



del País Vasco Unibertsitatea

# ESCENARIOS DE EPISODIOS DE OZONO EN ESPAÑA

### (Grupo de Investigación Atmosférica) Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente ETSII Bilbao UPV/EHU



Lucio Alonso Alonso. Prof. Dr. Ing. Ind.

"**PM and O<sub>3</sub> are Europe's most problematic pollutants in terms of harm to human health**. Further studies are needed to attribute European air quality exceedance to non-European emissions of air pollutants." (EEA: Air quality in Europe - 2012 report).

Percentage of the urban population in the EU exposed to air pollutant concentrations above the EU and WHO reference levels (2008–2010)

Pollutant	EU reference value	Exposure estimate (%)	WHO reference level	Exposure estimate (%)
PM <sub>2.5</sub>	Year (20 µg/m³)	16–30	Year (10 µg/m³)	90–95
<b>PM</b> <sub>10</sub>	Day (50 μg/m³)	18–21	Year (20 µg/m³)	80–81
O <sub>3</sub>	<mark>8-hour (120 µg/m³)</mark>	<mark>15–17</mark>	<mark>8-hour (100 µg/m³)</mark>	<mark>&gt; 97</mark>
NO <sub>2</sub>	Year (40 µg/m³)	6–12	Year (40 µg/m³)	6–12
BaP	Year (1 ng/m³)	20–29	Year (0.12 ng/m³)	93–94
SO <sub>2</sub>	Day (125 μg/m³)	< 1	Day (20 μg/m³)	58–61
СО	8-hour (10 mg/m³)	0–2	8-hour (10 mg/m³)	0–2
Pb	Year (0.5 µg/m³)	< 1	Year (0.5 μg/m³)	< 1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Year (5 µg/m³)	< 1	Year (1.7 µg/m³)	7–8

• At EU level there is no clear trend for  $O_3$  concentrations between 2001 and 2010, neither in the annual average nor in the indicator related to the target value set by legislation. ...  $O_3$  concentrations in the period 2001–2010 do not reflect the European reductions in emissions of  $O_3$  precursors in the same period.

 Europe's sustained ambient O<sub>3</sub> concentrations continue to cause considerable damage to vegetation growth and crop yields resulting in serious costs to Europe's economy.













### Evaluacion de ozono 2014 (abril - septiembre)

Published 06 May 2015 Last modified 12 May 2015, 10:51 AM

**Umbral de información (180 µg/m<sup>3</sup>, 1 h):** Se excedió en ~ 9% de las estaciones, la mayoría de las veces en junio (41%) y julio (40%). Una estación en el sur de Francia y otra en el centro de España superan más de cinco dias.

**Umbral de alerta (> 240 µg/m<sup>3</sup>, 1 h):** Se excedió en 4 ocasiones, principalmente en el sur de Francia en cuatro estaciones, en junio (75 %) y julio (25 %). Máxima concentracón horaria 305 µg/m<sup>3</sup> en Berre l'Etang, el 11 de junio 2014.

**Objetivo a largo plazo para protección de la salud (< 120 µg/m<sup>3</sup> máxima octohoraria diaria):** Se excedió en todos los países con datos, menos Croacia, Estonia, Irlanda, Rumania y Serbia). ~81% de estaciones registraron al menos un superación. Mayor nº de superaciones en junio y julio (70 % del total). - Media de días con superación por estación: 11. - Máximo de dias con superación en España, 150 (de un máximo de 183). El máximo (63 días) en Villanueva del Arzobispo.

### Análisis de los datos del periodo 1996 - 2012 (CEAM 2014, Informe final del proyecto CONOZE).

 Zonas mas afectadas: las áreas de influencia de Madrid (Atazar, Azuqueca, Guadalajara, Algete, Alcalá de Henares Orusco, Illescas) y Barcelona (Tona, Vic, Montseny, Rubí). Además destacan zonas del sureste peninsular (Alcantarilla, Bedar), y algunos puntos dispersos en Jaen, Cáceres, Ponts (Lérida), e Inca (Baleares).

- En superaciones de Umbrales de Información, además de en las áreas de influencia de Madrid y Barcelona, se registran superaciones en Puertollano (único punto en el que se supera además el Umbral de Alerta) y el área de Reus, en ambos casos a causa de las emisiones de los complejos petroquímicos allí ubicados.

- La distribución mensual de los niveles y las superaciones muestra patrones diferenciados entre el cantábrico y el resto de España. Los dos archipiélagos también siguen patrones diferenciados.



Nº de días con concentraciones de O₃ por encima del LTO para la protección de la salud humana en el verano de 2014 (datos provisionales, solo estaciones con metadatos sobre el tipo de estación). (http://www.eea.europa.eu/themes/air/ozone/air-pollution-by-ozone-across).



