ES1746A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.232	42.341	570	12	12	12
LA CIGÜEÑA	ES1602A	RIO	RIOJA (LA)	UB	-2.428	42.464	385	12	12	12
PRADEJÓN	ES1753A	RIO	RIOJA (LA)	RI	-2.059	42.34	380	12	12	12

Tabla S2. De izquierda a derecha: Métrica, número de estaciones con datos válidos utilizados para las evaluaciones de la estimación del día presente y de las tendencias (estas cantidades son variables y dependen de las limitaciones de la calidad de los datos descritas en la sección de metodología), porcentaje de estaciones con tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) con respecto al número total de estaciones, número absoluto de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes, porcentaje de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes, y porcentaje de estaciones con tendencias crecientes y decrecientes con respecto a las estaciones que tienen tendencias con significancia estadística

Métrica	Niveles actuales (2015-2019) (número de estaciones)	Tendencias (2008-2019) (número de estaciones)	% estaciones con tendencia	número estaciones con tendencia		% estaciones con tendencias		% de tipo de tendencias (en las estaciones que registran tendencias)	
				↑	↓	↑	↓	↑	↓
O3YR	364	304	18%	47	9	15%	3%	84%	16%
O3AS	364	311	16%	36	14	12%	5%	72%	28%
SOMO35	364	303	17%	31	20	10%	7%	61%	39%
EU60	364	303	13%	17	23	6%	8%	43%	58%
4MDA8	363	300	11%	12	22	4%	7%	35%	65%
IT90	364	304	0.33%	1	0	0%	0%	100%	0%
AOT40 veg.	133	112	12%	8	5	7%	4%	62%	38%
AOT40 for.	133	113	14%	8	8	7%	7%	50%	50%
NOAS	317	242	40%	9	87	4%	36%	9%	91%
NO2AS	317	247	40%	1	99	0%	40%	1%	99%

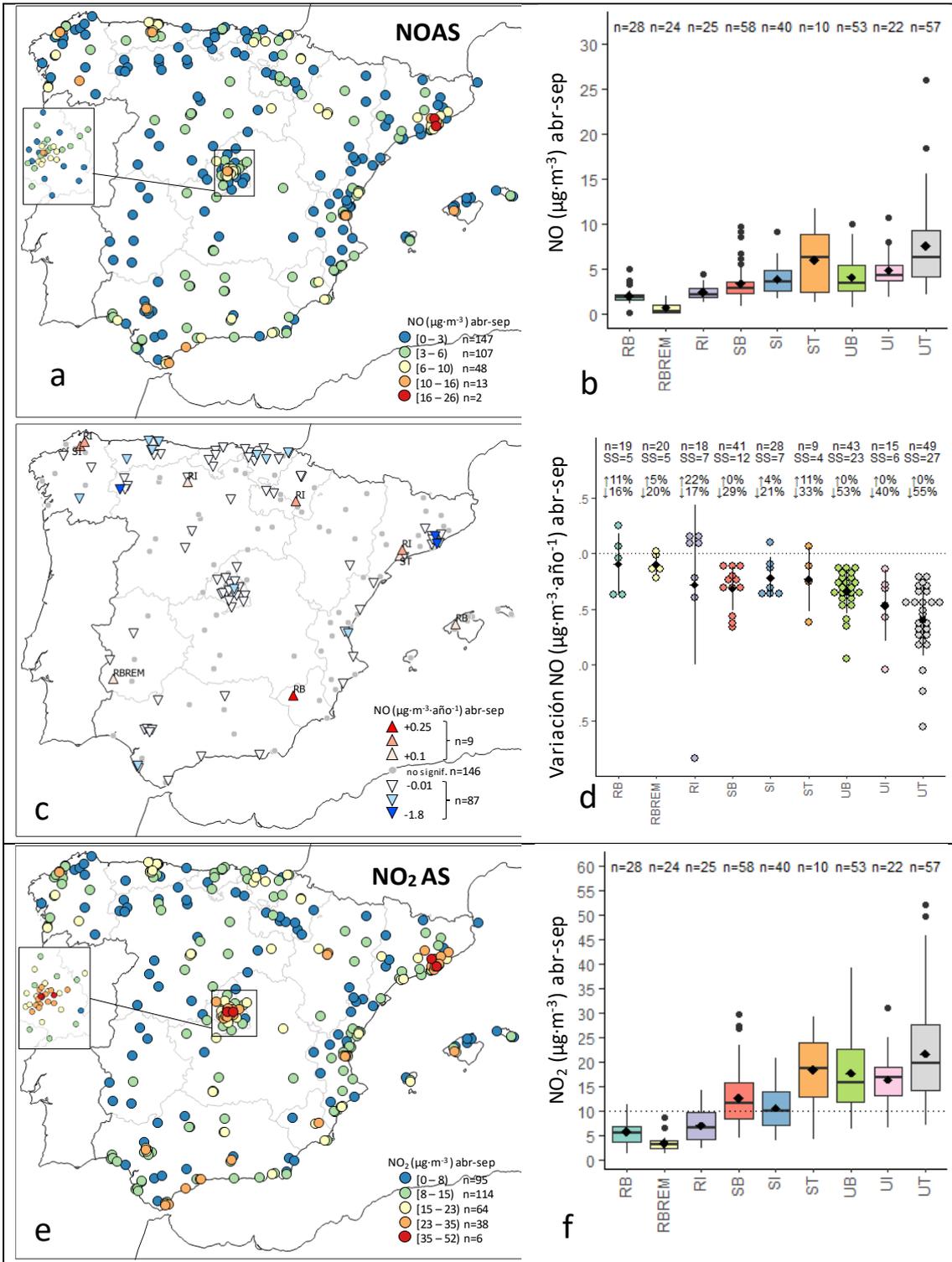
Tabla S3. Número de estaciones por tipo. Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

