



DOCTORAL THESIS

UNDERSTANDING TROPOSPHERIC OZONE EPISODES IN THE ATLANTIC SOUTHERN EUROPE WITH OPTIMIZED PHOTOCHEMICAL MODELING

MODELIZACIÓN FOTOQUÍMICA OPTIMIZADA APLICADA A LA COMPRESIÓN DE LOS EPISODIOS DE OZONO TROPOSFÉRICO EN EL ATLÁNTICO-SUR EUROPEO

Autor:

Eduardo De la Torre Pascual

Directores:

Dra. Dña. Estíbaliz Sáez de Cámara Oleaga

Dr. D. Gotzon Gangoiti Bengoa

Bilbao, mayo de 2021



DOCTORAL THESIS

UNDERSTANDING TROPOSPHERIC OZONE EPISODES IN THE ATLANTIC SOUTHERN EUROPE WITH OPTIMIZED PHOTOCHEMICAL MODELING

MODELIZACIÓN FOTOQUÍMICA OPTIMIZADA APLICADA A LA COMPRENSIÓN DE LOS EPISODIOS DE OZONO TROPOSFÉRICO EN EL ATLÁNTICO-SUR EUROPEO

Autor: Eduardo De la Torre Pascual

Directores: Dra. Dña. Estíbaliz Sáez de Cámara Oleaga

Dr. D. Gotzon Gangoit Bengoa

Bilbao, mayo de 2021

*Simulations are believed by no one except
those who conducted them.*

*Experimental results are believed by everyone
except those who conducted them.*

Anonymous

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas quiero agradecer a toda la gente que me ha ayudado y apoyado a lo largo de estos últimos cuatro años, sin ellos este trabajo no hubiera sido posible. En primer lugar, a mis directores de tesis: a Estíbaliz, por no sólo ayudarme durante el doctorado, sino también por iniciarme en esta carrera investigadora y guiarme en lo profesional; y a Gotzon, por transmitirme su pasión y sus conocimientos en esta línea de investigación. También quisiera agradecer al resto del profesorado del Grupo de Investigación Atmosférica que siempre ha estado ahí para echarme una mano en todo lo que he necesitado. Iñaki y Ana, parte de este trabajo es también vuestro, gracias a todos.

Mi especial agradecimiento a Joana y Carla de la Universidad de Aveiro, que dadas las excepcionales circunstancias en las que vivimos, habéis sido capaces de buscar tiempo y dedicación para aportar valor a esta tesis doctoral y guiarme en la investigación. Nos veremos más pronto que tarde, obrigado!

A parte de toda esta gente que me ha acompañado en la universidad, quisiera darles las gracias a aquellos que me apoyan siempre estén donde estén, a mi familia: a mis padres, a la amama Feli, y a mi hermano. También a mis amigos y compañeros de la carrera y de la universidad que siempre se han preocupado por mí.

Por último, quisiera agradecerle a la persona que ha estado conmigo en todos y cada uno de los días de esta tesis. Marta, gracias por tu infinita paciencia y por estar siempre ahí en lo mejor y en lo peor de estos últimos cuatro años, tu apoyo ha sido imprescindible.

¡Muchas gracias! Mila esker danoi!

ABSTRACT

According to the WHO, more than 98% of the European population is exposed to harmful levels of tropospheric ozone. In Southern Europe, the situation is even more serious because of the higher temperatures and hours of sunlight during the summer, which increase the photochemical production of this secondary pollutant. The development of effective ozone reduction strategies requires a better understanding of the production and transport mechanisms of this pollutant. This doctoral thesis shows how the combination of state-of-the-art meteorological-photochemical modeling systems and experimental data allows us to identify and quantify the main mechanisms of ozone transport and production in the Iberian Peninsula. Two episodes occurred in July 2016 and August 2018 have been analyzed, focusing on the characteristic situation of the Basque Country as a case study. The results show the transport of ozone and/or ozone precursors from the French Atlantic coast and adjacent air basins to this region. The transport between the different air basins of the Iberian Peninsula (Ebro, Duero, Tagus and Guadalquivir Valleys) and the impact of the ozone produced into receptor regions of the metropolitan areas of Madrid, Barcelona and Lisbon have been documented as well. In addition, the contributions through the main ozone transport routes to the Basque Country have been quantified.

LABURPENA

Europako biztanleriaren %98a baino gehiago ozono troposferikoaren maila kaltegarrien eraginpean dago OMEaren arabera. Europako hegoaldean, egoera askoz ere larriagoa da; izan ere, udan eguzki ordu gehiago egoteak zein temperatura handiagoa izateak bigarren mailako kutsatzaile honen ekoizpen fotokimikoa areagotzen du. Ozonoa murrizteko estrategia eraginkorrak garatzeko, ezinbestekoa da kutsatzaile hori ekoizten eta garraiatzen duten mekanismoak hobeto ezagutzea. Doktorego-tesi honetan erakusten da, azken belaunaldiko modelizazio meteorologiko-fotokimikoko sistemak eta datu esperimentalak konbinatzeak aukera ematen dutela Iberiar Penintsulako ozonoaren garraio- eta ekoizpen-mekanismo nagusiak identifikatzeko eta kuantifikatzeko. 2016ko uztailean eta 2018ko abuztuan gertatutako bi ozono gertaera aztertu dira, arreta berezia jarri da Euskal Autonomia Erkidegoaren egoera bereizgarrian, azterketa-kasu gisa. Lortutako emaitzen arabera ozonoa eta ozonoaren aitzindariak Frantziako kostalde atlantikotik eta alboko aire-arroetatik garraiatzen dira eskualde horretara. Iberiar Penintsulako arroen arteko garraioa (Ebro ibarra, Duero, Tajo eta Guadalquivir) agerian jarri da, baita Madril, Bartzelona eta Lisboako metropoli-

eremuek horien eskualde periferikoetan sorrarazten dituzten inpaktuak ere. Gainera, ozonoak Euskal Autonomia Erkidegora garraiatzeko dituen bide nagusien kuantifikazioa egin da, banan-banan.

RESUMEN

Más del 98% de la población europea está expuesta a niveles nocivos de ozono troposférico según la OMS. En el Sur de Europa, la situación es todavía más grave debido a que, las mayores temperaturas y horas de luz solar que se registran en la época estival incrementan la producción fotoquímica de este contaminante secundario. La elaboración de estrategias efectivas de reducción de ozono requiere un mayor conocimiento de mecanismos de producción y transporte de este contaminante. En esta tesis doctoral se muestra cómo la combinación de sistemas de modelización meteorológicos-fotoquímicos de última generación junto con datos experimentales permite identificar y cuantificar los principales mecanismos de transporte y producción de ozono en la Península Ibérica. Se han analizado dos episodios ocurridos en julio de 2016 y agosto de 2018, prestando especial atención a la situación característica de la Comunidad Autónoma del País Vasco como caso de estudio. Los resultados muestran el transporte de ozono y/o precursores de ozono desde la costa atlántica francesa y cuencas aéreas contiguas hacia esta región. También se ha documentado el transporte entre las distintas cuencas de la Península Ibérica (Valle del Ebro, Duero, Tajo y Guadalquivir) y el impacto del ozono producido en las regiones periféricas receptoras de las zonas metropolitanas de Madrid, Barcelona y Lisboa. Además, se han cuantificado las aportaciones a través de las principales vías de transporte del ozono a la Comunidad Autónoma Vasca.

Índice

CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1. Ozone	4
1.2. European Legislation	12
1.3. Current situation of ozone pollution in Southern Europe and Spain.....	14
1.4. Current situation of ozone pollution in the Basque Country	17
1.5. Objectives	23
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	25
2.1. Descripción de la zona de estudio.....	25
2.2. Selección de episodios.....	29
2.2.1. Episodio I: 14 de julio al 20 de julio de 2016.....	30
2.2.2. Episodio II: 1 de agosto al 7 de agosto de 2018.....	31
2.3. Sistemas de modelización y equipo de cálculo	33
2.3.1. Clúster de computación del GIA.....	35
2.3.2. Modelo meteorológico WRF.....	36
2.3.3. Modelo fotoquímico CAMx.....	37
2.3.4. Modelos de emisiones SMOKE y MEGAN.....	38
2.4. Configuración de las simulaciones meteorológicas y fotoquímicas	39
2.4.1. Simulación meteorológica	39
2.4.2. Simulación fotoquímica	47
2.5. Datos experimentales	54
2.5.1. Reanálisis meteorológicos	55
2.5.2. Radiosondeos	56
2.5.3. Datos de satélite	57
2.5.4. Inventarios de usos de suelo.....	57
2.5.5. Datos meteorológicos en superficie	57
2.5.6. Datos de calidad de aire en superficie.....	58
CAPÍTULO 3 ESTIMACIÓN DE LAS EMISIONES BIOGÉNICAS Y ANTROPOGÉNICAS	65
3.1. Introducción	65
3.2. Emisiones biogénicas	67
3.2.1. Metodología	68
3.2.2. Resultados de emisiones mejoradas.....	81
3.2. Emisiones antropogénicas	86
3.2.1. Metodología	87
3.2.2. Resultados de emisiones mejoradas.....	96

CAPÍTULO 4 RESULTADOS	107
4.1. Episodio I: Episodio de contaminación por ozono troposférico del 14 al 20 de julio de 2016	108
4.1.1. Península Ibérica	108
4.1.2. Comunidad Autónoma Vasca.....	156
4.2. Episodio II: Episodio de contaminación por ozono troposférico del 1 al 7 de agosto de 2018.....	193
4.2.1. Península Ibérica	193
4.2.2. Comunidad Autónoma Vasca.....	238
CHAPTER 5 CONCLUSIONS	273
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	281
ANEXOS	297
ANEXO I: HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS	299
ANEXO II: ÍNDICES ESTADÍSTICOS.....	301
ANEXO III: EMISIONES	305
Emisiones Biogénicas	305
Emisiones Antropogénicas	311
ANEXO IV: RESULTADOS DE LOS ÍNDICES ESTADÍSTICOS.....	317

Figures

Figure 1-1. NO to NO ₂ conversion and ozone formation schemes: A) in the absence of VOCs and B) in the presence of VOCs. (Atkinson, 2000)	2
Figure 1-2. Schematic representation of the free radical-catalyzed oxidation of a generic saturated hydrocarbon, RH, to its first generation oxidized product, R-HO. The key role played by the NO _x species in the chain-propagating process is also illustrated, which leads to the generation of O ₃ as a by-product. Source: Jenkin & Clemitshaw (2000).....	7
Figure 1-3. O ₃ mixing ratios (ppb) as a function of VOC and NO _x emissions as computed using the UKCA model of atmospheric chemistry. Source: Monks et al. (2015).	7
Figure 1-4. Harmful effects of ozone pollution and particle pollution to children and adults. Source: American Lung Association.....	9
Figure 1-5. (1) EU urban population exposed to harmful levels of air pollutants in 2013-2015 according to: (2) EU limit or target values and (3) WHO guideline values. Source: EEA, 2017.	10
Figure 1-6. European arable land exposure to AOT40 levels in 1996-2018. Source: EEA 2020.	11
Figure 1-7. In a continental chemistry transport simulation with the CHIMERE model at a resolution of 8 km, major urban centers in Northern and Central Europe highlight the NO _x titration process (left: summertime average of daily maximum O ₃) (µg·m ⁻³), while the total oxidant level (right: O _x as NO ₂ +O ₃ , annual mean) (µg·m ⁻³) is high in most European cities. Source: Monks et al. (2015).	14
Figure 1-8. Schematic of the atmospheric circulations in the coastal regions of the western Mediterranean on a summer day (adapted). Source: Millán et al. (2002).....	15
Figure 1-9. Number of exceedances of the Target Value (TV) and Long Term Objective (LTO) for ozone in Spain during the years 2016-2019. Green: no exceedances in LTO nor TV, Orange: exceedances in LTO but not in TV, Red: exceedances in TV. Source: http://sig.mapama.es/calidad-aire/	16
Figure 1-10. Basque Country (BC) location in Northern Iberia.	18
Figure 1-11. Estimation of population exposure by age range to ozone levels in the Basque Country. Source: GV (2017).	19
Figure 1-12. Main pathways documented during ozone pollution episodes in the BC. Source: Valdenebro et al. (2011).	20

Figuras

Figura 2-1. Mapa orográfico de la Península Ibérica y localización de la CAV (descripción de esta región en Figura 2-2). Fuente: Elaboración propia.....	26
Figura 2-2. Mapa orográfico de la CAV con los límites geográficos de los tres territorios históricos, núcleos industriales (puntos naranjas), urbanos (puntos azules) y zonas rurales de interés (puntos verdes) y vías principales de transporte terrestre (trazados rojos). Fuente: Elaboración propia.....	27
Figura 2-3. Localización de las estaciones de medición de la RCAPV empleadas para la selección de episodios por su representatividad. Fuente: Elaboración propia.	29
Figura 2-4. Concentraciones de ozono octohorarias medidas en las estaciones de la RCAPV en el periodo del 14 de julio al 20 de julio de 2016. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 2-5. Concentraciones de ozono octohorarias medidas en las estaciones de la RCAPV en el periodo del 1 de agosto al 7 de agosto de 2018. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 2-6. Clúster de Cálculo del GIA.....	35

Figura 2-7. Mallas empleadas en las simulaciones meteorológicas y fotoquímicas: sobre su mapa topográfico: d01 –Europa y Norte de África, d02 –Península Ibérica-, d03 – Norte de Península Ibérica- y d04 –CAV y regiones limítrofes. Fuente: Elaboración propia.	41
Figura 2-8. Ejemplo de la representación de la estructura vertical de modelo WRF con 6 niveles verticales η (Skamarock et al., 2008).....	42
Figura 2-9. Esquema gráfico de la modelización meteorológica realizada con el modelo WRF.	47
Figura 2-10. Esquema de las bases de datos y herramientas de procesado empleadas para la modelización fotoquímica con CAMx.....	53
Figura 2-11. Esquema de las herramientas de post-procesado empleados para la modelización fotoquímica con CAMx.....	54
Figura 2-12. Localización de los sondeos meteorológicos empleados para la validación de la modelización meteorológica (marcas azules). Fuente: Universidad de Wyoming.	56
Figura 2-13. Localización de las estaciones de observación de Calidad del Aire de la Península Ibérica seleccionadas para la evaluación de las simulaciones fotoquímicas sobre mapa topográfico. Fuente: Elaboración propia.	61
Figura 2-14. Zonificación de municipios de la CAV para la medición del ozono troposférico. Fuente: https://www.euskadi.eus/informacion/ozono-troposferico/web01-a2ingair/es/	62
Figura 2-15. Estaciones de la red de Calidad del Aire del País Vasco (blancos) y estaciones meteorológicas de EUSKALMET (negros) seleccionadas para la evaluación de la modelización meteorológica y fotoquímica. Fuente: Elaboración propia.	63
Figura 3-1. Dependencia de los factores de actividad en función de la temperatura a $PAR = 1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. MTS son Monoterpenos de Síntesis y MTP son Monoterpenos de almacenamiento. Fuente: Oderbolz et al. (2013).	69
Figura 3-2. Dependencia de la radiación del Factor de Corrección Ambiental (γ) a $T=30^{\circ}\text{C}$ (OVOC= COV Oxigenados). Fuente: Oderbolz et al. (2013).	70
Figura 3-3. Ejemplo tomado de Saitoh et al. (2012) en la que se muestra la variabilidad visual (imagen superior) y numérica (gráfico inferior) del LAI a lo largo de los días del año 2005.....	71
Figura 3-4. Esquema de datos de entrada y salida y de algoritmos de cálculo empleados por MEGAN. Fuente: Elaboración propia a partir del manual de MEGAN.	72
Figura 3-5. Esquema de modelización de COVB para los episodios seleccionados. Fuente: Elaboración propia.	73
Figura 3-6. Disponibilidad de versiones del IFN para España: en azul se muestran las provincias con el IFN4 (más actual y de mayor resolución) y en verde las provincias con el IFN3. Fuente: Elaboración propia.....	75
Figura 3-7. Distribución de la vegetación de España en mayo de 2010. Fuente: Mapa Forestal de España.....	75
Figura 3-8. Esquema metodológico para la transformación y adaptación del IFN de España para su introducción en MEGAN 3. Fuente: Elaboración propia.....	76
Figura 3-9. a) Porcentaje de fracción arbolada: a.1) BBDD-IFN y a.2) BBDD-MEGAN. b) Porcentaje de fracción de matorral: b.1) BBDD-IFN y b.2) BBDD-MEGAN.	77
Figura 3-10. a) Porcentaje de fracción compuesta por herbazales: a.1) BBDD-IFN y a.2) BBDD-MEGAN. b) Porcentaje de fracción compuesta de cultivos: b.1) BBDD-IFN y b.2) BBDD-MEGAN.....	78
Figura 3-11. Distribución de especies de vegetación o “ecotype”: BBDD-IFN (panel izquierdo) y BBDD-MEGAN (panel derecho). Los colores aleatorios de ambos mapas representan distintas especies de vegetación.	78