Figura 3: Perfiles promedio diario (valores horarios) y promedio anual (promedios de los máximos octohorarios diarios) por tipo de área. Series calculadas para el periodo 2006-2012 a partir de un conjunto de 145 estaciones representativas de toda España (ver apartado 6.1). El gráfico también permite apreciar la influencia del ciclo solar en su evolución diaria y estacional, que propicia las mayores concentraciones en las horas centrales del día y en los meses centrales del año.

#### (CEAM 2014, Informe final del proyecto CONOZE)

Con una selección de 147 estaciones de ozono El CEAM delimita siete 7 áreas geográficas diferenciadas para el análsis de la dinámica del ozono, atendiendo a la distribución de las emisiones y factores climáticos y meteorológicos: Cantábrico, Mediterráneo, Meseta Norte, Meseta Sur, Valle del Ebro- Pirineos, Valle del Guadalquivir, Madrid, Baleares y Canarias.



Figura 35: Mapa de estaciones representativas, y de áreas geográficas delimitadas para estudiar algunos aspectos relevantes en el comportamiento de los niveles de ozono relacionados con las condiciones climáticas y meteorológicas en diferentes zonas de España.

(CEAM 2014, Informe final del proyecto CONOZE.)



(SIG del SAIH (MAGRAMA. Cuencas hidrográficas)

La topografía tiene un papel determinante en la evolución local-regional de los episodios.

Para evaluar vías de entrada y salida de ozono y precursores por transporte hay que ampliar el análisis con datos de Portugal, el sur de Francia y la costa Norte de Africa.

## Fuentes / orígenes del Ozono troposférico (y precursores) ??

+ Intrusiones estratosféricas, asociadas a plegamientos de la tropopausa, generalmente se presentan en latitudes mas altas a final del invierno y comienzo de la primavera, afectan fundamentalmente a la alta troposfera. (Saavedra et al. 2012, Scientific world Journal, Trends of Rural Tropospheric Ozone at the Northwest of the Iberian Peninsula, ven indicios claros de impacto del ozono transportado de la troposfera libre en las estaciones rurales de Galicia).

- + Fotoquímica de emisiones locales de precursores
- + Transporte de ozono (intercontinental, sinóptico, regional, local)

- El transporte hemisférico asociado al paso de sistemas frontales es limitado sobre la Península Ibérica debido al bloqueo que impone ls posición del anticiclón de las Azores en primavera y verano.

- En la Costa Mediterránea es determinante la contribución del transporte desde Europa y las recirculaciones de mesoescala, que afectan a toda la cuenca mediterránea occidental.

- En la Cornisa Cantábrica es también determinante el transporte transfronterizo desde Europa sobre la cornisa cantábrica y sobre el mediterráneo a través del Golfo de León.

Sumideros / destinos del Ozono troposférico (y precursores)??

- Transporte
- Destrucción química
- Deposición (seca y húmeda).

# Episodios en la Cornisa Cantábrica

CAPV: En el periodo (2001-2011) Hay 493 días con una media octohoraria máxima diaria superior a 120 μg/m<sup>3</sup> en alguna estación, la frecuencia más alta se da en junio y julio. Destacan las estaciones de Valderejo, Urkiola y Jaizkibel. Izki y Elciego también presentan un nº importante de superaciones (Albizuri, A, 2004, E & S , 2012).



Nº de superaciones del valor octohorario máximo diario (120 µg/m3) por hora del día: izq-Valderejo, drcha-Urquiola

- La mayoría de los episodios están asociados a un patrón meteorológico a nivel sinóptico con un centro de altas presiones al oeste y centro-Europa, responsable de una circulación general de viento de componente E, que puede variar del NE al SE, con posibilidad de circulaciones locales en la capa más superficial.

Es un escenario meteorológico recurrente, más frecuente a finales de primavera, que está detrás de la mayoría de las superaciones del umbral de información a la población en días consecutivos en la CAPV y es también la principal causa de superaciones del valor objetivo para la protección de la salud humana (Albizuri, 2004, 2012).

\* En la CC los episodios empiezan y terminan con concentraciones de ~ 65  $\mu$ g m<sup>-3</sup> (70  $\mu$ g/m<sup>3</sup> si la masa de aire procede del continente) (O Saviñao ~80  $\mu$ g m<sup>-3</sup>). (En el Mediterráneo las concentraciones de base se mantienen altas durante todo el episodio -y el periodo estival-, con promedios diarios por encima de 90-100  $\mu$ g m<sup>-3</sup>, siguiendo los ciclos de acumulación típicos del Mediterráneo Occidental).