Tendencias (2008-2019)

Métrica	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	34	23	25	54	38	10	48	19	53
O3AS	35	23	24	55	40	10	48	22	54
SOMO35	34	23	25	54	37	10	48	19	53
EU60	34	23	25	54	37	10	48	19	53
4MDA8	33	23	24	53	37	10	46	21	53
IT90	34	23	25	54	38	10	48	19	53
AOT40veg	34	23	-	55	-	-	-	-	-
AOT40for	35	23	-	55	-	-	-	-	-
NOAS	19	20	18	41	28	9	43	15	49
NO2AS	19	20	18	42	29	9	44	16	50

Niveles actuales (2015-2019)

Metric	Rural			Suburbana			Urbana		
	RB	RBREM	RI	SB	SI	ST	UB	UI	UT
O3YR	44	24	32	65	48	10	54	26	61
O3AS	44	24	32	65	48	10	54	26	61
SOMO35	44	24	32	65	48	10	54	26	61
EU60	44	24	32	65	48	10	54	26	61
4MDA8	44	24	32	65	48	10	54	26	61
IT90	44	24	32	65	48	10	54	26	61
AOT40veg	44	24	-	65	-	-	-	-	-
AOT40for	44	24	-	65	-	-	-	-	-
NOAS	29	24	25	58	40	10	52	22	57
NO2AS	29	24	25	58	40	10	52	22	57