VII

Figura 3-12. Distribución del LAI ($m^2 \cdot m^{-2}$) en Europa y Norte de África para el periodo comprendido entre el 14 de julio y el 20 de julio de 2016.	80
Figura 3-13. Distribución del LAI ($m^2 \cdot m^{-2}$) en la Península Ibérica y regiones limítrofes para el periodo comprendido entre el 14 de julio y el 20 de julio de 2016.	80
Figura 3-14. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.	81
Figura 3-15. Emisión promedio horaria de MT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.	82
Figura 3-16. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	83
Figura 3-17. Emisión promedio horaria de MT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	83
Figura 3-18. Suma de emisiones biogénicas simuladas para el episodio de julio de 2016 empleando BBDD-IFN y BBDD-MEGAN para ISOP (gráfica superior) y MT (gráfica inferior).	84
Figura 3-19. Suma de emisiones biogénicas simuladas para el episodio de agosto de 2018 empleando BBDD-IFN y BBDD-MEGAN para ISOP (gráfica superior) y MT (gráfica inferior).	85
Figura 3-20. Esquema de procesamiento de emisiones antropogénicas para la modelización fotoquímica a partir de dos inventarios de emisiones.	91
Figura 3-21. Perfiles temporales aplicados a emisiones antropogénicas por SNAP: la figura superior muestra la distribución semanal (coeficientes diarios) y la figura superior la distribución diaria (coeficientes horarios) de las emisiones.	94
Figura 3-22. Emisiones horarias de NO para un día laborable de agosto de 2018 a las 04, 10, 16 y 22 UTC para el dominio principal (d01).	96
Figura 3-23. Igual que la Figura 3-21 para el compuesto PARAF.	97
Figura 3-24. Igual que la Figura 3-21 para el compuesto CO.	98
Figura 3-25. Emisiones horarias de CH ₄ para un día laborable a las 16 UTC para el dominio principal (d01).	99
Figura 3-26. Emisiones horarias de NO para un día laborable en las horas indicadas para el dominio d02.	99
Figura 3-27. Igual que la Figura 3-26 para el compuesto PARAF.	100
Figura 3-28. Emisiones horarias de NO para un día laborable a las 04, 10, 16 y 22 UTC para el dominio d04 a partir de EDGAR.	102
Figura 3-29. Emisiones antropogénicas horarias de NO mejoradas con el inventario regional para la malla d04.	103
Figura 3-30. Emisiones horarias de PARAF para un día laborable a las 04, 01. 16 y 22 UTC para el dominio d04 a partir de EDGAR.	104
Figura 3-31. Emisiones antropogénicas horarias de PARAF mejoradas con el inventario regional para la malla d04.	105
Figura 4-1. Mapas sinópticos del periodo comprendido entre el 14 y 19 de julio de 2016 a las 12:00 UTC. Las líneas blancas indican la presión y la escala de colores representa la altura geopotencial a 500 hPa. Fuente: http://www.wetterzentrale.de/	110
Figura 4-2. Campos de viento y temperatura en superficie de reanálisis ERA-5 (paneles izquierdos) y modelización WRF en la malla d02 (paneles derechos para los días 15-17 de julio de 2016.	111

Figura 4-3. Igual que la Figura 4-2 para los días 18-20 de julio de 2016.....	112
Figura 4-4. Campos de viento de ERA-5 a 850 hPa (paneles izquierdos) y simulados en WRF a 1500 m s.n.m. (paneles derechos) para los días 15 y 16 de julio de 2016.	113
Figura 4-5. Igual que la Figura 4-4 para los días 17, 18 y 19 de julio de 2016.	114
Figura 4-6. Campos de viento de ERA-5 a 700 hPa (paneles derechos) y simulados en WRF a 3000 m s.n.m.) para los días 15 y 16 de julio de 2016.....	115
Figura 4-7. Igual que la Figura 4-4 para los días 17,18 y 19 de julio de 2016.	116
Figura 4-8. Vectores de viento registrados en radiosondeos (izquierda) y simulaciones WRF (derecha) para el periodo 14-21 de julio de 2016. La gama de colores representa en todos los gráficos la simulación de la dirección del viento y el tamaño de los vectores su intensidad. Estación de Lisboa (paneles superiores) y Burdeos (paneles inferiores).	117
Figura 4-9. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado por WRF-CAMx en d02 para las 16 UTC de los días 15, 16 y 17 de julio de 2016. Los paneles izquierdos muestran la concentración de ozono y viento en superficie y los paneles derechos la concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. Vientos inferiores a $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se omiten gráficamente.	119
Figura 4-10. Igual que la Figura 4-9 para los días 18, 19 y 20 de julio de 2016.	120
Figura 4-11. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones de la Cuenca del Duero para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.	122
Figura 4-12. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 para las 06, 12 y 18 UTC del día 15 de julio de 2016. Leyenda de la Figura 4-9.	123
Figura 4-13. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 16 de julio.....	124
Figura 4-14. Igual que la Figura 4-11 para la estación ubicada en el interior de Portugal, Forno do Monte (FRN).	125
Figura 4-15. Igual que la Figura 4-11 para para las estaciones de la costa atlántica.	126
Figura 4-16. Igual que la Figura 4-11 para para las estaciones de la Cuenca del Tajo.	128
Figura 4-17. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 17 de julio de 2016.	130
Figura 4-18. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 18 de julio de 2016.	131
Figura 4-19. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de la Cuenca del Guadiana.	132
Figura 4-20. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Litoral Atlántico Andaluz y Algarve.	133
Figura 4-21. Igual que la Figura 4-11 para la estación de Sevilla.	135
Figura 4-22. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Litoral Mediterráneo Andaluz.	136
Figura 4-23. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de las Islas Baleares.	137
Figura 4-24. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de Cataluña y Comunidad Valenciana.	139
Figura 4-25. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 19 de julio de 2016.	140
Figura 4-26. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 20 de julio de 2016.	141
Figura 4-27. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Valle del Ebro.	142
Figura 4-28. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d03 para el análisis de los procesos atmosféricos y	

mecanismos de transporte de contaminantes en el Valle del Ebro para el episodio de julio de 2016.	143
Figura 4-29. Cortes verticales a lo largo del Valle del Ebro de las concentraciones de ozono simuladas (escala de colores) y corrientes del viento horizontal (líneas) proyectado junto con el viento vertical amplificado (x10) en altura sobre la superficie, los días 16, 17 y 18 de julio de 2016 a las 12 y 16 UTC.	146
Figura 4-30. Igual que la Figura 4-29 para los días 19 y 20 de julio de 2016 a las 12 y 16 UTC.	147
Figura 4-31. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de la Cornisa Cantábrica.	148
Figura 4-32. Diferencia de concentraciones de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) simuladas en superficie empleando MEGAN con dos inventarios de usos de suelo diferentes: Representación gráfica de diferencia entre MEGAN (alimentado con IFN) y MEGAN (alimentado por defecto con BBDD de MEGAN) para los días del episodio (15-20 de julio 2016) a las 16 UTC.	153
Figura 4-33. Campos de viento (vectores) y temperatura en superficie (escala de colores) de la modelización WRF en la malla de la CAPV (d04) para los días 15-20 de julio de 2016 a las 12 UTC.	157
Figura 4-34. Comparación de las series temporales de dirección de viento, velocidad de viento y temperatura observadas (rojo) y simuladas (azul) para la estación de Algorta para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.	158
Figura 4-35. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Deusto.	159
Figura 4-36. Igual que la Figura 4-34 para para la estación de Azpeitia.	160
Figura 4-37. Igual que la Figura 4-34 para para la estación de Jaizkibel (510 m s.n.m.).	160
Figura 4-38. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Oiz (980 m s.n.m.).	161
Figura 4-39. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Valderejo.	162
Figura 4-40. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Elciego.	163
Figura 4-41. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 y d04 para las 16 UTC el día 15 de julio de 2016. Ozono y viento en superficie (paneles izquierdos) y concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. (paneles derechos). Vientos inferiores a $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se omiten gráficamente.	166
Figura 4-42. Igual que la Figura 4-41 para los días 16 y 17 de julio de 2016.	167
Figura 4-43. Igual que la Figura 4-41 para los días 18 y 19 de julio de 2016.	168
Figura 4-44. Igual que la Figura 4-41 para el día 20 de julio de 2016.	169
Figura 4-45. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones del Litoral de la CAV para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016 para el dominio de la CAV: Muskiz (musk), Algorta (algo), Mundaka (mund), Pagoeta (pago), Jaizkibel (jaiz) y Avenida Tolosa en Donostia / San Sebastián (avto).	171
Figura 4-46. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 16 de julio de 2016.	172
Figura 4-47. Igual que la Figura 4-46 para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 17 y 18 de julio de 2016.	173
Figura 4-48. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de Bilbao: Parque Europa (euro) y Arraiz (arra).	174
Figura 4-49. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 19 de julio.	175

Figura 4-50. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de los Valles Cantábricos de la CAV: Llodio (llod), Durango (dura), Urkiola (urki) y Azpeitia (azpe).....	176
Figura 4-51. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de los Valles Interiores de la CAV: Agurain (agur), Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz (ffar) y Valderejo (vald).....	177
Figura 4-52. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d04 para el análisis de las dinámicas del interior y del litoral de la CAV para el episodio de julio de 2016.....	179
Figura 4-53. Cortes verticales de la atmósfera basados en la Figura 5-51 con las concentraciones de ozono simuladas y corrientes del viento horizontal junto con el viento vertical amplificado (x10) en altura sobre el nivel del mar, los días 16, 17 y 18 de julio de 2016 a las 12 y 18 UTC.	180
Figura 4-54. Igual que la Figura 4-54 para los días 19 y 20 de julio de 2016.	181
Figura 4-55. Igual que la Figura 4-45 para la estación de Elciego en el Valle del Ebro.....	182
Figura 4-56. Comparación de series temporales de ozono simuladas, con dos inventarios distintos de emisión (líneas azul y verde), y observadas (línea roja) para estaciones seleccionadas de la CAV en el periodo 14 al 21 de julio de 2016: Avenida de Tolosa en Donostia / San Sebastian (avto), Llodio (llod), Jaizkibel (jaiz) y Urkiola (urki)	186
Figura 4-57. Resultados de la contribución de diferentes aportaciones a los niveles de ozono simulados para la CAV para el episodio de contaminación por ozono de julio de 2016 de la herramienta IPR para la malla d04.....	189
Figura 4-58. Mapas sinópticos del periodo comprendido entre el 1 y 8 de agosto de 2018 a las 12:00 UTC. Las líneas blancas indican la presión y la escala de colores representa la altura geopotencial a 500 hPa. Fuente: http://www.wetterzentrale.de/	196
Figura 4-59. Campos de viento y temperatura en superficie de reanálisis ERA-5 (paneles izquierdos) y modelización WRF en la malla d02 (paneles derechos para los días 2-4 de agosto de 2018.....	197
Figura 4-60. Igual que la Figura 4-59 para los días 5, 6 y 7 de agosto.....	198
Figura 4-61. Campos de viento de ERA-5 a 850 hPa (paneles izquierdos) y simulados en WRF a 1500 m s.n.m.(paneles derechos) para los días 2, 3 y 4 de agosto de 2018.....	199
Figura 4-62. Igual que la Figura 4-61 para los días 5, 6 y 7 de agosto de 2018.....	200
Figura 4-63. Campos de viento de ERA-5 a 700 hPa (paneles derechos) y simulados en WRF a 3000 m s.n.m.) para los días 2, 3 y 4 de agosto de 2018.	201
Figura 4-64. Igual que la Figura 4-63 para los días 5, 6 y 7 de agosto de 2018.....	202
Figura 4-65. Vectores de viento registrados en radiosondeos (izquierda) y simulaciones WRF (derecha) para el periodo 1-7 de agosto de 2018. La gama de colores representa en todos los gráficos la simulación de la dirección del viento y el tamaño de los vectores su intensidad. Estación de Murcia (paneles superiores) y Lisboa (paneles inferiores).	203
Figura 4-66. Igual que la Figura 4-65 para las estaciones de Santander (paneles superiores) y Burdeos (paneles inferiores).....	204
Figura 4-67. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado por WRF-CAMx en d02 para las 16 UTC de los días 1, 2 y 3 de agosto de 2018. Los paneles izquierdos muestran la concentración de ozono y viento en superficie y los paneles derechos la concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. Vientos inferiores a 2 m·s ⁻¹ se omiten gráficamente.	207

Figura 4-68. Igual que la Figura 4-67 para los días 4-7 de agosto de 2018.	208
Figura 4-69. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones de la Cuenca del Duero para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.	209
Figura 4-70. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Interior de Portugal.	211
Figura 4-71. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Costa Atlántica.	212
Figura 4-72. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 para las 06, 12 y 18 UTC del día 2 de agosto de 2018. Leyenda de la Figura 4-68.	213
Figura 4-73. Igual que la figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 3 de agosto de 2018.	214
Figura 4-74. Igual que la figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 4 de agosto de 2018.	215
Figura 4-75. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cuenca del Tajo.	217
Figura 4-76. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 5 de agosto de 2018.	218
Figura 4-77. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cuenca del Guadiana.	219
Figura 4-78. Igual que Figura 4-69 para las estaciones del Litoral Atlántico y Algarve.	221
Figura 4-79. Igual que Figura 4-69 para la estación de Sevilla en el Valle del Guadalquivir.	222
Figura 4-80. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Litoral Mediterráneo de Andalucía.	223
Figura 4-81. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de las Islas Baleares,	224
Figura 4-82. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 6 de agosto de 2018.	225
Figura 4-83. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 7 de agosto de 2018.	226
Figura 4-84. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de Cataluña y Comunidad Valenciana.	228
Figura 4-85. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Valle del Ebro.	229
Figura 4-86. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cornisa Cantábrica.	230
Figura 4-87. Diferencia de concentraciones de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) simuladas en superficie empleando MEGAN con dos inventarios de usos de suelo diferentes: Representación gráfica de diferencia entre MEGAN (alimentado con IFN) y MEGAN (alimentado por defecto con BBDD de MEGAN) para los días del episodio (2-7 de agosto de 2018) a las 16 UTC.	235
Figura 4-88. Campos de viento (vectores) y temperatura en superficie (escala de colores) de la modelización WRF en la malla de la CAPV (d04) para los días 2-7 de agosto de 2018 a las 12 UTC.	239
Figura 4-89. Comparación de las series temporales de dirección de viento, velocidad de viento y temperatura observadas (rojo) y simuladas (azul) para la estación de Algorta para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.	240
Figura 4-90. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Deusto en Bilbao.	241
Figura 4-91. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Durango.	241
Figura 4-92. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Oiz.	242
Figura 4-93. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Jaizkibel.	242
Figura 4-94. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Valderejo.	243
Figura 4-95. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Elciego.	244
Figura 4-96. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d04 para las 16 UTC de los días 15, 16 y 17 de julio.	

Ozono y viento en superficie (paneles izquierdos) y concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. (paneles derechos). Vientos inferiores a 2 m·s ⁻¹ se omiten gráficamente.....	248
Figura 4-97. Igual que la Figura 4-96 para los días 4-7 de agosto de 2018.	249
Figura 4-98. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d04 para el análisis de las dinámicas del interior y del litoral de la CAV para el episodio de agosto de 2018.	250
Figura 4-99. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 2 de agosto.	251
Figura 4-100. Cortes verticales de la atmósfera basados en la Figura X-X con las concentraciones de ozono simuladas y corrientes del viento horizontal proyectado junto con el viento vertical amplificado (x10) en altura sobre el nivel del mar, desde las 12 UTC del día 1 de agosto hasta las 00 UTC del día 3 de agosto.	252
Figura 4-101. Igual que la Figura 4-99 para el día 3 de agosto.	253
Figura 4-102. Igual que la Figura 4-100 desde las 12 UTC del 3 de agosto hasta las 00 UTC del 5 de agosto.	254
Figura 4-103. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para el episodio del 1 al 8 de agosto para las estaciones de los Valles Interiores de la CAV: Agurain (agur), Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz (ffar) y Valderejo (vald).	255
Figura 4-104. Igual que la Figura 4-103 para la estación de Elciego en el Valle del Ebro.....	256
Figura 4-105. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones de los Valles Cantábricos de la CAV: Zalla (zall), Durango (dura), Urkiola (urki) y Zumarraga (zuma).	257
Figura 4-106. Igual que la Figura 4-99 para los días 4 y 5 de agosto.....	258
Figura 4-107. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones de Bilbao: Parque Europa (euro) y Arraiz (arra).....	259
Figura 4-108. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones del Litoral de la CAV: Muskiz (musk), Algorta (algo), Mundaka (mund), Pagoeta (pago), Jaizkibel (jaiz) y Puyo en Donostia / San Sebastián (puio).	260
Figura 4-109. Igual que la Figura 4-99 para los días 6 y 7 de agosto de 2018.....	262
Figura 4-110. Comparación de series temporales de ozono simuladas, con dos inventarios distintos de emisión (líneas azul y verde), y observadas (línea roja) para estaciones seleccionadas de la CAV en el periodo 1 al 7 de agosto de 2018: Puyo en Donostia / San Sebastian (puio), Llodio (llod), Jaizkibel (jaiz) y Urkiola (urki).....	265
Figura 4-111 Resultados de la contribución de diferentes aportaciones a los niveles de ozono simulados para la CAV para el episodio de contaminación por ozono de agosto de 2018 de la herramienta IPR para la malla d04.....	269
Figura A-1. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.	305
Figura A-2. Emisión promedio horaria de MT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.....	306
Figura A-3. Emisión promedio horaria de SQT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.....	306
Figura A-4. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.....	307

XIII

Figura A-5. Emisión promedio horaria de SQT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.	307
Figura A-6. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.	308
Figura A-7. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	308
Figura A-8. Emisión promedio horaria de MT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	309
Figura A-9. Emisión promedio horaria de SQT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	309
Figura A-10. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	309
Figura A-11. Emisión promedio horaria de SQT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	310
Figura A-12. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).	310
Figura A-13. Emisiones horarias (102 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d02.	312
Figura A-14. Emisiones horarias (103 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CH ₄ para un día laborable para el dominio d02.	312
Figura A-15. Emisiones horarias (10 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.	313
Figura A-16. Emisiones horarias (102 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CH ₄ para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.	313
Figura A-17. Emisiones horarias (10 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.	314
Figura A-18. Emisiones horarias (102 mol·h ⁻¹) a las 16:00 UTC de CH ₄ para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.	314
Figura A-19. Emisiones antropogénicas horarias totales de CO para el dominio d04 a partir de los inventarios de la CAV y EDGAR.	315
Figura A-20. Emisiones antropogénicas horarias totales de CH ₄ para el dominio d04 a partir de los inventarios de la CAV y EDGAR.	316

Tables

Table 1-1. Ozone target values and long-term objectives according to 2008/50/EC.	13
Table 1-2. Ozone information and alert threshold according to 2008/50/EC.	13