\* En la CAV la generación de ozono atribuible a factores locales depende del patrón meteorológico y la ubicación de la estación. Las concentraciones horarias registradas pueden alcanzar ~115 µg/m<sup>3</sup> (120) de media, es decir la componente local puede añadir hasta ~50 µg/m<sup>3</sup> de media, distribuidos uniformemente o con un gradiente hacia el interior de hasta ~25 µg/m<sup>3</sup> de media en las condiciones sinópticas adecuadas: brisa de mar y/o desarrollo de bajas térmicas en la península (si la brisa de mar tiene un desarrollo limitado por la presencia de viento sur en altura, los máximos se registran en el interior de los valles costeros y no al sur de la CAV).

El aumento del nº de superaciones en un año dado depende en gran medida de la meteorología. Los niveles de O<sub>3</sub> registrados tienen, además de un origen fotoquímico local, un componente de transporte regional.

Los niveles más altos de ozono se dan en estaciones rurales, alejadas de los principales focos de precursores y bajo su influencia a escala local y/o regional. La complejidad de la orografía y de los flujos atmosféricos hacen que la distribución espacial de los máximos sea también compleja y variable, en general, aumentan con la altura de la estación y la distancia a la costa.

## Evolución dinámica documentada en la CAV

 - Una fase de acumulación en la que las concentraciones empiezan a subir en todas las estaciones de la CAV, como consecuencia del transporte de ozono y precursores de ozono en el seno de la capa límite marina, sumándose al efecto de las emisiones y la generación fotoquímica local.

La estratificación vertical de O<sub>3</sub> y contaminantes frescos y envejecidos en la baja atmósfera sobre la Bahía de Vizcaya se documentó por primera vez en vuelos de la campaña de verano del proyecto MECAPIP en 1989 (Millán et al. 1992). Un análisis más detallado de datos de los vuelos del norte reveló el transporte de contaminantes desde el Canal de la Mancha-Oeste de Francia a la CAV, alertando de la importancia las capas de reserva de ozono y precursores transportados en altura desde la Europa Atlántica en los incrementos de concentraciones de ozono en superficie en la costa y en las montañas del interior de la CAPV (Alonso et al., 2000). Este transporte tiene lugar en un escenario meteorológico típico de verano: el Anticiclón de las Azores extendiendo una dorsal de altas presiones sobre la Bahía de Vizcaya, forzando flujos del NE sobre la Cornisa Cantábrica.

 - Una fase aguda, en la que se dan las concentraciones máximas de O<sub>3</sub>, se inicia con la aportación de nuevas contribuciones de otras fuentes, vía transporte nocturno en la capa residual sobre áreas continentales (Gangoiti et al. 2002).

Los días con valores especialmente altos tienen en común una fuerte subsidencia anticiclónica y/o advección de aire cálido en la capa más baja propiciando una gran inestabilidad. Esta puede provocar que capas altas con concentraciones altas de O<sub>3</sub> y precursores, alcancen la capa más superficial, alcanzándose concentraciones horarias de hasta 150 µg/m<sup>3</sup> de media.

 - Una fase de disipación, en la que las concentraciones de ozono empiezan a bajar en todas las estaciones de la CAV. Se inicia cuando el anticiclón se desplaza hacia el este y reaparece el escenario sinóptico típico de verano en el área con la restauración del anticiclón de las Azores.

El análisis de los datos de ozono de Airbase de las estaciones del norte de España y el sur de Francia indica que estos episodios se registran en todo el Cantábrico y la zona oeste de los Pirineos, empezando de forma casi simultánea y con una intensidad y duración similares (Valdenebro et al., 2011).

# Mecanismos y vías de transporte: fase de acumulación



Se inicia con el desarrollo de un anticiclón sobre Europa Occidental. Las concentraciones de O<sub>3</sub> empiezan a aumentar en toda la Cornisa Cantábrica (CC) y SO de Francia coincidiendo con la llegada de emisiones del SO de Francia siguiendo el giro anticiclónico y la importación de contaminantes de la costa atlántica y norte de Francia (transporte diurno y nocturno en la capa límite marina).

La exportación de contaminantes desde la CAPV es hacia la costa atlántica de Portugal y el NO de la Península por dos vías principales: - transporte nocturno en la capa residual del Valle del Duero previa inyección en el régimen de brisas de mar-valle-baja térmica, y - transporte directo Este-Oeste siguiendo la costa por la vertiente norte de la CC. Coincidiendo con este transporte masivo de contaminantes se alcanzan las concentraciones máximas de ozono en el NO de la Península.