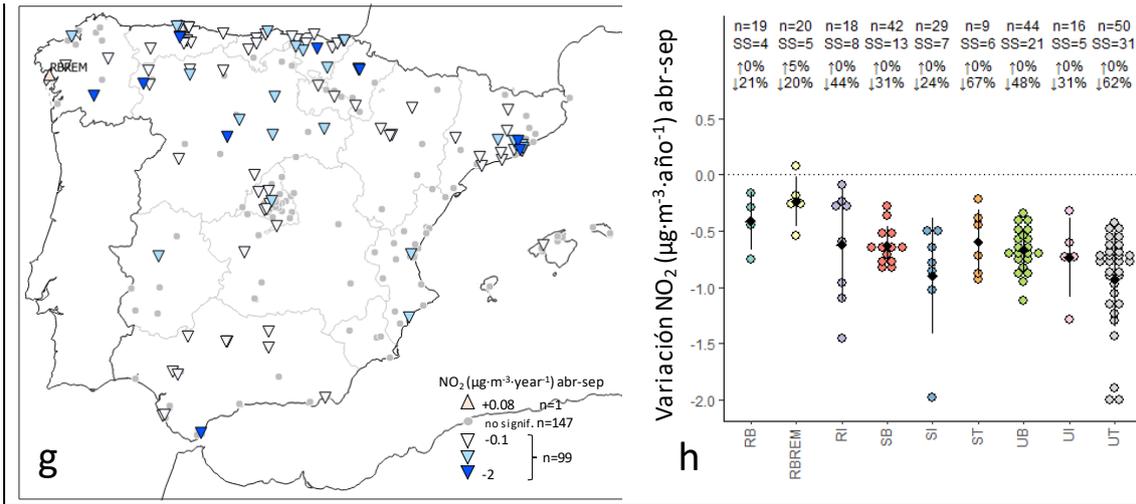


Figura S2. (a-b) Concentraciones de NO abril-septiembre actuales (2015-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las 317 estaciones con datos válidos. a: Variación espacial. b: Diagrama de cajas por tipo de estación. Los números superiores muestran el número de estaciones de cada tipo. (c-d): Tendencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) del NO abril-septiembre (2008-2019) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) de las 242 estaciones con datos válidos. c: Variación espacial de las tendencias. d: Variación anual por tipo de estación. Cada círculo es una tendencia de una estación individual, los cuadrados y las líneas negras representan la media y las desviaciones estándar. Los números superiores muestran, de arriba a abajo, el número de estaciones, las tendencias y el porcentaje de estaciones que registran tendencias crecientes/decrecientes. e-h, mismo que a-d, pero para NO₂ abril-septiembre y 247 estaciones para las tendencias temporales. Las líneas horizontales en f (NO₂) representan el VG anual de la OMS de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (OMS, 2021). Acrónimos utilizados para las estaciones: urbana (tráfico/industrial/fondo): UT/UI/UB; suburbana (tráfico/industrial/fondo): ST/SI/SB; y rural (fondo/industrial/fondo regional): RB/RI/RBREM

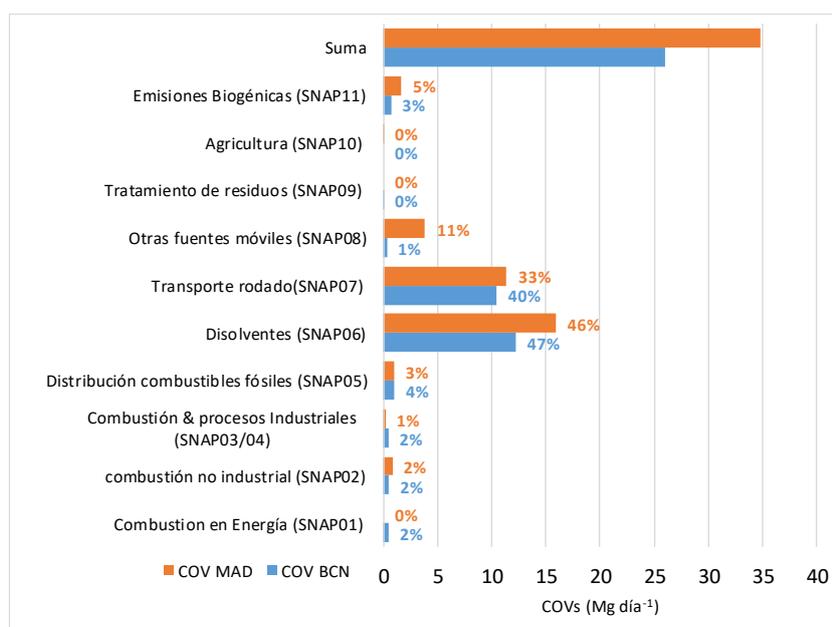
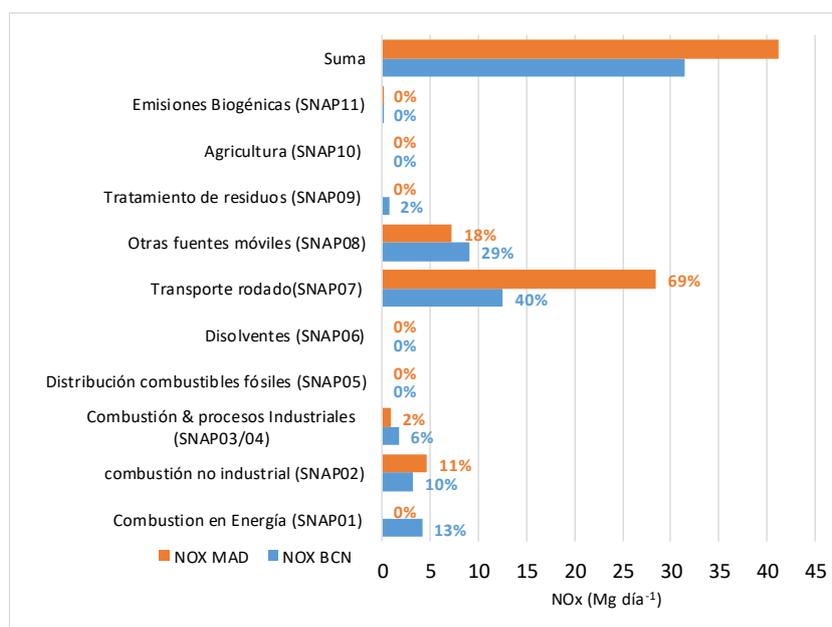


Figura S3. Emisiones de NOx y COVs en Madrid (MAD) y Barcelona (BCN) en 2011. Elaborado y modificado a partir de los datos de Soret et al. (2014). La longitud de las barras muestra el valor absoluto (según el eje de abscisas) y el porcentaje muestra la proporción de cada sector con respecto a las emisiones totales (columna "Suma"). Los sectores tienen una denominación ligeramente diferente a la utilizada en el texto.