Tablas

Tabla 2-1. Número de estaciones de la RCAPV que superan el VL por día durante el episodio de julio de 2016. Fuente: Elaboración propia.....	31
Tabla 2-2. Número de estaciones de la RCAPV que superan el VL por día durante el episodio de agosto de 2018. Fuente: Elaboración propia.	33
Tabla 2-3. Características espaciales de las mallas empleadas en WRF.	42
Tabla 2-4. Niveles verticales definidos en el modelo meteorológico WRF.	43
Tabla 2-5. Parametrizaciones seleccionadas para las simulaciones meteorológicas.....	44
Tabla 2-6. Fechas de inicio y finalización de la modelización meteorológica con WRF.	46
Tabla 2-7. Características espaciales de las mallas empleadas en CAMx.....	48
Tabla 2-8. Niveles verticales definidos en el modelo fotoquímico CAMx.....	48
Tabla 2-9. Fechas de inicio y finalización de la modelización fotoquímica con CAMx.....	49
Tabla 2-10. Resumen de los procesos y parametrizaciones escogidos para las simulaciones con CAMx.	50
Tabla 2-11. Requisitos genéricos de entrada del modelo fotoquímico CAMx.	51
Tabla 2-12. Datos experimentales empleados para la realización y validación de la modelización fotoquímica.	55
Tabla 2-13. Zonificación propuesta para el análisis de la modelización fotoquímica en la Península Ibérica.	59
Tabla 2-14. Selección de estaciones de calidad del aire de la Península Ibérica para la evaluación de las simulaciones del modelo fotoquímico. Tipos de estación: F (Fondo), T (Tráfico), I (Industrial). Área: R (Rural), S (Suburbana), U (Urbana). Las estaciones marcadas en verde pertenecen a Portugal. Las estaciones con * están disponibles sólo para el episodio del año 2016. Las estaciones con ** están disponibles sólo para el episodio del año 2018.	60
Tabla 2-15. Selección de estaciones de calidad del aire del País Vasco para la evaluación del modelo fotoquímico. Tipos de estación: F (Fondo), T (Tráfico), I (Industrial). Área: R (Rural), S (Suburbana), U (Urbana). Las estaciones con * están disponibles sólo para el episodio del año 2016. Las estaciones con ** están disponibles sólo para el episodio del año 2018.....	64
Tabla 3-1. Sectores principales de la metodología CORINAIR 94 y su correspondencia con su sector. Fuente: EEA,2016.....	88
Tabla 3-2. Correspondencia de los sectores de emisiones de EDGAR (IPCC) con sectores SNAP empleado para su distribución temporal.	89
Tabla 3-3. Correspondencia de los sectores de emisión de Zuazo (2019) con sectores SNAP para su distribución temporal.....	91
Tabla 3-4. Perfil de composición de NOx basado en el promedio general de SPECIATE. (MM=Masa Molecular).	92

Tabla 3-5. Perfil de composición de COV basado en el promedio general de SPECIATE y perfil de composición de COVDM recalculado a partir del perfil de SPECIATE. (MM=Masa Molecular).....	93
Tabla 4-1. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire de la PI durante el episodio del 14 de julio al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	151
Tabla 4-2. Evaluación estadística del desempeño del modelo meteorológico WRF para los índices estadísticos del episodio de ozono de 2016.....	164
Tabla 4-3. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 14 de julio al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	184
Tabla 4-4. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire de la PI durante el episodio del 1 de agosto al 7 de agosto de 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	233
Tabla 4-5. Evaluación estadística del desempeño del modelo meteorológico WRF para los índices estadísticos del episodio de ozono de 2018.....	245
Tabla 4-6. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 1 de agosto al 8 de agosto del 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	264
Tabla A-1. Selección de métricas estadísticas para la evaluación de la modelización meteorológica y fotoquímica.....	302
Tabla A-2. Tabla de criterios estadísticos para la evaluación de modelizaciones meteorológicas aplicadas a la modelización fotoquímica recomendados por Emery (2001).....	303
Tabla A-3. Coeficientes de distribución semanal de las emisiones antropogénicas.....	311
Tabla A-4. Coeficientes de distribución horaria de las emisiones antropogénicas.....	311
Tabla A-5. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para las temperaturas horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.....	317
Tabla A-6. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para la velocidad y dirección del viento horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.	318
Tabla A-7. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	319
Tabla A-8. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para las temperaturas horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.	320
Tabla A-9. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para la velocidad y dirección del viento horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.	321

Tabla A-10. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	322
---	-----

Abreviaturas utilizadas

AEMET	Agencia Estatal de Meteorología
AOT40	Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb
AQG	Air Quality Guidelines
a.s.l.	Above Sea Level
BBDD-IFN	Base de datos mejorada para la estimación de emisiones biogénicas
BBDD-MEGAN	Base de datos de MEGAN para la estimación de emisiones biogénicas
BC	Basque Country
CAMx	Comprehensive Atmospheric Model with Extensions
CAV	Comunidad Autónoma Vasca
CEAM	Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo
CF	Coarse-Fine
CH ₄	Methane / Metano
CHIMERE	A multi-scale chemistry-transport model for atmospheric composition analysis and forecast
CMAQ	The Community Multiscale Air Quality Modeling System
CO	Carbon Monoxide / Monóxido de Carbono
CO ₂	Carbon Dioxide / Dióxido de Carbono
CORINAIR	CORe INventory AIR emissions
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
COVB	COV Biogénicos
CTM	Chemical Transport Model / Modelos de Transporte Químico
EBI	Euler Backward Iterative
EC	European Commission
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
EEA	European Environment Agency
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
ESRL	Earth System Research Laboratories
EUSKALMET	Red de Meteorología del Gobierno Vasco
F	Emisión a la atmósfera
FA	Factor de Actividad
FDDA	Four Dimensional Data Assimilation
FE	Factor de Emisión
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GIA	Grupo de Investigación Atmosférica
GIS	Geographic Information Systems / Sistemas de Información Geográfica
HYPACT	Hybrid Particle and Concentration Transport
IFN	Inventario Forestal Nacional
IP	Iberian Peninsula
IPR	Integrated Processes Rate analysis
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	Isopreno
ITM	International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application
LAI	Leaf Area Index / Índice de Área Foliar

LOTOS-EUROS	LONg Term Ozone Simulation - EURopean Operational Smog model
LSM	Land Surface Model
LTO	Long-Term Objective
MACC	Monitoring Atmospheric Composition and Climate
MCIP	Meteorology-Chemistry Interface Processor
MECAPIP	MEso-Meteorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula
MEGAN	Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature
MITECO	Ministry for Ecological Transition and the Demographic Challenge / Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico
MM5	Fifth-Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model
MODIS	MOderate resolution Imaging Spectroradiometer
MT	Monoterpenos
NAO	North Atlantic Oscillation
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NCAR	National Center for Atmospheric Research
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
NMVOCs	Non-Methane Volatile Organic Compounds
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NO _x	Nitrogen Oxides / Óxidos de Nitrógeno
O ₃	Ozone / Ozono
·OH	Hydroxyl Radical
OISST	Optimum Interpolation Sea Surface Temperature
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OMS	Organización Mundial de la Salud
PA	Process Analysis / Análisis de Proceso
PAR	Photosynthetically Active Radiation / Radiación Fotosintéticamente Activa
PARAF	Parafinas
PBL	Planet Boundary Layer
PI	Península Ibérica
PM	Particulate Matter / Material Particulado
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register
RAMS	Regional Atmospheric Modelling System
RCAPV	Red de Calidad del Aire del País Vasco
RRTM	Rapid Radiative Transfer Model
s.n.m.	Sobre el nivel del mar
s.n.s.	Sobre el nivel del suelo o superficie
SMOKE	Sparse Matrix Operator Kernel Emissions
SNAP	Selected Nomenclature for Air Pollution
SOAP	Secondary Organic Aerosol thermodynamic Partitioning
SQT	Sesquiterpenos
SST	Sea Surface Temperature / Temperatura de Agua de Mar
T	Temperatura
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible
TV	Target Value
UCAR	University Corporation for Atmospheric Research
UPV/EHU	Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

XIX

VL	Valor Límite
VOCs	Volatile Organic Compounds
WHO	World Health Organization
WPS	WRF Preprocessing System
WRF	Weather Research and Forecasting model
WRF-ARW	Advanced Research WRF
WSM6	WRF Single-Moment 6-Class Microphysics Scheme

CHAPTER 1

INTRODUCTION

Air pollution has been a major issue of concern throughout the world for the past decades. Along with new technological advances, the Industrial Revolution of the mid-19th century introduced new sources of air pollution, and by the middle of the 20th century, the effects and consequences of these new emissions began to be felt on human health and ecosystems.

Emissions of most primary pollutants have declined in Europe, North America, and Japan from 1990s to the present. The greatest progress has been registered in sulphur dioxide (SO₂), whose generation came from power generation plants, and iron and steel industry, but even nitrogen dioxide (NO₂) and Volatile Organic Compounds (VOC) emissions have decreased more than 50% from the peaks in these regions (Fowler et al., 2020).

In Europe air quality remains poor in many areas, despite the reduction in anthropogenic emissions. Air pollution is currently the most important environmental risk to human health and, it is perceived by Europeans as the second biggest environmental concern, after climate change (EEA, 2020; European Commission, 2017). According to the Air Quality Guidelines (AQG) of the World Health Organization (WHO), in Europe **more than 97% of the population is exposed to harmful levels of tropospheric ozone (O₃)**, 61-83% of the population to harmful levels of 10 micrometers or smaller Particulate Matter (PM₁₀) and 87-93% of the population to harmful levels of 2.5 micrometers Particulate Matter (PM_{2.5}) (EEA, 2019).

Ozone and Particulate Matter (PM) are secondary pollutants, although PM may have a primary or secondary source. **Secondary air pollutants** are formed in the atmosphere from precursor pollutants through reactions. These pollutants may have a natural, anthropogenic or mixed origin, depending on their sources or the sources of their precursors. Some secondary pollutants such as tropospheric ozone, are formed in the presence of sunlight and its production is governed by complex formation, reaction,

transport and deposition mechanisms. As a result, the **design of air quality policies** to efficiently abate ambient air concentrations of these pollutants **is complex**.

The **highest exposure to high tropospheric ozone concentrations in Europe occurs in Southern European countries**, particularly those surrounding the Mediterranean Basin (EEA, 2018; ETC/ACM, 2018d). Higher temperatures across these latitudes, mostly recorded during the summer season, and more hours of sunshine intensify photochemical reactions during the spring and summer seasons, which increase ozone formation. In addition to these processes, the Mediterranean Basin is characterized by specific atmospheric recirculation patterns, which usually occur under synoptic high-pressure conditions. These patterns have been extensively studied in recent decades.

This doctoral thesis deepens into the knowledge of the **main production mechanisms and transport pathways for ozone during two different ozone pollution episodes over the Atlantic Southern Europe, and particularly over the Basque Country in the North of Spain**. This analysis has been done applying last generation modeling or simulation tools and setups, including photochemical simulations, combined with experimental data from meteorological and air quality observations. The case study of the Basque Country is also presented to determine the casuistry of this type of episodes at regional level. For this purpose, the document is structured as follows:

In Chapter 1 ozone pollution characteristics are addressed. It begins with a description of ozone's generation and effects, its regulation and, its trend in recent years, both in the Iberian Peninsula and in the Basque Country. After this introduction, the objectives and scope of this doctoral thesis are specified.

The second chapter (Chapter 2) is devoted to the description of the methodology: the area of study of the Basque Country is presented, together with the selection of the two ozone episodes, the simulation strategy with the meteorological-photochemical modeling system, the domains parameterizations, used databases and, the selection of the initial and boundary conditions, among others.

The third chapter (Chapter 3) describes the calculation and the setting up of new emission inventories used in this photochemical modeling system. First, the estimation of the new biogenic emissions is described, then the description of the methodology for the adaptation of new anthropogenic emission inventories (global and regional) is presented.

Chapter 4 shows the results of the photochemical simulation for the two selected ozone episodes, as well as their discussion. For each episode, an evaluation of both the meteorological and photochemical simulation for the Iberian Peninsula and the Basque Country is carried out. These results have been compared with available observations, and with graphical representations showing simulated concentrations. This analysis, combined with the integrated process analysis tool, made it possible to perform a quantification of the transported ozone to the Basque Country during episodic conditions.

Finally, Chapter 5 outlines the main conclusions of this thesis. Common general conclusions for the two analyzed episodes are summarized, followed by a list of the specific conclusions for each episode.

1.1. Ozone

Tropospheric ozone (O_3) is a secondary atmospheric pollutant produced by the photochemical reactions between nitrogen oxides (NO_x) and Volatile Organic Compounds (VOCs) in the presence of solar radiation. Its ability to oxidize makes it a potentially dangerous compound, as it produces harmful effects on a) human health, specifically producing irritation and respiratory system affections; b) vegetation, due to foliar damage and crop reductions; and c) materials, due to corrosion and aging. The production process of ozone and its main effects are detailed below.

Ozone production

Ozone is one of the most abundant tropospheric oxidants and a major component of photochemical smog. It is central to the chemistry of the troposphere owing to its role in the initiation of photochemical oxidation processes via direct reactions, photolysis and the subsequent reactions of the subproducts to form the hydroxyl radical ($\cdot OH$).

Ozone was first recognized as a problem for human health and vegetation in California, and especially in the Los Angeles basin, where it was first described by Middleton et al. (1950). The presence of ozone concentrations that posed a risk to vegetation and human health over Europe was demonstrated in the early 1970s (Derwent et al., 1976). Since then, the basic chemistry leading to the production and destruction of ozone has been documented in several studies such as Ehhalt, 1999; Atkinson, 2000; Jenkin & Clemitshaw, 2000 and Monks, 2005. Ozone photochemical production in the troposphere occurs by $\cdot OH$ oxidation of carbon monoxide (CO), methane (CH_4) and Non-Methane Volatile Organic Compounds (generally referred to as NMVOCs) in the presence of nitrogen oxides ($NO_x = NO + NO_2$) (Monks et al., 2015).

Ozone precursors, such as NO_x and VOCs (CO, CH_4 and NMVOCs) are emitted by both anthropogenic and biogenic sources. NO_x are mainly released into the atmosphere as a result of anthropogenic activities (Holland et. al, 1999). Anthropogenic sources of NO_x include fossil fuel and biofuel combustion (mostly emitted from power generation plants), transport (vehicles, ships and, aircrafts) and industry. Natural sources of NO_x include soil, biomass burning, and lightning emissions (Miyazaki, 2012).

NMVOCs are released into the atmosphere mainly by biochemical processes in soils, oceans and vegetation and, to a lesser extent, by anthropogenic activities. **Terrestrial vegetation is the dominant source of atmospheric NMVOC**, accounting for about 90% of the total emissions (Guenther et al., 1995). Isoprene and monoterpenes are the most abundant species among the biogenic NMVOCs (Kesselmeier and Staudt, 1999; Lathièrè et al., 2006; Guenther et al., 2012).

In urban areas, NMVOCs and NO_x from anthropogenic sources dominate over NMVOCs and NO_x from biogenic sources. In general, the reverse is the case in rural and remote areas, with isoprene dominating over anthropogenic NMVOCs (Atkinson, 2000).

VOCs play a key role in the formation of tropospheric ozone and other atmospheric oxidants. They represent a group of compounds whose common characteristics are the volatility of their compounds and their organic origin. However, this makes them a totally heterogeneous group in terms of reactivity and impact on air quality. Therefore, in atmospheric chemistry, different families are classified within the VOCs. In addition, according to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) a large number of these **compounds are toxic** (97 of the 187 toxic air pollutants considered are VOCs) (EPA, 2021a). Moreover, VOCs act as precursors in the formation of fine particulate matter in urban areas (Odum et al., 1997).

NO_x are emitted mainly in the form of nitric oxide (NO). Most of this NO is **produced in combustion processes**: NO is formed by the oxidation of the nitrogen contained in fuels and from the thermal oxidation of the air introduced into combustion chambers. Although NO_x are mainly emitted as NO, NO reacts rapidly with ozone to form nitrogen dioxide (NO_2). During daytime, in the presence of sunlight, NO_2 regenerates NO by photolysis and it regenerates ozone (Figure 1-1-A). This cycle results in a zero net ozone generation. The cycle between NO and NO_2 in the atmosphere and the chemical reactions involved in this cycle are shown in the set of reactions R. 1-1 to R. 1-3.

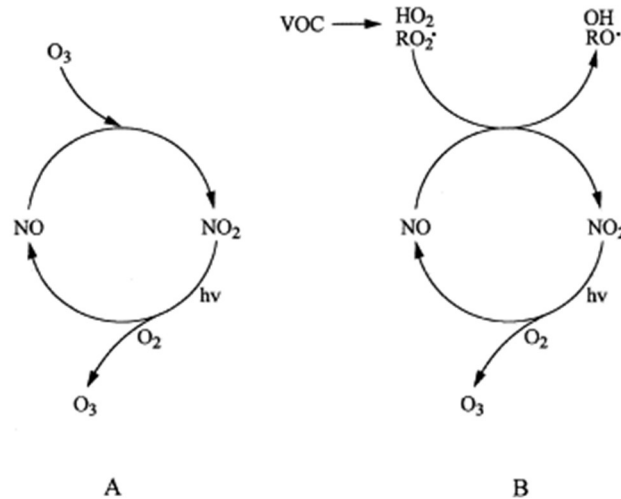
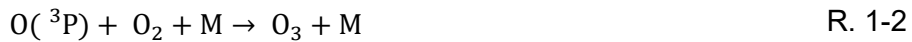
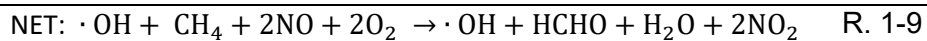
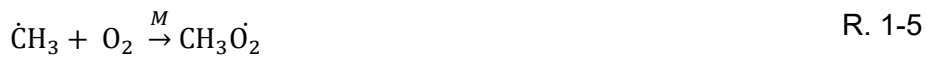


Figure 1-1. NO to NO₂ conversion and ozone formation schemes: A) in the absence of VOCs and B) in the presence of VOCs. (Atkinson, 2000)



However, when instead of reacting with ozone, NO reacts with other chemical oxidants such as VOCs, the resulting **net generation of tropospheric ozone is positive** (Figure 1-1-B). As a simplified example of the oxidation of VOCs, of methane oxidation mechanism is shown in the following reactions (R.1-4 to R-1-8):



In addition, **the interaction between the carbonyls (RO and RO₂), hydroxyl (\cdot OH) and hydroperoxyl (HO₂ \cdot) radicals** produced in this process, together with ozone and the rest of the compounds present in the atmosphere, **give rise to a large number of reactions** whose simplified scheme is depicted in Figure 1-2.

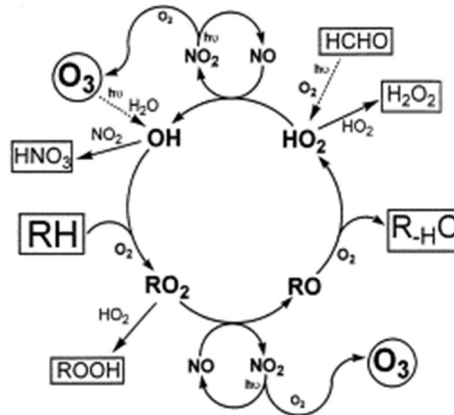


Figure 1-2. Schematic representation of the free radical-catalyzed oxidation of a generic saturated hydrocarbon, RH, to its first generation oxidized product, R-HO. The key role played by the NO_x species in the chain-propagating process is also illustrated, which leads to the generation of O₃ as a by-product. Source: Jenkin & Clemmshaw (2000).