(Qué pasa en Asturias ??)

19 June 2001 06 00 UTC (0-1500 m MSL)



Arriba: carga y edad media de partículas emitidas desde Bilbao en la baja troposfera (0-1500 masl) a las 0600 UTC, 19 junio de 2001 (inicio fase acumulación). Abajo). Distribución vertical de las partículas en colores en un corte de la Península Ibérica centrado en 42°N (41°-43°), sobre el valle del Duero. Las líneas de contorno representan la distribución vertical de temperatura (°C) simulada por RAMS. La línea de puntos blancos indica el techo de la inversión de temperatura. El perfil del terreno en gris.

# Mecanismos y vías de transporte: pico de los episodios



Continúa la importación de emisiones de fuentes de la Europa Occidental Atlántica, a las que se suma la importación de contaminantes y precursores del Mediterráneo Occidental por dos vías: - a través del flanco norte de los Pirineos (por donde se suman las emisiones del Sur de Francia).

Ocasionalmente pueden sumarse emisiones procedentes del centro de la Península Ibérica.

Como consecuencia de esta convergencia, más la generación fotoquímica local, en esta fase se alcanzan las concentraciones máximas de ozono en la parte centro y este de la CC. El impacto de las emisiones de la CAPV sobre la parte oeste de la PI es más limitado, por el menor recorrido por el valle del Duero y la falta de continuidad del flujo hacia el O por la costa. Esta parece la causa del estancamiento en las concentraciones observadas en el O de la CC en esta fase.



Corte de la Península Ibérica, centrado en 42° N (41.5°–42.5° N), incluyendo el valle del Ebro. Distribución vertical de partículas, en color, de las emisiones del Mediterráneo Occidental (región D). Las líneas de contorno muestran la distribución vertical de temperaturas simulada (° C). La línea de puntos blancos el techo de la inversión de temperatura. La nube de partículas rodeada por la línea de trazos blancos se transporta desde el Mediterráneo al este de la Costa Atlántica de la Península (la CAPV). En negro el perfil del terreno.



Corte centrado en 43.5° N (43°- 44° N), por el norte de los Pirineos. Distribución vertical de partículas, en color, de a las emisiones del Mediterráneo Occidental (región D). Las líneas de contorno muestran la distribución vertical de temperaturas simulada (° C). La línea de puntos blancos el techo de la inversión de temperatura. La nube de partículas rodeada por la línea de trazos blancos se transporta desde el Mediterráneo al este de la Costa Atlántica de la Península Ibérica. En negro el perfil del terreno.



Corte centrado en 43.5° N (43°- 44° N), por el norte de los Pirineos. Distribución vertical de partículas, en color, de las emisiones de Madrid. Las líneas de contorno muestran la distribución vertical de temperaturas simulada (° C). La línea de puntos blancos el techo de la inversión de temperatura. La fracción principal del penacho, inyectada el día anterior por los vientos de ladera en la Sierra de Madrid a la troposfera media, se mueve a ~3000-5000 m con el viento del Sur que sopla a esa altura. Una fracción menor, sobre la inversión de subsidencia a 1000-1500 m, alcanza la costa norte, en la vertical de la CAPV después de su transporte nocturno sobre la Sierra de Madrid.

# Mecanismos y vías de transporte: fase de disipación



El debilitamiento/desplazamiento del anticiclón europeo y la restitución de flujos del oeste sobre la CC impiden el transporte desde el Mediterráneo hacia el este de la CC. Hay un transporte masivo oeste-este a lo largo de la CC hacia el sur de Francia, donde se alcanzan entonces las concentraciones máximas de ozono.

Al mismo tiempo, parte de las emisiones de la CC (principalmente de la CAPV) viajan por el valle del Ebro hacia el Mediterráneo.

El barrido completo de la CC puede durar uno o dos días, y la limpieza puede no completarse si se desarrolla un nuevo anticiclón sobre las islas británicas. Las concentraciones de O<sub>3</sub> bajan gradualmente de oeste a este hasta el sur de Francia (Pirineo occidental y central) donde pueden mantenerse altas durante varios días.



P95 anual de promedios octohorarios máximos diarios para las estaciones de Mundaka, Valderejo, Izki y Urkiola



Tendencia en los niveles de NO<sub>2</sub> registrados

# Promedio anual de medias diarias para las estaciones urbanas de Ategorrieta en Donostia y Mazarredo en Bilbao.

#### Evolución de emisiones CAPV (Inventarios oficiales).



# **COSTA MEDITERRÁNEA**

## CAV

Las superaciones del Umbral de Información suelen ocurrir al final de ciclos de recarga de 3-9 días, asociados a recirculaciones atmosféricas típicas de condiciones anticiclónicas y circulaciones de mesoescala. Estas situaciones finalizan generalmente con el paso de un sistema frontal que limpia la atmósfera, o la entrada de una masa aérea con diferentes propiedades físico- químicas (ejemplo, 16 de junio a 2 de julio 2002).