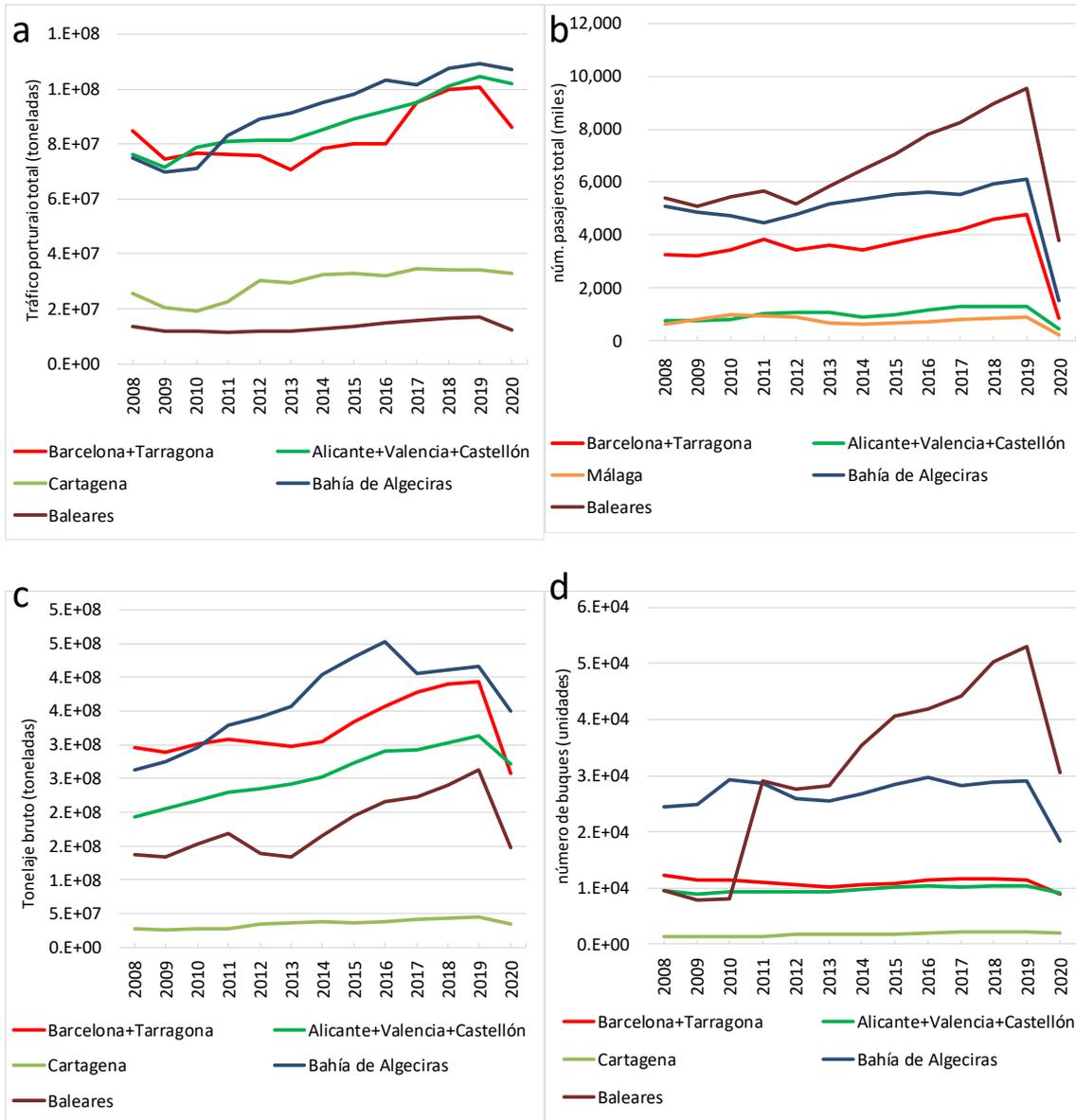


Figura S4. Datos del transporte marítimo en los principales puertos del Mediterráneo español y del Estrecho de Gibraltar durante 2008-2020, (Puertos del Estado, 2021). Sólo se muestran los 5 principales puertos por métrica. (a) Tráfico portuario total, (b) Total de pasajeros, (c) Tonelaje bruto y (d) Número de buques. Véanse las unidades en los ejes Y.