The net effect of all these interactions is not linear (Archibald et al., 2011); meaning that an increase in NO_x and VOC concentration does not always lead to an increase in tropospheric O₃ concentration. Figure 1-3 shows the **non-linearity** of O₃-VOC-NO_x concentrations generated through an atmospheric chemistry model. Two regions are identified:

- **A (VOC-limited):** NO_x saturated region and ozone titration, moving from point A to point B O₃ production increases increasing VOC emissions.
- **C (NO_x-limited):** VOC saturated region and ozone removal with VOC, moving from point C to point B O₃ production increases increasing NO_x emissions.

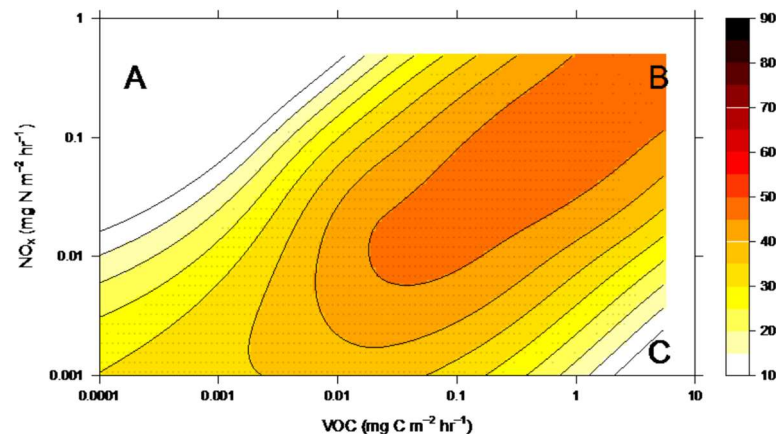


Figure 1-3. O₃ mixing ratios (ppb) as a function of VOC and NO_x emissions as computed using the UKCA model of atmospheric chemistry. Source: Monks et al. (2015).

In addition to this set of chemical reactions, **meteorology plays a key role in the accumulation mechanisms** of this pollutant in the lower atmosphere. The most relevant meteorological variables for ozone episode formation are radiation, temperature, wind speed, mixing layer height and the presence of high temperature inversions. All these variables are essential for the accumulation and the efficient regional transport, which cause the highest surface concentration levels. These are further detailed in the section of the current situation of ozone pollution in Southern Europe and Spain.

Ozone harmful effects

According to the WHO air pollution is one of the **leading causes of death and disease worldwide** (WHO, 2020). Air pollution is a major cause of premature death and disease and is the single largest environmental health risk in Europe, causing around 500,000 premature deaths per year. Estimates of the health impacts attributable to exposure to air pollution indicate that 400,000 deaths could be attributed to exposure to high concentrations of PM_{2.5}, 71,000 to exposure to NO_x and 15,100 to O₃ (EEA, 2019). Both O₃ and PM_{2.5} are key secondary pollutants; they are formed in the atmosphere from precursor pollutants through chemical reactions and microphysical processes. Therefore, the air quality control strategies to address this problem are complex.

Ozone exposure has been associated with severe **harmful health effects**. These effects have been found in both experimental and epidemiological studies. In global review of WHO's air quality guidelines in 2005, evidence was found regarding the short-term effects of ozone on mortality and respiratory morbidity (WHO, 2006). In the reviewed version of this technical report, WHO refers to new evidence in Europe, related to short-term exposure mortality due to natural, cardiovascular and respiratory causes, as well as cardiovascular and respiratory morbidity (WHO, 2013). In addition to health effects, **ground-level ozone damages crops and vegetation** by impairing their growth. Since 2000, 96% of the total European area has been exposed to harmful levels of ozone.

Air pollution remains a major danger to the health of children and adults.

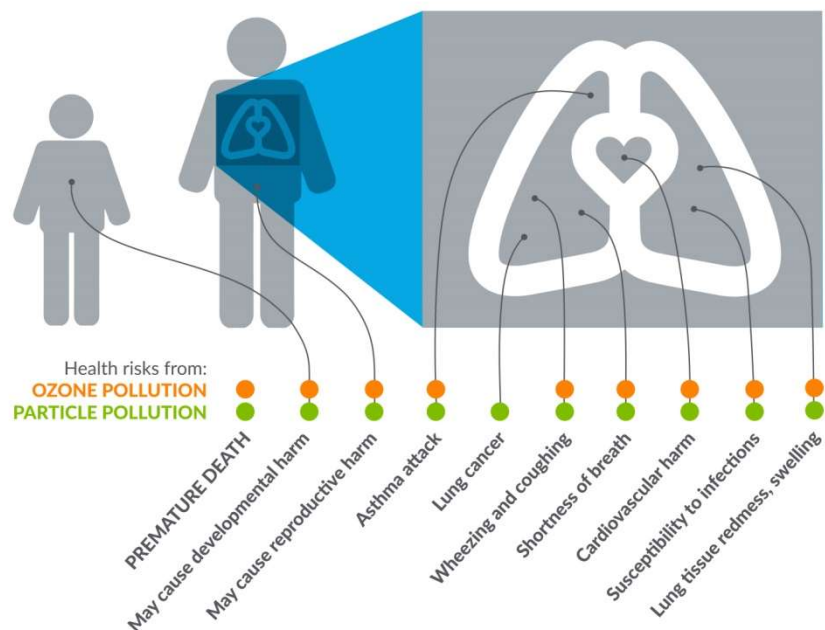


Figure 1-4. Harmful effects of ozone pollution and particle pollution to children and adults. Source: American Lung Association.

A compilation of studies by the American Lung Association describes that ozone can cause the following **health problems**: premature death, developmental harm, reproductive harm, asthma attacks, coughing, shortness of breath, cardiovascular harm, susceptibility to infections and, lung tissue redness. These effects are represented in Figure 1-4 (American Lung Association, 2020).

In Europe, according to the WHO Air Quality Guidelines (AQG) **more than 95% of the population is exposed to harmful concentrations of ozone**. According to the European Directive, the percentage of urban population exposed to harmful concentrations of ozone is 7-30%, but this rises to 95-98% according to the AQG. The same occurs for other pollutants such as particulate matter, with 82–85% of the population exposed to PM_{2.5} and 50-62% to PM₁₀ (EEA, 2017). This is shown in Figure 1-5. Highly populated countries where the highest percentage of the population is exposed to high ozone concentrations include Greece, Italy, Spain, Albany, Slovenia, and Portugal. (ETC/ACM, 2018b).

EU urban population exposed to harmful levels of air pollutant concentrations in 2013–2015, according to: (1)



Figure 1-5. (1) EU urban population exposed to harmful levels of air pollutants in 2013-2015 according to: (2) EU limit or target values and (3) WHO guideline values. Source: EEA, 2017.

Ground-level ozone can also damage crops and vegetation, impairing their growth. Although plants respond long-term and cumulatively to ozone exposures, they are more sensitive than humans to elevated ozone concentrations (WHO, 2006). Direct exposure to ozone is considered to be more damaging to vegetation than exposure to any other air pollutant (Ainsworth et al., 2012). The principal mechanism for removing ozone from the atmosphere is the deposition on the Earth's surface, through absorption by plants, particularly during nighttime (Monks et al., 2015). This absorption damages plant cells, **affecting their ability to grow and reproduce**, and, therefore, this leads to decrease agricultural crop yields, to **decrease forest growth** and to **reduce biodiversity** (EEA, 2015).

Since 2000, the Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb, (AOT40 value) of 18,000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ has been exceeded in a substantial part of the European agricultural area, as shown in Figure 1-6 (highest parts of the bars) albeit with large year-to-year variations (EEA, 2020). **In 2020, 45% of the total agricultural European area was exposed to AOT40 values above the target value, and 96% of the total area was exposed to AOT40 values above the long-term objective** (EEA, 2020).

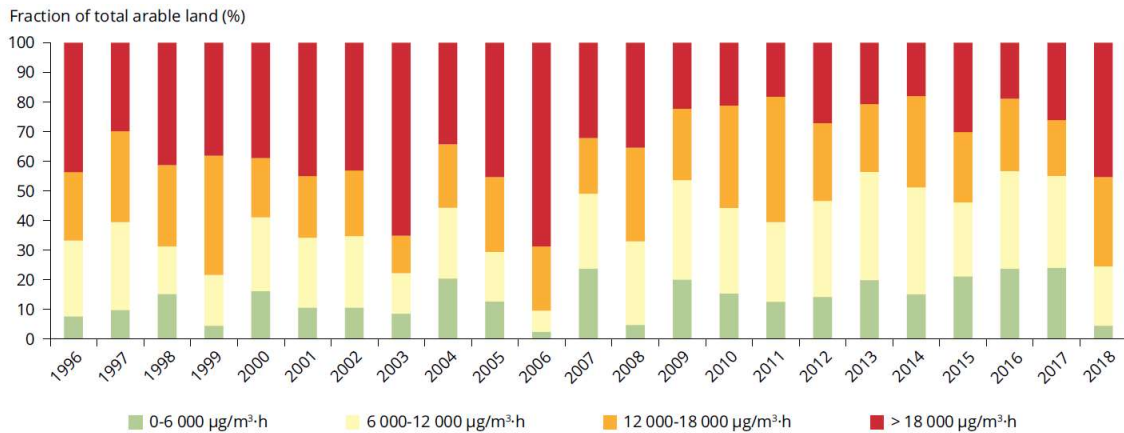


Figure 1-6. European arable land exposure to AOT40 levels in 1996-2018. Source: EEA 2020.

Ozone, like any other oxidant atmospheric pollutant, damages **materials**, structures, buildings, and works of art. In addition to the latter, ozone exerts a direct corrosive effect on natural rubber, plastic materials, textiles, paint and surface coating (Lee et al., 1996; Screpanti & De Marco, 2009).

Tropospheric ozone, as other air pollutants, is also intertwined with **climate change**. Several air pollutants are climate forcers, which have a potential impact on climate and global warming in the short-term. Ozone and Black Carbon, a constituent of PM, are examples of air pollutants that are short-lived climate forcers and that contribute directly to global warming (EEA, 2020). Changes in weather patterns due to climate change may alter the transport, dispersion, deposition and formation of air pollutants in the atmosphere, and higher temperatures will lead to increased ozone formation (EEA, 2020).

In addition, ozone, along with other photochemical oxidants, could have very relevant **climatic effects** in the current context of global warming (Prather & Ehhalt, 2001). The accumulation of tropospheric ozone and other photochemical oxidants in basins such as the Western Mediterranean contributes to the **increase in Sea Surface Temperature (SST) during the summer**. Greenhouse warming of gases and water vapor accumulated over the sea during periods of vertical recirculation produce a gradual increase in this variable.

Higher SST increases torrential precipitation, causing massive soil losses and deterioration. This soil deterioration may lead to a change in the precipitation regime that accelerates the current desertification processes. Deserts and desertlike conditions found in proximity to a warm sea leads to a marine boundary layer with a high moisture content. The moisture accumulated over the Western Mediterranean Basin is transported to Central- Eastern Europe favoring summer floods in those regions and

causing an **increase in the sea's saline concentration**. Therefore, the output of saltier water to the Atlantic could affect the North Atlantic Oscillation (NAO) causing **more summer droughts followed by winter floods in South-eastern Europe and Northern Africa**. In view of the above, **ozone pollution is also one of the causes of the modification of climate-hydrological systems at both the regional and global scales** (Millán, 2014).

These changing climatic conditions and the increase in emissions of carbon dioxide (CO₂) and other pollutants, such as reactive nitrogen, also modify **vegetation responses to ozone**. In addition to affecting plant growth, these modifiers influence the amount of ozone taken up by leaves, thus altering the magnitude of effects on plant growth, crop yields and ecosystem services (Harmens et al., 2015; EEA, 2019).

Climate change has also led to an increase of the number of extreme heat waves across Europe in recent decades (NOAA, 2014; Lhotka et al., 2018). There is evidence of **synergistic adverse health effects when ozone pollution episodes are concurrent with heat waves** (Dear, 2005; Pusede et al., 2015; Rodríguez, 2018).

1.2. European Legislation

In view of the damage caused by high ozone concentrations on human health and vegetation, the European Commission (EC) has enacted a series of Directives establishing legal requirements for monitoring and reporting concentrations of this air pollutant. The **2008/50/EC air quality Directive** (EC, 2008), amended by Directive 2015/1480/EC (EC, 2015), establishes ozone **Target Values (TV) and Long-Term Objectives (LTO)**. These values are shown in Table 1-1. Information and alert thresholds are also specified in this Directive. These thresholds are shown in Table 1-2. The target values shown in the table are evaluated on hourly measurements basis. This Directive was transposed into the national Spanish legislation through Royal Decree 102/2011 (RD, 2011).

Table 1-1. Ozone target values and long-term objectives according to 2008/50/EC.

<i>Objective</i>	<i>Averaging Period</i>	<i>Target Value</i>
Protection of human health (TV)	Maximum daily eight-hour mean. 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ not to be exceeded on more than 25 days per calendar year averaged over three years	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Protection of vegetation	AOT40 (calculated from 1 h values), May to July	18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Long-term objective for protection of human health (LTO)	Maximum daily eight-hour mean within a calendar year	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Long-term objective for protection of vegetation	AOT40 (calculated from 1 h values), May to July	6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$

*AOT40 (Accumulated Ozone exposure over a Threshold of 40 ppb): AOT40 (expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{hours}$) means the sum of the difference between hourly concentrations greater than 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (= 40 parts per billion) and 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ over a given period using only the one-hour values measured between 8.00 and 20.00 Central European Time (CET) each day.

Table 1-2. Ozone information and alert threshold according to 2008/50/EC.

<i>Purpose</i>	<i>Averaging period</i>	<i>Threshold</i>
Information	1 hour	180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Alert	1 hour, exceeding for three consecutive hours	240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

There are notable **divergences** between the values stipulated by the Directive and those recommended by the **WHO** in its **AQG**. In this sense, WHO sets the target value at **100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** for daily maximum of eight-hourly measurements (WHO, 2006), instead of the **120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** from the Directive. In its latest revision of the AQG, the need for further review of this threshold is addressed (WHO, 2015). The determination of a reference value or threshold in the European context is not trivial; a 15% lower target value substantially alters the amount of urban population exposed to harmful levels of pollution as shown in Figure 1-5.

1.3. Current situation of ozone pollution in Southern Europe and Spain

According to the latest available report on air quality in Europe, in 2018 a total of 41% of all stations reporting ozone with the minimum data coverage of 75%, showed **concentrations above the target value for the protection of human health**. In addition, only 13% of all stations fulfilled the long-term objective. Overall, 85% of the stations with values above the long-term objective were background stations (EEA, 2020). Background stations are in areas not directly affected by emitting sources and they are representative of a large area of the entire territory. In total, **only 4% of all stations reported in 2018 had values below the WHO AQG ozone target value (TV)** for the protection of human health for daily maximum of eight-hourly measurements (EEA, 2020).

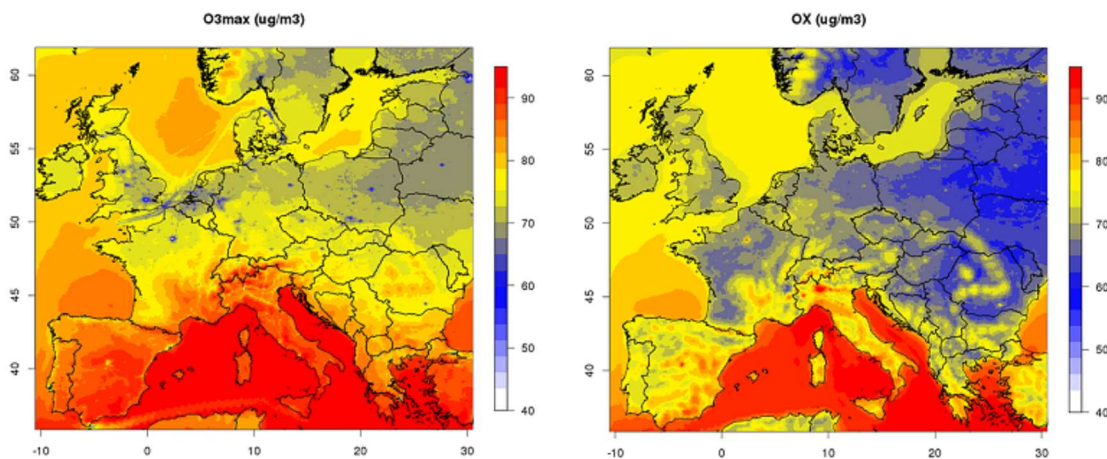


Figure 1-7. In a continental chemistry transport simulation with the CHIMERE model at a resolution of 8 km, major urban centers in Northern and Central Europe highlight the NO_x titration process (left: summertime average of daily maximum O_3) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), while the total oxidant level (right: O_x as NO_2+O_3 , annual mean) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) is high in most European cities. Source: Monks et al. (2015).

The highest exposure to high tropospheric ozone concentrations occurs in Southern European countries, particularly those surrounding the Mediterranean Basin (EEA, 2018; ETC/ACM, 2018d). Figure 1-7 shows a representation of a chemistry transport simulation with the CHIMERE model in which high concentrations simulated for the Mediterranean are shown. These high concentrations are, on the one hand, favored by the fact that ozone formation processes are intensified by many hours of sunshine in spring and summer, and, on the other hand, by specific atmospheric recirculation patterns which accumulate aged pollutants during consecutive days of high-pressure synoptic conditions. In particular these patterns have been analyzed in the Western Mediterranean Basin and Eastern Iberia (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001; Querol et al., 2016). The documented recirculations in the Western Mediterranean

Basin contrast with the more advective processes observed in the Eastern Mediterranean Basin (Kassomenos et al., 1995; Cristofanelli & Bonasoni, 2009; Kallos et al., 2014).

The **Western Mediterranean Basin** is characterized by frequent sea-land breezes that transport air masses, including ozone precursor gases, from coastal urban agglomerations towards inland suburban and rural areas. In addition, the vertical recirculation of pollutants impacts surface ozone concentrations (Millán et al., 1997, 2002). High ozone episodes in this region are linked to the combination of one or more of these mechanisms (ETC/ACM, 2018d; Querol et al., 2018): 1) **local/regional photochemical production and transport at surface level** from coastal agglomerations towards inland regions; 2) **transport of ozone from higher-altitude atmospheric layers** (1,500-3,000 m above ground level), originating from **air mass recirculation** in the previous day(s); 3) long-range transport of ozone and its precursor gases.