Figura 14: Evolución conjunta de las concentraciones de contaminantes y las variables meteorológicas en un periodo de 16 días de verano en la estación de Villafranca (Castellón). La entrada viento del NO la madrugada del día 24 interrumpe un periodo de 4 días de aumento progresivo en las concentraciones bajo predominio de las brisas. La bajada brusca de la temperatura y el aumento de la humedad relativa revela una masa de aire con diferentes propiedades físico-químicas. A partir de ahí se inicia otro periodo de recarga de otros 4 días que se interrumpe de la misma manera la madrugada del día 28. (*Promedios horarios UTC. DIR y RAD escala en el eje derecho.*)



Figura 15: (arriba) Duración de los ciclos de recarga y distribución estacional(para el nº total de ciclos y para aquellos que dan lugar a la superación del U.I). (Abajo) Duración promedio en días de los ciclos que producen la superación del U.I, y distribución semanal de los máximos alcanzados al final de un ciclo de recarga (para el nº total de ciclos y para aquellos que dan lugar a la superación del U.I). Estadísticas elaboradas a partir de los datos de la RVVCCA.

#### Características de los periodos de recarga (J. J. Dléguez, 2004)

i) Hay un aumento gradual de las concentraciones a lo largo de varios días consecutivos si las condiciones atmosféricas indicadas se mantienen.

ii) Los periodos de recarga equivalen a un 30% de los días entre Abril y Septiembre, duran entre 3 y 8 días (4-5 como promedio) y se registran tanto en la costa como en el interior.

iii) Rara vez se supera el Umbral de Información a la Población en más de 10 μg/m₃ y no dura más de 2 o 3 horas. En la costa los máximos se dan a partir de las 14 h y en el interior 1 o 2 horas después, tiempo de transporte por la brisa para cubrir la distancia.

iv) La distribución semanal de días en que se alcanzan las concentraciones máximas muestra que el número de días tiende a aumentar a lo largo de los días laborables y decae el fin de semana. Esta característica es un indicio de la acumulación de ozono en los días laborables - en los que se suman nuevas emisiones de precursores a una atmósfera que ya acumula ozono de días anteriores- y del efecto atenuador del fin de semana que no necesariamente interrumpe el ciclo, pero contribuye a evitar que en muchos casos la acumulación continue aunque las condiciones meteorológicas sean favorables.

Esta dinámica afecta a toda la cuenca mediterránea occidental (desde Reus hasta Algeciras), y contribuye a la acumulación de <mark>ozono, precursores y vapor de agua</mark> sobre el mar mediterráneo en los meses de primavera y verano.

Eventualmente los estratos de contaminantes formados por inyección orográfica en los sistemas montañosos paralelos a la costa en toda la cuenca, pueden situar concentraciones de ozono en la troposfera libre, desacopladas de la capa límite y bajo la influencia de circulaciones de mayor escala.

# Mecanismos y vías de transporte: condiciones normales



Campos de viento horizontal característicos en la cuenca mediterránea occidental (a ~ 200 m sobre el suelo), y viento vertical sobre el mar (escala de colores) (a) 0600 UTC y (b) 1800 UTC, 18 Julio 1991.

# Mecanismos y vías de transporte: condiciones perturbadas



Campos de viento horizontal característicos en la cuenca mediterránea occidental (a ~ 200 m sobre el suelo), y viento vertical sobre el mar (escala de colores) (c) 0600 UTC y (d) 1800 UTC, 29 Julio 1991.

## Mecanismos y vías de transporte: retorno a condiciones normales



Campos de viento horizontal característicos en la cuenca mediterránea occidental (a ~ 200 m sobre el suelo), y viento vertical sobre el mar (escala de colores) (e) 0600 UTC y (f) 1800 UTC, 29 Julio 1991.

## Qué pasa en la vertical ?



Trayectoria horizontal de una partícula en longitud–latitud (izq) y su proyección vertical en un plano a latitud constante (41.5° N) (dcha). Origen 0600 UTC, 15 Julio 1991 a 1000 m a.s.l. dentro del flujo de chorro del Golfo de Lion (trazo negro noche, trazo blanco día). Cuatro días y medio después, tras ser capturada en las recirculaciones costeras del este de la PI, sigue en la cuenca.