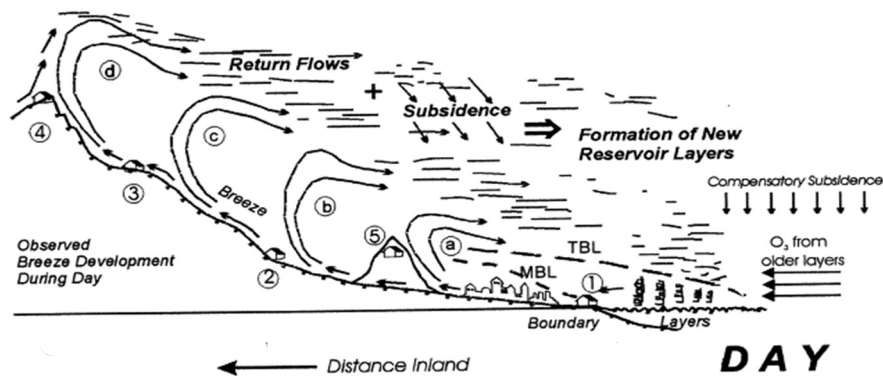


Figure 1-8. Schematic of the atmospheric circulations in the coastal regions of the western Mediterranean on a summer day (adapted). Source: Millán et al. (2002).

This **coastal recirculation phenomenon** was for the first time extensively documented experimentally, with instrumented flights, in the framework of the **European MECAPIP project** (MEso-Meteorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula, 1988-1991). It was demonstrated that **air masses** in the Western Mediterranean Basin **can recirculate in the same area for several days**. Figure 1-8 shows the documented scheme of coastal recirculations in the Mediterranean during daytime in summer. Sea-breezes are combined with upslope winds so that pollutants move inland and, they are injected at high altitude forming reservoir layers in which they accumulate. Letters a-d indicate successive stages in the entrance of the sea-breeze and the formation of stratified layers aloft. At night, vertical circulations disappear and drainage flows from inland to the coast occur, opposite to those of the day, (Millán et al., 2002). These

processes add further complexity to the usual mechanisms of ozone generation, transport and deposition (Millán et al., 1992, 1997).

In **Spain**, the **target values** for the protection of both human health and vegetation **have been widely exceeded** on numerous times for 2000-2015 years (Querol et al., 2016). The Ministry for Ecological Transition and the Demographic Challenge (MITECO)'s annual assessments of air quality in Spain show TV levels above the ones established by the Directive for most of the territory. Figure 1-9 shows: in green, the stations that comply with the Long-Term Objective (LTO); in yellow, those that comply with the LTO but not with the TV; and in red, those in which the TV has been exceeded more than 25 days (times) per year in an average of 3 years.

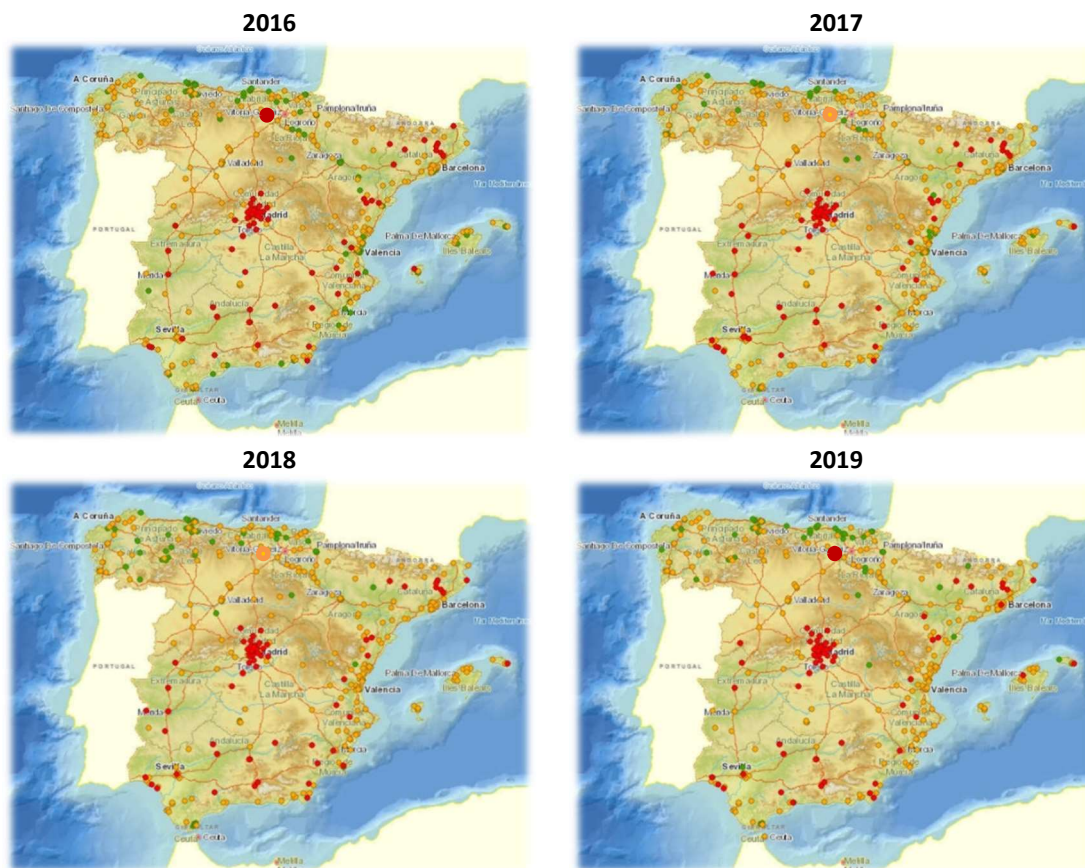


Figure 1-9. Number of exceedances of the Target Value (TV) and Long Term Objective (LTO) for ozone in Spain during the years 2016-2019. Green: no exceedances in LTO nor TV, Orange: exceedances in LTO but not in TV, Red: exceedances in TV.
Source: <http://sig.mapama.es/calidad-aire/>.

In Spain, the **LTO is exceeded in almost all of its territory**, except in the North of the Iberian Peninsula (IP), where the TV is met but not the LTO. The red dots on this map stand out in Madrid and Barcelona metropolitan areas and in Southern Spain, in particular in Andalucía. Various works have evaluated the atmospheric dynamics leading to summer ozone episodes in these problematic areas: Querol et al. (2018) characterized

the phenomenology of ozone episodes in the Madrid metropolitan area. Ozone pollution episodes registered during summer 2015 in the Catalonia region (NE Spain) and more specifically in the northern region of the Barcelona metropolitan area, were also described by Querol et al. (2017). In t'Veld et al. (2021) characterized local and remote source contributions to ambient ozone during a pollution episode for the Guadalquivir Valley in Southern Spain.

In **Northern Iberia** there is a particular air quality station exceeding the TV for 2016 and 2019. This station corresponds to the one in **Valderejo**, a natural park located in the western limit of the Basque Country (BC), whose rural location is of high interest to understand the phenomenology of ozone in this region (Navazo et al., 2008; de Blas et al., 2019; Gómez et al., 2020). The location of this background station is decisive to understand the ozone transport processes in the North of the Iberian Peninsula. In particular, ozone transport processes in the Bay of Biscay, the regional transport from the English Channel and the Atlantic coast of France; the impact of the Madrid plume or the inflows from the Ebro valley. All these processes are important to understand the ozone episodes in Northern Iberia.

1.4. Current situation of ozone pollution in the Basque Country

Northern Iberia can be considered one of the most mountainous coastal areas in Europe, with a mainly straight seaboard and mountain ranges that parallel the coast. The Cantabrian Range, with heights over 2500 m above sea level in its central part, extends from West to East up to the western side of the Pyrenees and separates the Cantabrian coast from the upper Iberian plateau. **The Basque Country** (BC), located at the eastern limit of the Cantabrian Range, constitutes a natural pass between both mountain ranges (see Figure 1-10).



Figure 1-10. Basque Country (BC) location in Northern Iberia.

Particularly, **in the BC**, from 2015 to 2019 the maximum daily 8-hour mean concentration of $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ was exceeded at least once per year in practically all stations of its air quality network. Therefore, the **LTO criteria is far from being compliant** with the 2008/50/EC air quality Directive in this region. In stations where the measurement is obtained from rural or high-altitude areas, the exceedance of $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ is easily exceeded 25 times per year. Using the calculation of the TV averages for 3 years, so many of the stations meet the TV criteria due to meteorologically favorable years for ozone that compensate the unfavorable ones.

Valderejo station is an exception: there, TV was exceeded in 2019, 2016 and 2015 (GV, 2015-2019). In previous years, considering the interval between 2009 and 2015, **TV has been surpassed every year** (Environment & Systems, 2015).

Regarding the **impacts of ozone in the population of the BC**, a report for the Basque Government studied the exposure of the population by age range to different ranges of ozone concentrations (GV, 2017). According to this study, the potential population exposed to harmful levels of ozone considering the WHO AQG is over the 54 % of the population.

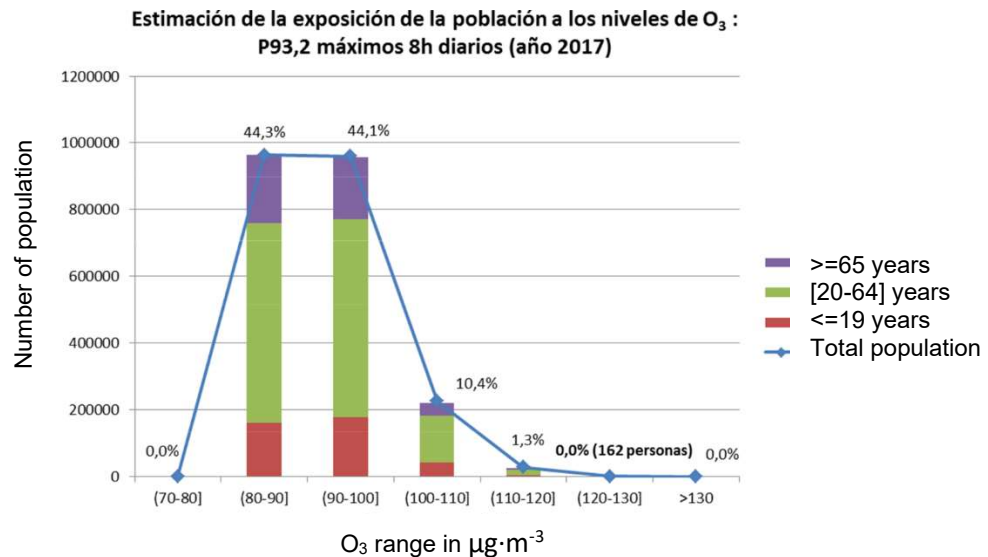


Figure 1-11. Estimation of population exposure by age range to ozone levels in the Basque Country. Source: GV (2017).

The location of **the BC**, despite not being in a closed basin like the Mediterranean and having an Atlantic-Subatlantic climate, shows its **particular pollutants transport and accumulation mechanisms**. The detailed analysis of the MECAPIP data over the Bay of Biscay showed the long-range transport of air masses with high ozone concentrations from Northern and Western Europe over the Bay of Biscay, more specifically from the English Channel to the BC. This transport takes place during the warm season (late spring-summer) under **anticyclonic synoptic situations in the European Atlantic coast and Northern Europe** (Alonso et al., 2000).

The **combined use of meteorological and transport models for Northern Iberia and the BC**, mainly Regional Atmospheric Modelling System (RAMS) (Pielke et al., 1992) and Hybrid Particle and Concentration Transport (HYPART), a lagrangian-type trajectory model (Tremback et al., 1993), together with the validation of high-resolution experimental data, allowed the determination of pollutant transport mechanisms and pathways using high-resolution simulations in the BC. Ozone pollution episodes usually show high ozone concentrations during 2 - 4 days and behave according to a pattern differentiated in **three phases**: a first phase of **accumulation**, a second phase of **peak or maximum concentrations**, and finally, a **dissipation phase** (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro, 2007; Valdenebro et al., 2011). The evolution of the episodes, transport mechanisms and pathways (Figure 1-12) can be summarized as follows:

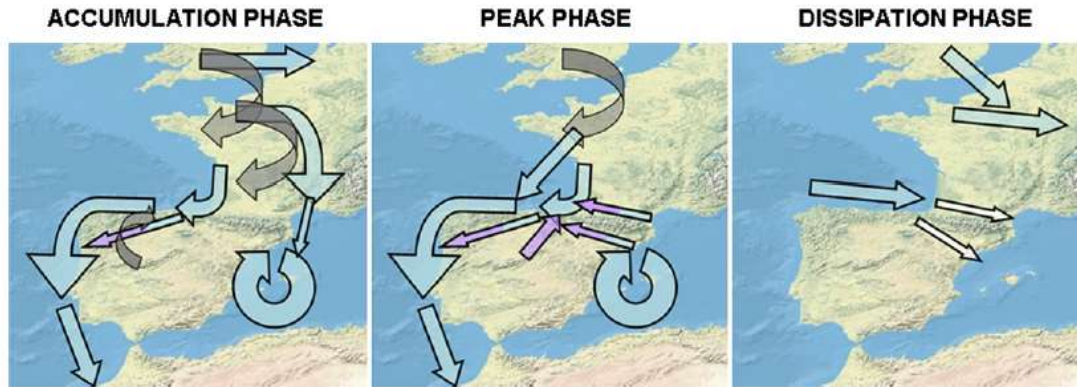


Figure 1-12. Main pathways documented during ozone pollution episodes in the BC. Source: Valdenebro et al. (2011).

- Accumulation phase:** ozone concentrations begin to increase progressively in the Northern coast of Iberia and Southwestern France, with the import of pollutants both during daytime and nighttime from North and Southwest of France. Transport takes place along the entire Northern coast with subsequent fumigation and inland entry with coastal breezes. Pollutants are exported towards the Atlantic mainly by two routes: on the one hand, by nocturnal transport within the residual layer of the Duero Valley, after the breeze regime of the previous day (purple arrow); and, on the other hand, by their transport from E to W following the **coastal orientation at the northern slopes of the Cantabrian Range** (large blue arrow in the North of the peninsula).
- Peak phase:** Following the weakening of the anticyclone, the importation and transport of North-Atlantic and French emissions along the Northern Iberia coastal area continues. However, the export of pollutants from the BC to the northwestern region of the IP is more limited due to a shorter run along the Duero Valley and a lack of continuity in the westward flow over the sea. In the meantime, new pollutant transport routes are added through the Ebro Valley, and occasionally also from the center of the IP, such as emissions from Madrid.
- Dissipation phase:** Restitution of the western flows over Northern Iberia originates a mass transport of pollutants W-to-E both towards Southern France and towards the Mediterranean along the Ebro Valley. This explains the progressive decrease in concentrations all along the Northern Iberia. The complete sweeping of Northern Iberia can last for one or two days, as it depends on the evolution of the synoptic situation. The cleansing may not be definitive if a new anticyclone develops over the British Isles.

Saez de Camara et al. (2018) documented that **ozone observations in background areas of the BC** have the following origins: 1) local production and transport from surrounding areas, during midday; 2) arrival at the afternoon with the sea-breezes of precursors emitted on the Atlantic Spanish and French Coast during the accumulation and peak phases. This study was carried out as a first approximation for one-of-a-kind episodes. The analysis for other episodes and the calculation of the relative contribution of different sources is still in the process of being further documented.

The analysis of these pollution episodes using photochemical models requires computational **tools** and **experimental data** (surface observations, radiosoundings, satellite data...) that provide an approach to the characterization and validation of the main ozone generation, transport and accumulation mechanisms. Data provided by air quality network stations give a good starting point due to their high temporal frequency of measurement (hourly or sub-hourly). However, the number of monitoring stations is necessarily limited and the use of combined mesoscale meteorological models together with photochemical models can help to interpret the observations and to cover the regions and time lapses that are not documented by air quality/meteorological data. Experimental field campaigns can also help to document intensively the air quality/meteorology of a region, but they are limited in time and space and their high cost limit their application. **Chemical Transport Models (CTM)** offer the possibility of reproducing atmospheric behavior with a high spatial and temporal resolution, giving the possibility of performing more complete analyses of past episodes, air quality predictions and simulating control strategies that help in the design of effective air quality management policies.

The **use of meteorological, emission and chemical transport models** are essential to study ozone dynamics and, to evaluate and propose mitigation measures. The combination of the great variety of elements that influence these air pollution episodes (landcover, orography, meteorology, variety and quantity of precursor's emissions and sources) make necessary their correct use and specific evaluation for each air basin. Therefore, **photochemical modeling** is presented as a less costly and more efficient tool to evaluate trends, assess the situation in geographical areas where measurements are not available, and establish interregional mitigation strategies that would enforce regulations.

The application of new and more recent versions of **meteorological models**, such as the Weather Research and Forecasting model (WRF) together with **Eulerian**

transport models, such as the Comprehensive Atmospheric Model with Extensions (CAMx), have made it possible to analyze and quantify the contribution of different emission sources, either by area or by source type.

The first documented ozone pollution episode in the BC with CAMx by Sáez de Camara et al. (2018) was carried out with a low-resolution domain and using old global databases. The **configuration of this simulation** needs to be optimized including the **most recent available databases**, which will allow a deeper and more exhaustive analysis of transport and accumulation processes in this region. This doctoral thesis has advanced in this line of research, improving the configuration of the simulations, using specific emission databases for this region, and making a first approximation of **the quantifications of the ozone contributions from other regions**.

The design of an adequate setup of the modeling system is a necessary step towards improving air quality, with general **benefits over the health and protection of ecosystems** through a more precise scientific knowledge of the physicochemical processes taking place in the atmosphere. The results of this work and its future lines will help the scientific community and policy makers in **air quality management**.