Modelo conceptual de las circulaciones atmosféricas en el mediterráneo occidental en verano. Con las principales vias de importanción y exportación de contaminantes y las interacciones entre escalas de movimiento atmosférico.

(Se presento por primera vez en la propuesta de proyecto SEMTOX, Millán et al. 1997)

## Otras áreas con condiciones adversas para la dispersión de contaminantes incluyen:

Areas del interior con condiciones geográficas y orográficas que favorecen el estancamiento y los fenómenos de inversión térmica y focos importantes de emisión, que pueden dar lugar a concentraciones elevadas sin necesidad de un periodo largo de acumulación:

- El área de Puertollano (Ciudad Real). Son habituales las superaciones de SO<sub>2</sub> y ozono, en ocasiones incluso en invierno a primera hora de la mañana, cuando el calentamiento del terreno comienza a formar la capa de mezcla y acaba por bajar a la superficie los estratos de contaminantes almacenados durante la noche en la capa límite residual.

- Esta situación se da también, con menos frecuencia e intensidad, en el entorno del complejo petroquímico de Reus (Tarragona).

- Valle bajo del Guadalquivir ??



#### Tendencias ???

Figura 55: Evolución de los promedios anuales de O<sub>3</sub> desde 2000 en el conjunto de estaciones representativas



#### Evolución de las emisiones (Air pollution fact sheet 2014 Spain)

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>)



Emissions by sector - 2012



Spain

OMN026.003 N02 Trapaspheric Column Amount (Clear, 0-30% Cloud) [10^15 molec/cm^2] (01Jan2007 - 31Dec2007)



OMN026.003 N02 Tropospheric Column Amount (Clear, 0-30% Cloud) [10^15 molec/cm^2] (01Jan2011 - 31Dec2011)



OMNO26.003 NO2 Tropospheric Column Amount (Clear, 0-30% Cloud) [10^15 molec/cm^2] (01Jan2005 - 31Dec2005)



OMN020.003 N02 Tropospheric Column Amount (Clear, 0-30% Cloud) [10^15 molec/cm^2] (01Jan2009 - 31Dec2009)









Borje R. et al. Environmental Modelling & Software 23 (2008), 1026

NO<sub>X</sub> (t)

0

1 - 100

101 - 200

201 - 300

301 - 400 401 - 500 501 - 1000 1001 - 10000

10001 - 15000 15001 - 20000



#### **Areas Urbanas**



Figura 8: Perfil semanal promedio de ozono en estaciones urbanas de Madrid, Barcelona, Valencia, Bilbao, y Palma de Mallorca. Los fines de semana la reducción del tráfico reduce sustancialmente las emisiones de NOx. Sin embargo ello conlleva un incremento de ozono de aproximadamente un 40% como promedio para las concentraciones máximas. Este fenómeno se conoce como "efecto fin de semana".



Figura 9: Ciclo anual promedio de O<sub>3</sub> y NO del conjunto de estaciones urbanas de Cataluña. Las fechas festivas (1 de Mayo, 24 Junio, 15 Agosto, 11 septiembre, 1 Noviembre, 25 y 26 Diciembre) muestran reducciones en el NO, asociadas a la reducción del tráfico, y aumentos simultáneos del ozono. **COVs precursores de ozono áreas urbanas: Bilbao, tendencias** (CG automático en línea, VOC Ozone Precursors Analyzer System, bidimensional (columna PLOT para los compuestos ligeros y BP-1 para los compuestos pesados), dos detectores FID. 62 NMHC, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, en muestras horarias de aire ambiente, 24 h. **1997-2001, 2004, 2007-2008.** 



Medias anuales de valores medios horarios de NMHC medidos en Bilbao, 1998–2001 y 2004



#### COVs precursores de ozono: Zorroza (63 compuestos). Tendencias 2006 - 2011

PFO C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Zorroza 2006-2011





#### HCNM C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> Zorroza 2006-2011

Evolución de concentraciones de HNNMtot (ppbC) y del potencial de formación de O<sub>3</sub>



# PFO Zorroza 2006-2011

42 /57

Qué pasa en las zonas rurales ?? Programa de medidas en el Parque Natural de Valderejo, Álava, 2003 - 2005 (Navazo et al., 2006, 2007 y 2008), 2009-2014. Porqué Valderejo ???