1.5. Objectives

The main objective of this thesis is to make a first approximation of the **characterization and quantification of the ozone transport and accumulation episodes** in the Atlantic Southern Europe, including the Basque Country. As a secondary objective, to build up and configurate an state-of-the-art modeling system specifically designed for being used in Northern Iberia and based in the combination of last generation mesoscale meteorological and photochemical models. This methodology can allow to forecast ozone episodes and to assess air quality strategies in the future. Based on these general objectives, the following specific objectives have been proposed:

- The simulation modeling system will be **designed to allow sufficient flexibility to be used under different scenarios**, for example, for the implementation of new **improved emission sources** or **different emission reduction scenarios**.
- **The modeling simulations will be optimized by using a selection of the most appropriate model parameterizations and configurations.**
- **The modeling performance will be assessed under different types of ozone pollution episodes:** the analysis of two pollution episodes under completely different synoptic conditions has been proposed.
- **The input databases used in the modeling system will be improved, whenever they are available, in order to estimate a better agreement between the observed and the simulated fields.**

The achievement of these objectives will make it possible to obtain an ozone distribution in challenging areas and to have an estimate of different ozone contributions, whether it is transported, accumulated, or locally or regionally produced. This information will be relevant in deciding where actions should be taken for the mitigation of these pollution episodes.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Resumen

En este capítulo se describe la zona de estudio de la Península Ibérica y de la Comunidad Autónoma Vasca (CAV), y se detallan los criterios empleados para la selección de los episodios de contaminación por ozono troposférico en base a dos episodios recientes acontecidos en la CAV. Para el análisis de los episodios se plantea una configuración de modelización fotoquímica que se compone de un modelo meteorológico, dos modelos de estimación de emisiones y de un modelo fotoquímico. Tanto la ejecución de los modelos seleccionados como su validación requieren de diversos datos experimentales que se describen al final de este capítulo.

2.1. Descripción de la zona de estudio

La **Península Ibérica (PI)** presenta una **topografía compleja** con numerosas cordilleras montañosas, con un nivel medio de elevación topográfica de los más altos de Europa, y dos principales depresiones constituidas por la depresión del río Ebro, en el noreste de la PI, y la depresión bética al suroeste, articulada entorno al río Guadalquivir. La PI se encuentra rodeada por el Mar Cantábrico al Norte, el Mar Mediterráneo al Este, el Mediterráneo y Océano Atlántico al Sur, donde ambos se juntan a través del estrecho de Gibraltar, y por el Océano Atlántico al Oeste y Sur (Figura 2-1). La PI está separada del resto del continente europeo por la cordillera de los Pirineos, y su superficie está ocupada en gran parte por una elevada meseta central. La desembocadura de los ríos hacia sus mares produce numerosas cuencas y valles que son determinantes para el estudio de la contaminación atmosférica debido a sus particulares regímenes de viento.

La **costa norte de la PI** puede considerarse como una de las costas **más montañosas de Europa**, con un litoral principalmente rectilíneo cuyas cordilleras son paralelas a la costa. La Cornisa Cantábrica, con elevaciones del terreno superiores a los 2500 m sobre el nivel del mar (s.n.m.) en su zona central, se extiende de Oeste a

Este hasta el extremo oeste de los Pirineos, y separa la Costa Cantábrica de la Meseta Norte peninsular. La Comunidad Autónoma Vasca (CAV) se ha enmarcado por una línea rosa en la Figura 2-1 y se ubica entre el Mar Cantábrico-Golfo de Bizkaia y el Valle del Ebro, está limitada al Oeste por la Cordillera Cantábrica, al Este por los Pirineos y cerrada al Sur por el sistema Ibérico.

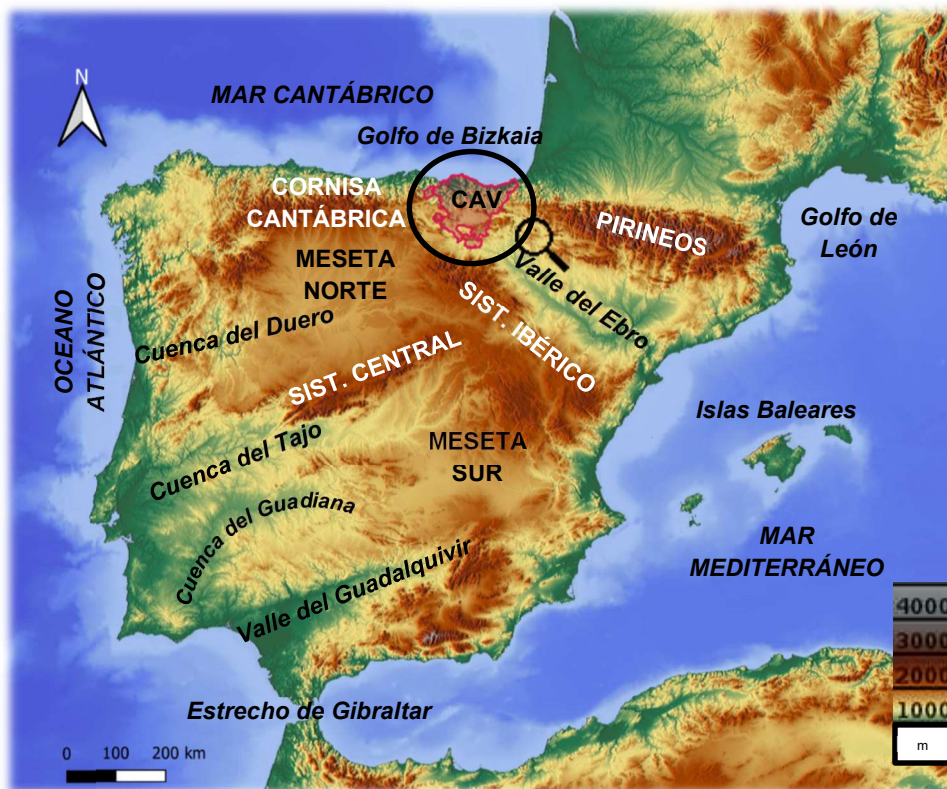


Figura 2-1. Mapa orográfico de la Península Ibérica y localización de la CAV (descripción de esta región en Figura 2-2). Fuente: Elaboración propia.

La **orografía de la CAV** es principalmente montañosa, con montañas de baja altitud entre cumbres más elevadas de la Cornisa Cantábrica al Oeste y los Pirineos al Este, y valles que se distribuyen en una dirección preferencial Norte-Sur entre el mar y la meseta y el valle del Ebro (Figura 2-2). Esta particular situación y su orografía tiene diversas consecuencias en las circulaciones ya descritas en el apartado 1.4 del Capítulo 1, y que originan importantes **diferencias meteorológicas dentro de la propia Comunidad**, con veranos e inviernos suaves y más húmedos en su vertiente atlántica e inviernos más fríos y veranos más cálidos y secos en las zonas del sur. A escala local se originan brisas mar-tierra y tierra-mar que afectan directamente al transporte de contaminantes entre el litoral y el interior de la región.

La **CAV** presenta una elevada densidad poblacional, concretamente de 300 hab·km⁻². Además, se trata de una región con un **elevado nivel de industrialización** y

su aporte al Producto Interior Bruto (PIB) industrial estatal español es de 10,45%, mientras que su población representa el 4,7% de la población total del país. Por ese motivo, la CAV concentra un **gran volumen de emisiones atmosféricas** debido tanto a su actividad industrial (Zuazo, 2019), como a su actividad debida al transporte terrestre (De la Torre, 2014; Zuazo, 2019), y una gran diversidad de fuentes de emisión de contaminantes. La importancia de las emisiones de ambas fuentes, industrial y tráfico, queda reflejada en la magnitud de las mismas en el Inventario de Gases de Efecto Invernadero (GEI) de la CAV. En 2017, el 60% de las emisiones de GEI fueron originadas por la actividad industrial y el transporte, de las cuales la industria fue responsable de la emisión de 6,5 Mt de CO₂-eq (32%) y el transporte de 6,4 Mt de CO₂-eq (32%) (IHOBE, 2020).



Figura 2-2. Mapa orográfico de la CAV con los límites geográficos de los tres territorios históricos, núcleos industriales (puntos naranjas), urbanos (puntos azules) y zonas rurales de interés (puntos verdes) y vías principales de transporte terrestre (trazados rojos). Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 2-2 se muestran **zonas muy industrializadas y con gran volumen de emisiones atmosféricas** como el estuario del Nervión (Gran Bilbao), Durango, Llodio, Mondragón y Azpeitia, a las que se le suman emisiones generadas en las áreas metropolitanas de Bilbao, San-Sebastián y Vitoria-Gasteiz, junto con las

principales vías de transporte terrestre. En el caso del Gran Bilbao, se le añaden además las emisiones producidas en el área portuaria que es de elevada actividad.

A mediados de los **años 70** la zona del **Gran Bilbao**, que engloba la urbe comprendida entre el inicio y el final del **estuario del Nervión**, superaba los 800.000 habitantes y contaba con una importantísima actividad fabril. A lo largo del año 1976 entraron en funcionamiento las primeras estaciones remotas de control de calidad del aire para medir contaminantes como el SO₂, entre otros, y en diciembre de 1977 se declaró el Gran Bilbao como zona atmosférica contaminada (IHOBE, 2017). Una vez consolidada la red de control de la calidad del aire en el Gran Bilbao se observó la necesidad de ampliar ésta al resto del territorio de la CAV, para lo cual se realizaron estudios previos de diagnóstico y caracterización de las zonas a vigilar. En la actualidad, la contaminación no es tan intensa como hace décadas, sin embargo, el Gran Bilbao sigue constituyendo el **principal área industrial y principal foco de emisiones atmosféricas de origen antropogénico de la CAV**.

A pesar de la elevada industrialización del territorio, también existen **zonas rurales** que presentan un menor grado de densidad poblacional e industrialización. Estas zonas se localizan en la mitad Sur como, por ejemplo, el Parque Natural de Valderejo o la montaña alavesa y la Rioja Alavesa (Elciego).

Para la **selección de episodios** se han considerado datos relativos a las estaciones de control de la Red de Calidad del Aire del País Vasco (RCAPV), cuyas localizaciones se muestran en la Figura 2-3, y su selección permite representar a nivel general la evolución de las concentraciones de ozono registradas, así como las variables de temperatura y dirección e intensidad del viento durante los dos episodios seleccionados. Para la selección se han utilizado las siguientes estaciones representativas: tres estaciones urbanas, pertenecientes a cada una de las tres capitales (Díaz de Haro, Farmacia y Puyo, en Bilbao, Vitoria-Gasteiz y Donostia/San Sebastián, respectivamente), una estación rural en la costa (Mundaka), dos estaciones ubicadas en altura (Serantes a 450 m s.n.m. en zona de costa y Urkiola en el interior a 750 m s.n.m.) y dos estaciones rurales ubicadas el interior (Valderejo y Elciego).



Figura 2-3. Localización de las estaciones de medición de la RCAPV empleadas para la selección de episodios por su representatividad. Fuente: Elaboración propia.

2.2. Selección de episodios

El **Grupo de Investigación Atmosférica (GIA)** de la Escuela de Ingeniería de Bilbao de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) ha documentado recientemente dos **episodios de contaminación por ozono troposférico en la CAV**. Uno de los episodios ocurrió en julio de 2016 (de Blas et al., 2019) y otro de los episodios en agosto de 2018 (GIA, 2019). Los episodios cubren periodos cortos de tiempo (7 días) bajo situaciones sinópticas muy específicas tal y como se ha detallado en el apartado 1.4 de la introducción.

Los análisis de ambos episodios se basaron principalmente en **datos de observación** de la estación de calidad del aire de fondo rural ubicada en el Parque Natural de **Valderejo**, en el extremo occidental de Álava. Este hecho se debe a que el GIA realiza desde hace más de una década campañas de medición de ozono y otros oxidantes atmosféricos no cubiertos por la RCAPV en esta zona en la época estival. Se trata de una estación de gran relevancia de la RCAPV, ya que en Valderejo se registran las principales superaciones del Valor Límite (VL) de ozono fijado por la Directiva Europea en la CAV (GV, 2016).

Partiendo de estos datos, el GIA ha analizado la situación sinóptica de ambos episodios y ha realizado un **análisis de retrotrayectorias** que permite estimar a nivel cualitativo el origen y los mecanismos de transporte del ozono en esta zona. Sin embargo, puede resultar de interés realizar una **evaluación cuantitativa de los episodios**, no sólo para Valderejo, sino **para toda la CAV, a través de la utilización de Modelos de Transporte Químico (CTM)** que permitan reproducir los procesos químicos y de transporte que han tenido lugar en todo el territorio y evaluar la contribución relativa a las concentraciones de ozono registradas en diferentes estaciones de la CAV. Además, la modelización a través de los CTM permite su análisis conjunto con otros episodios de contaminación por ozono sucedidos en regiones periféricas y su interrelación con esta región.

A continuación, se describen los dos episodios seleccionados para el análisis y se exponen los motivos de esta selección.

2.2.1. Episodio I: 14 de julio al 20 de julio de 2016

Las características de este primer episodio se corresponden con las características de los episodios **tradicionalmente estudiados en la CAV** durante el periodo estival (Gangoiti et al., 2006). Este episodio tuvo lugar bajo condiciones anticiclónicas sobre la Península Ibérica, al amparo del anticiclón que se situó sobre las Islas Británicas y que se debilitó sobre la CAV con el transcurso de los días.

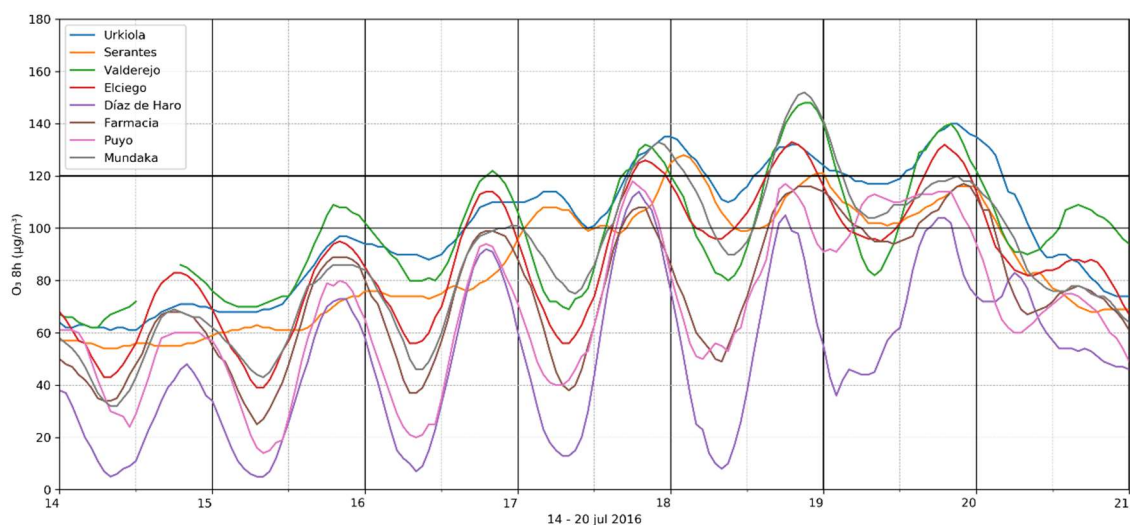


Figura 2-4. Concentraciones de ozono octohorarias medidas en las estaciones de la RCAPV en el periodo del 14 de julio al 20 de julio de 2016. Fuente: Elaboración propia.

Este episodio de ozono fue estudiado por Blas et al. (2019) y se documentaron los posibles **transportes de masas de aire contaminados** procedentes de la **Costa Atlántica de Francia y Canal de la Mancha hacia la CAV** durante los primeros días del episodio, esto es, 14-17 de julio. Posteriormente, durante el día 18 se documentó también el transporte de masas de aire contaminado **procedentes del Valle del Ebro** hacia esta región.

La evolución de las concentraciones octohorarias de ozono registradas a lo largo de este episodio en las estaciones representativas de la CAV (Figura 2-3) se muestran en la Figura 2-4. Durante los días 15-17 de julio los valores octohorarios comenzaron a ascender hasta valores máximos diarios cercanos a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ establecidos por la guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y superior a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ del VL de la Directiva 2008/50/CE en la estación de Valderejo. Durante los días 18 y 19 de julio se registraron las **máximas concentraciones octohorarias de ozono**, superiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 16 de las 27 estaciones de medición de ozono de la RCAPV (Tabla 2-1).

Tabla 2-1. Número de estaciones de la RCAPV que superan el VL por día durante el episodio de julio de 2016. Fuente: Elaboración propia.

<i>Día</i>	14/07	15/07	16/07	17/07	18/07	19/07	20/07
Nº de estaciones que superan el VL	0	0	1	13	16	12	3

Durante este episodio los cielos se mantuvieron despejados y las temperaturas registradas comenzaron a ascender progresivamente hasta el día 19 de julio. El 19 de julio, al final del día, se produjo la entrada de un frente frío que produjo una drástica disminución de las temperaturas, aumento de cobertura nubosa en toda la CAV, así como una disminución en las concentraciones de ozono.

2.2.2. Episodio II: 1 de agosto al 7 de agosto de 2018

Las características de este segundo episodio **no se corresponden con las características de los episodios tradicionalmente estudiados en la CAV** durante el periodo estival. El episodio comenzó bajo la influencia de un anticiclón sobre la Costa Atlántica que se desplazó hacia el Este, debilitándose sobre la CAV con el transcurso de los días. Sin embargo, **en altura** se formó una **alta presión sobre el centro**

peninsular que introdujo aire cálido en las capas superiores de la atmósfera procedente del Sur. Esta alta presión indujo estabilidad y una fuerte cizalladura sobre la media-baja troposfera de toda la península.

Los resultados del análisis de este episodio por el GIA (GIA, 2019) sugirieron la intrusión de masas de **aire contaminado procedentes del Sur de la CAV**, principalmente del área metropolitana de **Madrid**, al inicio del episodio, esto es, durante los días 2 y 3 de agosto. Durante los días posteriores, 4, 5 y 6 de agosto, se documentó el posible **transporte de masas de aire contaminados** procedentes de la **costa atlántica de Francia y Canal de la Mancha** hacia la CAV. En esta ocasión, no se documentó la intrusión de masas de aire contaminado desde el Valle del Ebro hacia la CAV, a diferencia de los episodios documentados hasta el momento por el GIA (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro et al., 2011).

En este episodio la evolución de las concentraciones octohorarias de ozono registradas en la CAV no ascendieron progresivamente con el transcurso de los días, sino que se registró un súbito incremento de las concentraciones durante los días 2 y 3 de agosto. El día 3 de agosto **se superó el umbral de información** de $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Valderejo y se excedió el VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 3 estaciones, principalmente estaciones rurales y ubicadas en altura, Valderejo y Urkiola mostrados en la Figura 2-5. Posteriormente, las concentraciones se mantuvieron elevadas a lo largo de los días 4, 5 y 6 de agosto, con un ligero incremento respecto a los días previos y mostrando superaciones del VL en 8 y 16 estaciones los días 5 y 6 de agosto, respectivamente (Tabla 2-2).

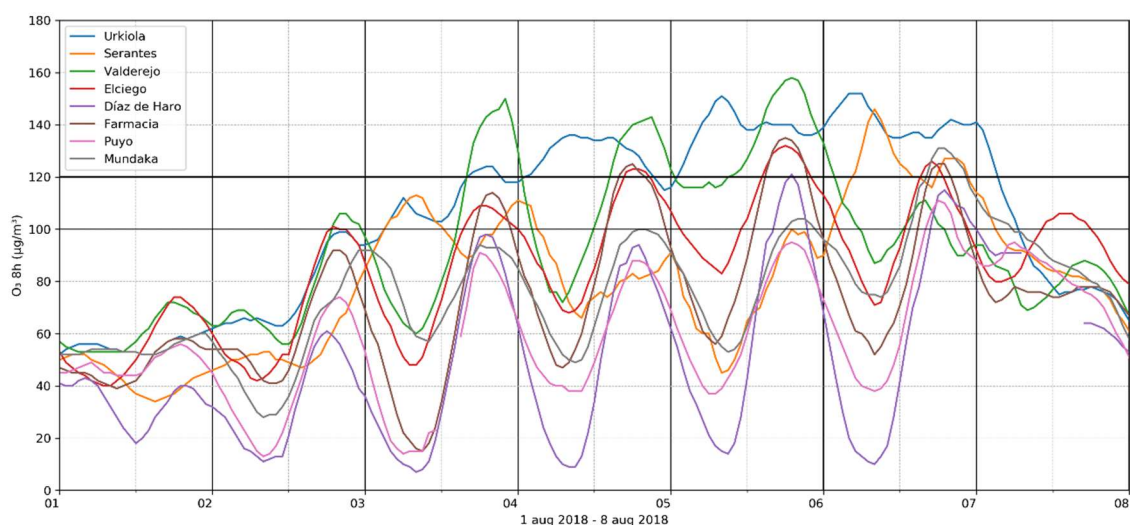


Figura 2-5. Concentraciones de ozono octohorarias medidas en las estaciones de la RCAPV en el periodo del 1 de agosto al 7 de agosto de 2018. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2-2. Número de estaciones de la RCAPV que superan el VL por día durante el episodio de agosto de 2018. Fuente: Elaboración propia.

Día	01/08	02/08	03/08	04/08	05/08	06/08	07/08
Nº de estaciones que superan el VL	0	0	3	5	8	16	2

Al igual que en el episodio de 2016, la disipación tuvo lugar a través de la entrada de un frente frío el día 7 de agosto que dio lugar a una notable disminución de las temperaturas, cielos nubosos, y disminución de las concentraciones de ozono.

2.3. Sistemas de modelización y equipo de cálculo

Son varios los estudios llevados a cabo sobre el análisis de episodios de contaminación de ozono troposférico en la CAV. Su análisis se ha **fundamentado en la aplicación de modelos meteorológicos eulerianos** como *Regional Atmospheric Modelling System* (RAMS) (Pielke et al., 1992) **y modelos de transporte de tipo principalmente lagrangiano**, como el modelo *Hybrid Particle and Concentration Transport Package* (HYPACT) y su evolución a *Hybrid Particle and Concentration Transport* (HYSPLIT) (Tremback et al., 1993) de retrotrayectorias de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) y que en la actualidad también disponen de módulos de cálculo químico (Valdenebro, 2007; Valdenebro et al., 2011; de Blas et al., 2019).

Los **modelos meteorológicos** emplean formulaciones matemáticas que simulan procesos atmosféricos para una zona y un lapso de tiempo determinado. Estos modelos resuelven un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales con respecto al tiempo, basadas en los principios de conservación del momento, masa y energía. Se incluyen los fenómenos de advección, la estratificación vertical de la atmósfera, la fuerza de Coriolis, formación de brisas, radiación de onda corta y larga, formación y disipación de nubes, precipitación y los flujos turbulentos y transporte de cantidad de movimiento, calor y humedad, entre otros.

Los **modelos de transporte químico**, en inglés *Chemical Transport Models* (CTM), o también llamados **modelos fotoquímicos**, simulan los procesos fisicoquímicos de la atmósfera, dando como resultado las concentraciones de contaminantes en el aire. Estos modelos se aplican a distintas escalas espaciales, desde la escala local hasta la global, pasando por la regional y continental.

Existen dos tipos de **modelos fotoquímicos**: los de **trayectoria lagrangiana**, cuya referencia es la parcela de aire que es advectada en la atmósfera, describiendo su composición a lo largo del tiempo; y los de **tipo euleriano**, que se basan en la ecuación de continuidad y usan como sistema de referencia un sistema fijo de coordenadas respecto a la superficie, describiendo las concentraciones en una matriz de celdas computacionales. La ventaja de los modelos lagrangianos radica en su simplicidad computacional, mientras que su desventaja consiste en su incompleta descripción de los procesos físicos (Zannetti, 1990). Hoy en día, al igual que ocurre con los modelos meteorológicos, la mayoría de los modelos fotoquímicos para la evaluación de la calidad del aire son de tipo euleriano, siguiendo un sistema de celdas tridimensional que mejora la caracterización de los procesos físicos de la atmósfera y da lugar a una mejor estimación de las concentraciones de los contaminantes atmosféricos (EPA, 2017).

La **resolución espacial horizontal** empleada por estos modelos para la CAV ha sido siempre alta, entre 1-3 km en la malla de mayor resolución. Los resultados obtenidos a través de estos modelos han mostrado una buena aproximación con los datos experimentales disponibles en esta región. Sin embargo, el sistema de modelización empleado hasta el momento no ha permitido determinar la distribución de contaminantes a lo largo de la región, ni cuantificar la aportación de los precursores emitidos en distintas fuentes.

Un estudio en la CAV realizado recientemente por el GIA en colaboración con el Instituto Paul Scherrer de Suiza ha incorporado por primera vez modelos de transporte eulerianos que han cuantificado satisfactoriamente la **atribución de fuentes de generación de ozono** (Saez de Cámara et al., 2018). Para ello, se han empleado el modelo meteorológico *Weather Research and Forecasting* (WRF) (Skamarock et al., 2008) y el modelo fotoquímico *Comprehensive Air Quality Model with Extensions* (CAMx) (Ramboll, 2021).

En esta tesis doctoral se ha profundizado sobre esta última línea de investigación, habiendo configurado un **clúster nuevo de computación** para tal fin y diseñando una **estrategia de modelización optimizada para la CAV y sus regiones limítrofes**. En los últimos años, en la PI se han empleado **CTM de tipo euleriano** para investigar la contaminación por ozono. En la mayor parte de estudios los modelos CTM se han utilizado para describir episodios de contaminación de corta duración, de aproximadamente cinco días (Escudero et al., 2019; Pay et al., 2019; Valverde et al., 2016). La utilización de mallas finas en los modelos (con altas resoluciones espaciales horizontales del orden de 1-3 km) ha dado **buenos resultados en entornos de**

orografía compleja, donde los procesos mesoescalares adquieren especial relevancia a la hora de interpretar la producción, transporte y decaimiento del ozono (Jiménez et al., 2006; Monteiro et al., 2009). Esta alta resolución espacial horizontal también está especialmente recomendada para describir la variabilidad del ozono en áreas industriales y urbanas (Baldasano et al., 2011).

En vista de lo anterior, en este estudio **se han combinado tres herramientas de cálculo computacional**, se ha empleado el modelo meteorológico WRF, el modelo fotoquímico CAMx y se les han añadido los modelos de estimación de emisiones atmosféricas *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions* (SMOKE) y *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature* (MEGAN).

2.3.1. Clúster de computación del GIA

El empleo de los distintos modelos en sus distintas configuraciones y el uso de software de procesamiento para adaptar los formatos de los datos de entrada y salida de los modelos requieren de la **compilación y comprobación** de sus últimas versiones. Estos modelos y procesadores han sido compilados en un **nuevo clúster de computación** instalado en los laboratorios del GIA. Se muestra en la Figura 2-6. Este clúster de cálculo está compuesto por 8 servidores DELL en paralelo con un sistema operativo SuSe Linux Enterprise Server 12.2. La instalación y configuración de este clúster ha resultado muy laboriosa debido a la complejidad que presentan los modelos seleccionados y procesadores para ser compilados y ejecutados en paralelo, junto con las dependencias entre las pertinentes librerías y su correcta configuración para ser adaptados a las necesidades específicas de la región objeto de estudio.



Figura 2-6. Clúster de Cálculo del GIA.

El **tratamiento, la adaptación y la visualización gráfica** de los datos de entrada y salida de los modelos también requieren de **software y herramientas de programación adicionales**. Para llevar a cabo este cometido ha resultado necesaria la adquisición e instalación de las siguientes herramientas informáticas:

- **Lenguajes de programación** que incluyen C, C++, Fortran, Python y Linux Shell Scripting, entre otros.
- **Programas de representación gráfica** (GrADS, NCView, NCL, IDV, gvSIG, QGIS).
- Ejecución en **paralelo** de los modelos (librerías MPICH).
- Librerías de lectura, modificación y escritura de archivos (**netCDF, I/O-API**).
- **Sistemas y Librerías de Información Geográfica** para representación y transformación de archivos espaciales (NCO, CDO, pseudoNetCDF, QGIS (GDAL))

En el Anexo I se muestra una breve descripción de los programas informáticos empleados, así como sus referencias.

2.3.2. Modelo meteorológico WRF.

En la actualidad, el modelo ***Weather Research and Forecasting (WRF)*** es el sistema de simulación atmosférica con más amplio soporte dentro de la comunidad científica y que está en constante actualización y revisión ([NCAR/UCAR](#), 2021). Diversas universidades, centros tecnológicos y comunidades, como la *University Corporation for Atmospheric Research (NCAR)*, *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*, *National Centers for Environmental Prediction (NCEP)*, *Earth System Research Laboratories (ESRL)*, entre otros, dan soporte para facilitar su uso extendido en diversos ámbitos como los de la investigación, la predicción y también la formación (Skamarock et al., 2008). Además, son numerosos los estudios que han llevado a cabo modelizaciones meteorológicas con WRF para la evaluación de la calidad del aire en la Península Ibérica y han obtenido resultados satisfactorios (Escudero et al., 2019; Sáez de Cámara et al., 2018; Pay et al., 2010).

El WRF dispone de un **código flexible, actualizado y portable** que responde eficientemente tanto en entornos computacionales de clústeres de cálculo en paralelo como en equipos portátiles ([WRF Users page, 2017](#)). El número de usuarios registrados

que utilizan este modelo supera ampliamente los 6.000 y existen foros donde la comunidad usuaria responde activamente a las distintas cuestiones que se plantean relativas a su funcionamiento y aplicación.

Los motivos mencionados anteriormente, junto con la **compatibilidad** que tiene con diversos modelos de transporte químico (CAMx, CMAQ, CHIMERE, etc.), justifican la elección de este modelo para su aplicación en este estudio de episodios de ozono en la CAV. Concretamente, la configuración del modelo seleccionado ha sido WRF-ARW (Advanced Research WRF), que se compone del modelo WRF junto con el subsistema denominado ARW, que incluye un módulo para la resolución de las dinámicas atmosféricas necesarias para emplear este modelo como herramienta de investigación ([WRF Users page, 2017](#)). La versión compilada para ser aplicada en los dos episodios analizados en esta tesis doctoral ha sido la 3.9.1.1.

2.3.3. Modelo fotoquímico CAMx.

Existen una gran variedad de modelos fotoquímicos, entre los más conocidos y utilizados por la comunidad científica se encuentran el **Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx)** (Ramboll, 2021), el modelo *Community Multiscale Air Quality* (CMAQ) ([CMAS Center, 2021](#)), WRF-Chem ([NOAA, 2021](#)) y CHIMERE ([INERIS, 2020](#)). De este listado se ha elegido el CAMx ya que destaca por ser un sistema de código abierto (open-source), computacionalmente eficiente y flexible, se ha empleado con éxito en varios estudios llevados a cabo en la PI y ha sido empleado por el GIA con buenos resultados (Borrego et al., 2013, 2016; Sáez de Cámara et al., 2018), y además, el modelo CAMx es compatible con el modelo WRF.

El CAMx es un modelo fotoquímico actualizado y desarrollado por *Ramboll Environment and Health* que simula la contaminación atmosférica de la troposfera. Su código es versátil, ya que está escrito en Fortran de manera modular y está documentado Tanto su código principal como **herramientas de pre y post procesado son actualizados constantemente**, y dispone de una **comunidad de usuarios activa** que modifican o mejoran el código y/o las herramientas ya existentes (Environ, 2018). Una ventaja adicional de usar este modelo es su compatibilidad con otros modelos de emisiones como SMOKE o MEGAN. Concretamente, en los episodios analizados en esta tesis se ha empleado la versión 6.50 publicada en abril del 2018 (Ramboll, 2018).

CAMx dispone de una herramienta denominada de Análisis de Proceso (conocido como **Process Analysis** en inglés; en adelante PA) para la modelización fotoquímica que permite un análisis en profundidad del desempeño del modelo fotoquímico al revelar las contribuciones de los procesos físicos y químicos individuales que operan dentro del modelo (Ramboll, 2018). El uso de esta herramienta permite comprender más en profundidad las complejas interacciones entre los diferentes procesos, explicar los resultados de la simulación dentro del contexto de la formulación del modelo, así como mejorar el diseño de las estrategias de control.

Puesto que la fidelidad de los resultados de CAMx dependen de la adecuada reproducción de los procesos atmosféricos por parte de WRF, resulta fundamental **contrastar los resultados de salida del modelo meteorológico con datos experimentales.**

2.3.4. Modelos de emisiones SMOKE y MEGAN.

En este trabajo se han empleado dos modelos computacionales de emisiones atmosféricas: el primero se trata de **Sparse Matrix Operator Kernel Emissions (SMOKE)** para las emisiones antropogénicas y el segundo es el **Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN)** para las emisiones biogénicas. Los datos de entrada de ambos modelos se pormenorizan en el Capítulo 3. No obstante, a continuación, se describen de forma general ambos modelos.

En el caso de **SMOKE**, su selección viene justificada por su capacidad de **redimensionar, distribuir temporalmente y desagregar las familias de contaminantes de los inventarios globales de emisiones atmosféricas.** Este modelo es uno de los modelos de emisiones más completo y actualizado, guarda compatibilidad con otros tipos de modelos (de movilidad, de usos de suelo, etc.), su código es versátil, modular y adaptable y sus resultados son compatibles con CAMx. Sin embargo, en cuestiones de compatibilidad, está limitado principalmente a su uso en Norteamérica, ya que ha sido desarrollado para esta región. En Europa está actualmente en desuso, a pesar de haberse realizado varias aproximaciones para su adaptación y aplicación en este continente (Bieser et al., 2011; Borge et al., 2014).

La estimación de las emisiones biogénicas se ha realizado empleando **MEGAN**, por ser el **modelo de emisiones biogénicas globalmente más utilizado** (Sindelarova et al., 2014) y porque resulta compatible tanto con CAMx como con WRF.

Este modelo calcula las emisiones biogénicas para las mallas de CAMx partiendo de una base de datos de usos de suelo propia y los resultados de las simulaciones meteorológicas de WRF, previo preprocesado. Su última versión, la tercera, incluye por primera vez un preprocesador para que las personas usuarias generen sus propias bases de datos de usos de suelo y modifiquen, en caso necesario, los factores de emisión del propio modelo.

2.4. Configuración de las simulaciones meteorológicas y fotoquímicas

Tal y como se ha adelantado en el apartado anterior, en el estudio de ambos episodios se ha empleado una **metodología basada en la modelización meteorológica con WRF y en la modelización fotoquímica con CAMx**, además de la modelización de las emisiones que se pormenoriza en el Capítulo 3. El uso apropiado de estas herramientas requiere su adaptación a la región, la determinación de los parámetros de la simulación, y la introducción de los datos de inicialización de los modelos. Además, para su validación, resulta esencial contrastar sus resultados con datos experimentales.

A continuación, se detallan las configuraciones y parametrizaciones seleccionadas para la simulación meteorológica y para la simulación fotoquímica.

2.4.1. Simulación meteorológica

La configuración del modelo meteorológico determina en gran medida la posterior configuración del modelo fotoquímico. Todos los campos del modelo meteorológico se calculan sobre puntos espacialmente equidistantes (celdas) sobre el área de estudio o dominio de cálculo que se denomina malla. Las **mallas** se han diseñado siguiendo las recomendaciones del manual de **WRF**. Las distintas configuraciones realizadas en estudios previos sobre la PI y por el GIA indican que es conveniente que las mallas anidadas (aquellas mallas contenidas en sus superiores) guarden una relación de 3:1 respecto a su resolución espacial, esto es, que la malla más pequeña tenga una resolución tres veces mayor que la malla superior.

Las mallas empleadas en la simulación meteorológica están representadas en la Figura 2-7 y sus características se detallan la Tabla 2-3. Para la **definición de las mallas** se ha empleado la proyección conforme de Lambert, ya que se adapta adecuadamente a latitudes medias, ofreciendo una muy baja distorsión respecto a las distancias reales en el área de estudio. La latitud de referencia elegida ha sido de 45°N y la longitud de referencia 2,5°O, con dos paralelos estándar situados a 50°N y 35°N.

La **primera malla (d01)** abarca gran parte del continente europeo y Norte de África y tiene una resolución horizontal de **27 km**. Este alcance permite incluir las grandes circulaciones atmosféricas existentes entre el Norte del Atlántico, el Mar Mediterráneo, así como el Norte de África, y considerar así el transporte de contaminantes a larga distancia. Incorpora además importantes fuentes de emisiones atmosféricas localizadas a lo largo del Canal de la Mancha (Reino Unido, Norte de Francia, Bélgica y Países Bajos) y Norte de África.

La **segunda malla (d02)**, con una resolución de **9 km**, incluye la totalidad de la Península Ibérica, el Sur de Francia y la costa del Norte de África. De esta forma, se abarcan el paso de frentes por el océano Atlántico, el drenaje del Golfo de León en el Mar Mediterráneo, la alta presión característica de los meses del verano sobre la Cuenca Mediterránea Occidental y los flujos que se desarrollan en el estrecho de Gibraltar.

La **tercera malla (d03)**, con una resolución de **3 km**, contiene el Norte de la Península Ibérica y el Sur de Francia, de tal forma que se abarcan los flujos atmosféricos que se desarrollan sobre el Valle del Ebro y sobre el Valle del Duero, tomando en consideración también las emisiones que provienen de la costa atlántica de Francia.