PFO C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Valderejo 2003-2012



HCNM C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Valderejo 2003-2012



PFO C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> Valderejo 2003-2012



**2**2003 **2**004 **2**005 **2**009\* **2**010 **2**011 **2**012

# PATRON DE EVOLUCIÓN HORARIA MEDIA

## VALDEREJO 2010-2012



# PATRON DE EVOLUCIÓN HORARIA MEDIA MENSUAL (2010)



## Episodio de Ozono, 6 - 9 Setiembre 2009

#### Temperatura y radiación solar



Ozono



#### **Biogénicos**





#### **Olefinas y acetileno**



#### **Aromáticos**



## Incremento de ozono (MIR)





Episodio de ozono en Valderejo, junio 2010



Episodio de ozono en Valderejo, julio 2012



Relación entre máximos diarios de O<sub>3</sub> y de temperatura (abril-septiembre), Valderejo (2004-2013).





Relación máximos diarios de ozono y de temperatura verano Morella (1997-2003) C

Medianas de máximso diarios de ozono y temperatura para diferentes masas de aire (CIBA, Valladolid) (1.5 - 1.9 µg m<sup>-3</sup> °C<sup>-1</sup>) García M. et al., Science of the Total Environment 348 (2005) 135–150

astell N, et al (Env	irom. Monitoring Assessment (2008) 136, 3
----------------------	---

Season	Ν	r	Equation
Summer Summer davtime	1271 730	0.590	$O_3 = (4.9 \pm 0.2)T + (-36.6 \pm 4.6)$ $O_2 = (5.0 \pm 0.3)T + (-39.1 \pm 6.7)$
Summer, night-time	541	N.S.	-

Correlations between ozone concentrations and temperature in summer

Correlación entre valores diurnos de Ozono y temperatura en verano en una estación urbana al NO de Málaga (Nov 1996 - Oct 1997). (Dueñas et. al. Scinece of the Total Environment (2002), 299, 97.

#### Mecanismos y vías de transporte (Relaciones receptor-fuente)

- Millán M.M., Artíñano B., Alonso L., Castro M., Fernandez-Patier R., Goberna J.(1992). Mesometeorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula. Air Pollution Research Report 44, Commission of the European Communities, Brussels, Belgium, 219 pp.

- Environment & Systems S.A. (1999): Contaminación fotoquímica en la CAPV. Servicio Publicaciones del Gobierno Vasco.

- Alonso L., Gangoiti G., Navazo M., Millán M., Mantilla E. (2000). Transport of Tropospheric Ozone over de Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain. Journal of Applied Meteorology 39, 475-486.

- Millán M. M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M. J., Alonso L., Gangoiti G., Navazo, M. (2000). Ozone cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. Journal of Applied Meteorology 39, 487-508.

- Gangoiti G., Alonso L., Navazo M., Albizuri A., Pérez-Landa G., Matabuena M., Valdenebro V., Maruri M., García J.A., Millán M. M.(2002). Regional transport of pollutants over de Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. Atmospheric Environment 36, 1349-1361.

- Albizuri A. (2005). Classification of meteorological patterns and its relation with the ozone episodes in the Basque Country. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Urban Air Quality (UAQ-2005). Valencia 100-103.

- Gangoiti G., Albizuri A., Alonso L., Navazo M., Matabuena M., Valdenebro V., García J.A., Millán M. M. (2006a). Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. www.atmos-chem-phys.net/6/1469/2006/

- Gangoiti G., Alonso L., Navazo M., García J.A., Millán M. M. (2006b). North African soil dust and European pollution transport to America during the warm season: Hidden links shown by a passive tracer simulation. Journal of Geophysical Research 111, D10109.

- Environment & Systems S.A. (2007): Caracterización de patrones meteorológicos a escala regional y local y su relación con los niveles de calidad del aire registrados en la CAPV. Servicio Publicaciones del Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz,

- Pérez-Landa, G.; Ciais, P.; Sanz, M.J.; Gioli, B.; Miglietta, F.; Palau, J.L.; Gangoiti Bengoa, Gotzon; Millán Muñoz, Millán (2007). Mesoscale circulations over complex terrain in the Valencia coastal region, Spain, Part 1: Simulation of diurnal circulation regimes, Atmospheric Chemistry and physics, 7, 1835–1849.

- Pérez-Landa, G.; Ciais, P.; Gangoiti Bengoa, Gotzon; Palau, J.L.; Carrara, A.; Gioli, B.; Miglietta, F.; Schumacher, M. ; Millán Muñoz, Millán; Sanz, M.J. (2007). Mesoscale circulations over complex terrain in the Valencia coastal region, Spain, Part 2: Modeling CO<sub>2</sub> transport using idealized surface fluxes, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 1851–1868.

- Pey, J.; Querol, X.; De la Rosa, J.; González-Castanedo, Y.; Alastuey, A.; Gangoiti, G.; Sánchez de la campa, A.; Alados-Arboledas, L.; Sorribas, M.; Pio, C.; Cachorro, V.; Piñeiro, M.; López-Mahia, P.; García-Gacio, D. (2008). Characterization of a long range transport pollution episode affecting PM in SW Spain, Journal of Environmental Monitoring, 10, 1158-1171, DOI: 10.1039/b809001g.

- V. Valdenebro, G. Gangoiti, A. Albizuri, L. Alonso, M. Navazo, J. A. García, J. Iza, M. M. Millán (2011). Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France- an interregional transport analysis. Atmospheric Environment 45, 1591-1603.

- Sáez De Cámara Oleaga, Estibaliz; Gangoiti Bengoa, Gotzon; Alonso Alonso, Lucio; Navazo Muñoz, Marino; Gómez Navazo, María Carmen; Iza López, Jon Mario; García Fernández, José Antonio; Ilardia Garmendia, Juan Luis; Millán Muñoz, Millán (2011). Water vapour accumulation mechanisms in the Western Mediterranean Basin and the development of European extreme rainfalls, Journal of Mediterranean Meteorology and Climatology, Tethys, 8, DOI: 10.3369/tethys.2011.8.10, 101-117.

- Gangoiti Bengoa, Gotzon; Sáez De Cámara Oleaga, Estibaliz; Alonso Alonso, Lucio; Navazo Muñoz, Marino; Gómez Navazo, María

Carmen; Iza López, Jon Mario; García Fernández, José Antonio; Ilardia Garmendia, Juan Luis; Millán Muñoz, Millán (2011). Origin of the water vapor responsible for the European extreme rainfalls of August 2002: 1. High-resolution simulations and tracking of air masses, Journal of Geophysical Research, 116, D21102.

- Gangoiti Bengoa, Gotzon; I. Gómez-Domenech; Sáez De Cámara Oleaga, Estibaliz; Alonso Alonso, Lucio; Navazo Muñoz, Marino; Iza López, Jon Mario; García Fernández, José Antonio; Ilardia Garmendia, Juan Luis; Millán Muñoz, Millán (2011). Origin of the water vapor responsible for the European extreme rainfalls of August 2002: 2. A new methodology to evaluate evaporative moisture sources, applied to the August 11-13 central European rainfall episode, Journal of Geophysical Research, 116 D21103.

- Environment & Systems S.A. (2012): Evolución de la calidad del aire en la CAPV en el periodo 2001-2011. Ref: OF-15/12.

#### Medida de COVNM tóxicos y precursores de ozono.

- Alonso, L, Durana, N., Navazo, M., García, J.A., Ilardia J.L. (1999) Determination of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere Using Two Complementary Analysis Techniques. JAWMA, 49, August 1999, 916-924.

- Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., García, J. A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C., Gangoiti, (2002). Online Hourly Determination of 62 VOCs in Ambient Air: System Evaluation and Comparison with Another Two Analytical Techniques. Journal Air & Waste Management Association, 52, 1176-1185.

- Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C. (2003). VOCs in urban and industrial atmospheres: Measurement techniques and data analysis. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 83, 199-217.

- Environment & Systems (2005). Puesta a punto, operación, tratamiento y control de calidad de datos de equipos BTX de la Red de Control de la Calidad del Aire de la C.A.P.V.

Durana, N., Navazo, M., Gómez, M.C., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, J.L., Iza J. (2006). Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an Urban Area: Main results and contribution of non traffic sources. Atmos. Environment, 40, 2860-2872.
Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, M.C., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J. (2008): High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. Environmental Monitoring and Assessment, 83, 53-68.

Environment & Systems (2007 a 2011). Determinación de COV tóxicos y precursores de ozono en la estación de medida de Zorroza.
 De Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza J. (2011). Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems. Science of the Total Environment 409,5459–5469.

De Blas M., Navazo M., Alonso L., Durana N., Gómez M. C., Iza, J. (2012). Simultaneous indoor and outdoor on-line hourly monitoring of atmospheric volatile organic compounds in an urban building, The role of inside and outside sources, Sci. of the Total Environ., 426, 327-335.
Ramón J., Navazo M., Durana N., Gómez M. C.; Uria I., Alonso L. (2013). Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles biogénicos en una atmósfera de fondo rural, Revista Ambiental: Agua Aire y Suelo, 1-24. ISSN 1900-9178.

De Blas M., Navazo M., Alonso L., Durana N., Iza J. (2013). Trichloroethylene, tetrachloroethylene and carbon tetrachloride in an urban atmosphere: mixing ratios and temporal patterns. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 93(2), 228-244.

De Blas M., Gómez M. C., Navazo M., Alonso L., Durana N., Iza J. (2014). Estimation of unidentified non-methane hydrocarbons in urban air based on highly correlated compound pairs, Atmospheric Environment, 98, 629-639.