Finalmente, la **cuarta malla (d04)**, con una resolución de **1 km**, se localiza sobre la CAV. La resolución de esta malla permite reproducir los flujos típicos que se desarrollan en la proximidad de la costa y los inducidos por la topografía en los valles internos de la CAV. Asimismo, esta malla permitirá el análisis de los impactos derivados de las emisiones locales y procesos que favorecen la formación y acumulación de contaminantes atmosféricos.

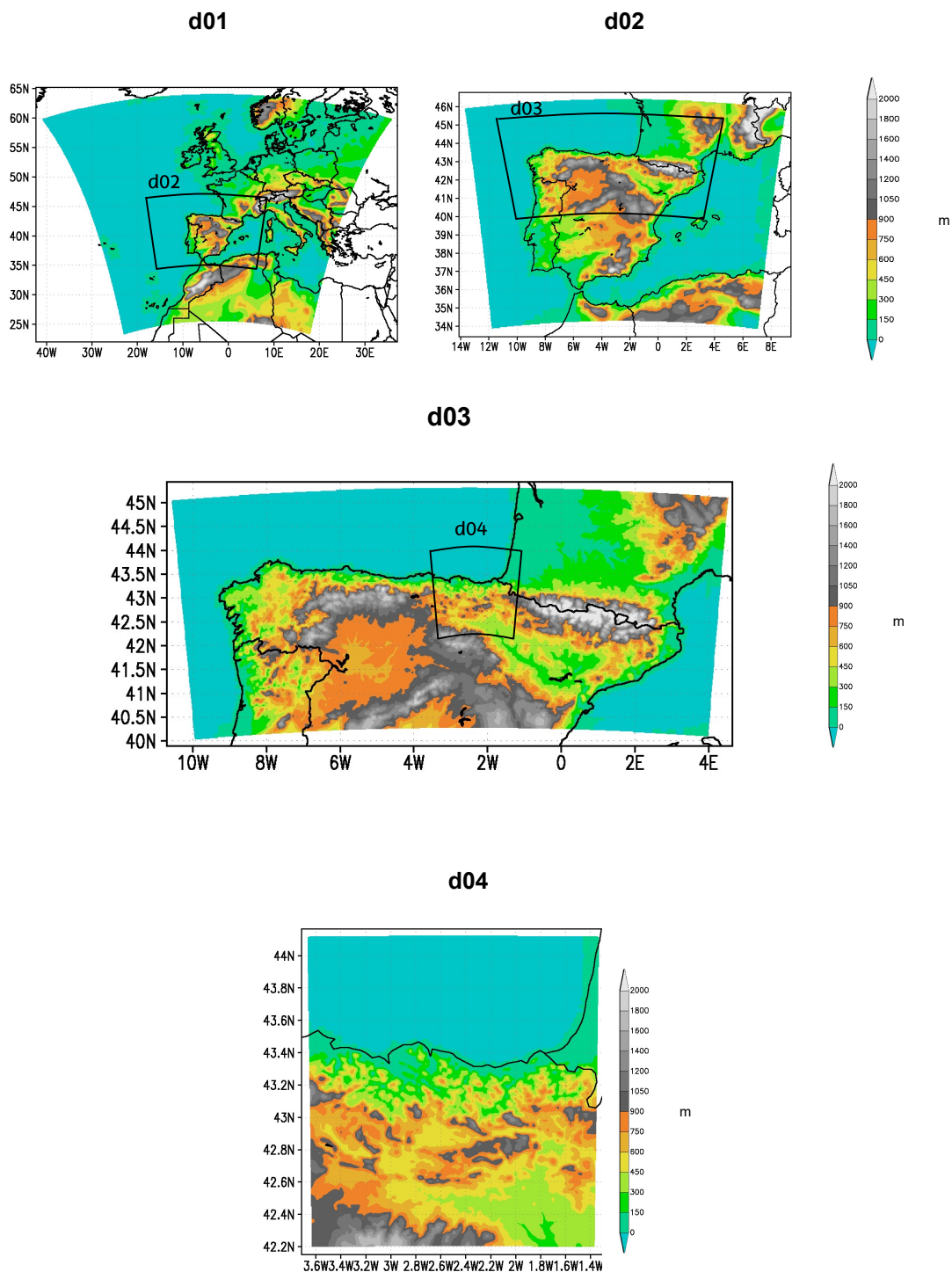


Figura 2-7. Mallas empleadas en las simulaciones meteorológicas y fotoquímicas: sobre su mapa topográfico: d01 –Europa y Norte de África, d02 –Península Ibérica-, d03 –Norte de Península Ibérica- y d04 –CAV y regiones limítrofes. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2-3. Características espaciales de las mallas empleadas en WRF.

Denominación	Resolución horizontal	Número de celdas
d01	27 km	162 x 162
d02	9 km	195 x 150
d03	3 km	393 x 186
d04	1 km	187 x 214

Para la descripción vertical de la atmosfera se ha utilizado un sistema de coordenadas eta (η) (Skamarock et al., 2008). Las superficies η son otra manera de formular las superficies sigma. Las superficies sigma siguen al terreno (se emplean para la integración de las ecuaciones eulerianas), mientras que las superficies η utilizan como referencia la presión media a nivel de mar en lugar de la presión de la superficie. El valor de η varía de 1 (a nivel de superficie) a 0 (en la última capa superior del modelo) y estas capas no tienen por qué estar equiespaciadas. En general, la resolución cerca de la capa límite, en la superficie, es mayor que en los niveles superiores, donde la distancia entre capas aumenta. En la Figura 2-8 se muestra un ejemplo de perfil vertical donde se representan los distintos niveles η . En la Tabla 2-4 se detallan los números de capa utilizados en las simulaciones (hasta 32) y sus alturas aproximadas sobre el nivel del suelo o superficie (s.n.s.). La cobertura vertical del modelo supera los 15.000 m.

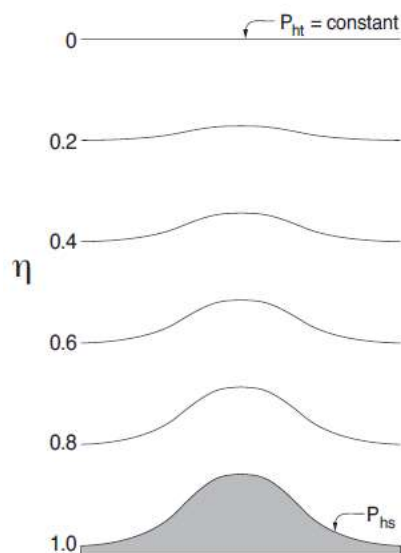


Figura 2-8. Ejemplo de la representación de la estructura vertical de modelo WRF con 6 niveles verticales η (Skamarock et al., 2008).

Tabla 2-4. Niveles verticales definidos en el modelo meteorológico WRF.

<i>Nivel</i>	<i>eta</i>	<i>Altura aproximada del punto medio de la capa s.n.s. (m)</i>	<i>Nivel</i>	<i>eta</i>	<i>Altura aproximada del punto medio de la capa s.n.s. (m)</i>
0	1,0000	0	16	0,7100	2.341
1	0,9975	10	17	0,6100	3.130
2	0,9950	30	18	0,5100	4.272
3	0,9925	50	19	0,4100	5.563
4	0,9900	70	20	0,3600	6.635
5	0,9875	90	21	0,2950	7.568
6	0,9850	110	22	0,2550	8.490
7	0,9800	140	23	0,2200	9.215
8	0,9700	200	24	0,1900	9.894
9	0,9550	301	25	0,1650	10.511
10	0,9350	444	26	0,1450	11.052
11	0,9100	631	27	0,1250	11.566
12	0,8800	864	28	0,1050	12.118
13	0,8450	1.145	29	0,0800	12.800
14	0,8100	1.458	30	0,0500	13.740
15	0,7600	1.854	31	0,0000	15.467

El modelo **WRF** permite trabajar con dos **técnicas de interacción entre mallas**: unidireccional (one-way) y bidireccional (two-way). La opción bidireccional es el método por el cual múltiples dominios se simulan a la vez y sus resultados se comunican de forma periódica entre sí. De esta manera, la malla más gruesa (con mayor alcance y menor resolución) provee las condiciones de contorno a las mallas que se encuentran anidadas. A su vez, los cálculos de las mallas anidadas (de menor alcance y mayor resolución) devuelven sus cálculos a la malla más gruesa. La opción unidireccional carece de esa retroalimentación y está recomendada para simulaciones de largos periodos, siendo una opción más laboriosa ya que necesita la generación de las condiciones de contorno para cada malla y la realización de nuevas simulaciones. Por lo tanto, y siguiendo las recomendaciones del manual de WRF y la experiencia del GIA con otros modelos de mesoescala, se ha optado por realizar una **simulación con interacción bidireccional**.

Las **parametrizaciones físicas del modelo meteorológico** son determinantes a la hora de simular la calidad del aire. En este estudio se propone una configuración general que ya ha sido empleada por otros estudios recientes con resultados satisfactorios (Escudero et al., 2019; Borge et al., 2014). Otros estudios realizados también en la Península Ibérica (Banks & Baldasano, 2016; Borrego et al.,

2013; Pay et al., 2010) han empleado parametrizaciones muy similares con cambios en la configuración de la capa límite o *Planet Boundary layer* (PBL) en inglés. Este parámetro adquiere especial relevancia debido a que condiciona los procesos turbulentos en el entorno cercano a la superficie.

La **parametrización seleccionada** para las simulaciones llevadas a cabo en esta tesis doctoral se muestra en la Tabla 2-5. Se basa principalmente en la configuración de Borge et al. (2008) modificando el esquema de radiación de onda larga por la recomendada por defecto en el manual de WRF, *Rapid Radiative Transfer Model* (RRTM) (Mlawer et al., 1997). Adicionalmente, se ha empleado la temperatura de agua de mar (SST por sus siglas en inglés) suministrada por la NOAA, concretamente la denominada OISST (OISST Home) por disponer de una mayor resolución espacial (0,25° x 0,25°) y resolución temporal (datos diarios) que las bases de datos suministradas por defecto por WRF (véase en el siguiente subapartado de validación con datos experimentales).

Tabla 2-5. Parametrizaciones seleccionadas para las simulaciones meteorológicas.

<i>Parámetro</i>	<i>Opción</i>
Radiación de onda corta	MM5 Shortwave radiation scheme (Dudhia, 1989)
Radiación de onda larga	Rapid Radiative Transfer Model (RRTM) (Mlawer et al., 1997)
Modelo de superficie terrestre	Noah LSM (Alapaty et al., 2008)
Esquema de la microfísica	WSM6 (Hong & Lim, 2006)
Procesos de la capa límite (PBL)	Yonsei University (YSU) (Hong, Noh & Dudhia, 2006)
SST	OISST (Reynolds et al., 2007)

El resto de los parámetros son principalmente suministrados como datos de entrada y se componen de datos de usos de suelo como la altura del terreno, rugosidad, el tipo de vegetación, entre otros. Para las simulaciones se han empleado las bases de datos que incluye por defecto WRF y que están disponibles para su consulta en el siguiente espacio web: https://www2.mmm.ucar.edu/wrf/users/download/get_sources_wps_geog.html.

Este tipo de modelos necesitan **información de inicialización y condiciones de contorno** durante la ejecución de la simulación. Esta información se obtiene a partir

de los resultados de modelos meteorológicos de escala superior, generalmente de **modelos meteorológicos globales**. Para establecer las condiciones iniciales y condiciones de contorno del modelo se han utilizado los datos del reanálisis meteorológico **ERA-Interim** (Berrisford et al. 2011) del *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF). ERA-Interim es un **reanálisis atmosférico global** que está disponible desde el 1 de enero de 1979 hasta el 31 de agosto de 2019 (Dee et al., 2011). La selección de este reanálisis está justificada por su elevada resolución espacial horizontal ($0,75^\circ \times 0,75^\circ$), resolución vertical (cada 25 hPa cerca de la superficie de 1.000 hPa hasta 700 hPa, decreciendo para niveles más altos), resolución temporal (cada 6 h), disponibilidad de datos (amplio rango de años) y compatibilidad con WRF.

Por otro lado, se ha incorporado la variable de la **Temperatura Superficial de Agua de Mar (SST)** a través de los datos OISST de la NOAA. Los datos OISST consisten en una óptima interpolación de observaciones in situ y datos satelitales de la temperatura de agua de mar con las que esta se construye. Tienen una resolución espacial de $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ y una resolución temporal diaria (Banzon et al., 2016).

Las condiciones iniciales y de contorno se generan a través del preprocesador WRF Preprocessing System (WPS). Para la malla principal d01 se han generado tanto las condiciones iniciales como de contorno, mientras que para el resto de las mallas solo se han generado sus condiciones iniciales, ya que sus condiciones de contorno son provistas por la malla inmediatamente superior.

En la Tabla 2-6 se indican las **fechas de inicio y finalización de las simulaciones**. Se ha iniciado la modelización meteorológica varios días antes de los episodios con el objetivo de que el modelo disponga de tiempo para reproducir adecuadamente los procesos mesoescalares los días previos a los días al episodio. En esta tabla también se detalla la frecuencia del tiempo de cálculo utilizada por el modelo, el denominado *Timestep*, para el que se ha tenido que reducir su frecuencia en el caso del episodio del año 2016 y así evitar errores de convergencia en el cálculo.

Las condiciones iniciales se han generado para las fechas iniciales de las simulaciones y las condiciones de contorno cada 6 h para todos los días analizados, incorporando los datos del reanálisis. En el caso de la SST, todos los datos diarios se han interpolado a intervalos de cada 6 h y se han actualizado con esa misma frecuencia.

Las ejecuciones se han realizado mediante la asimilación de datos en cuatro dimensiones, la denominada **Four Dimensional Data Assimilation (FDDA)**, para incorporar el forzamiento sinóptico en los flujos desarrollados por el modelo durante los

episodios seleccionados. Esta opción, aplicada sólo en la malla principal (d01), aporta un forzamiento o anudamiento del modelo en variables como el viento horizontal, la temperatura y el vapor de agua, que fuerza al modelo a “relajar” sus condiciones hacia los datos suministrados por el modelo global. En este estudio, no se ha aplicado el anudado en la PBL para evitar interferencias con los cálculos mesoescalares del modelo. Esta asimilación FDDA se ha realizado cada 6 h y se consigue que los resultados de la simulación se ajusten de forma más precisa a los reanálisis suministrados.

Tabla 2-6. Fechas de inicio y finalización de la modelización meteorológica con WRF.

<i>Episodio</i>	<i>Fecha de inicio de la simulación (día incluido)</i>	<i>Fecha de finalización de la simulación (día incluido)</i>	<i>Timestep</i>
Del año 2016	01/07/2016	22/07/2016	72 s
Del año 2018	01/07/2018	10/08/2018	150 s

A modo resumen, el **esquema seguido para la** realización de esta **modelización meteorológica** se muestra en la Figura 2-9. Los datos iniciales se han compuesto de datos topográficos y de usos de suelo suministrados por las bases de datos de WRF, denominados WPS_GEOG, los datos meteorológicos suministrados por el ECMWF, y los datos de SST suministrados por la NOAA. Los datos se han introducido al preprocesador WPS que realiza la reproyección y distribución espacial acorde a las mallas definidas para las simulaciones WRF y las condiciones iniciales y las condiciones de contorno para cada hora necesarias para el periodo de simulación. Posteriormente, y una vez escogidas las parametrizaciones, se ha ejecutado el modelo WRF y se han obtenido los resultados de la simulación meteorológica para las todas las mallas.

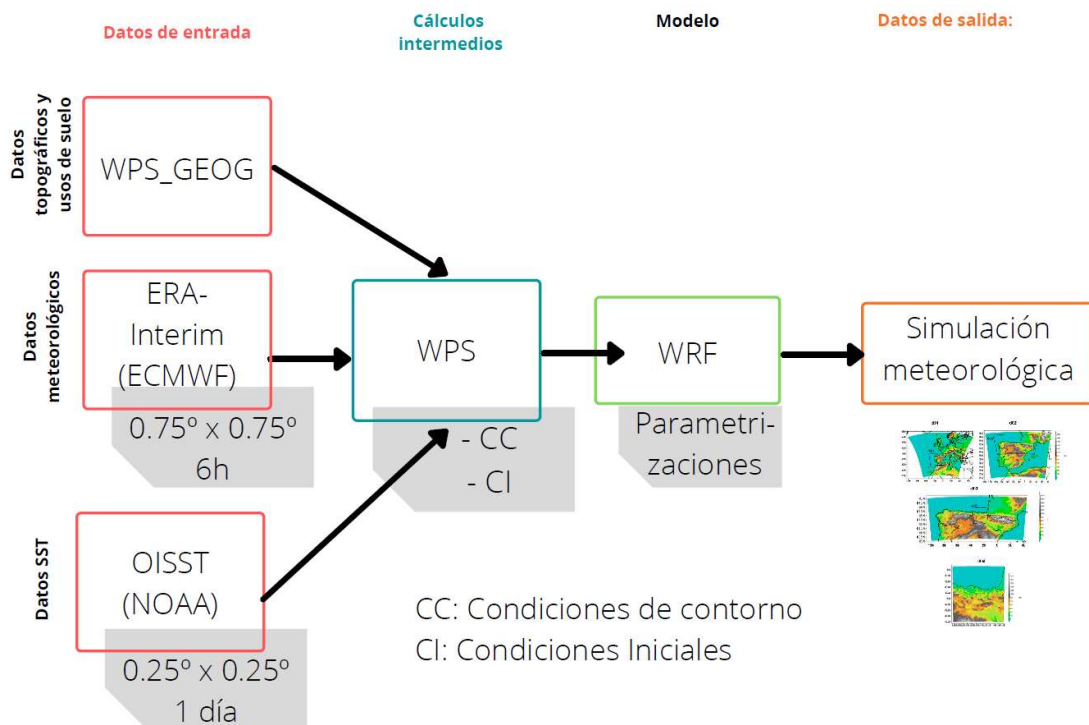


Figura 2-9. Esquema gráfico de la modelización meteorológica realizada con el modelo WRF.

2.4.2. Simulación fotoquímica

La configuración de mallas del CAMx es la misma que la utilizada en WRF (Figura 2-7). No obstante, ha sido necesaria una ligera reducción de sus dimensiones para su correcta empleabilidad en CAMx, se ha reducido en 2×2 celdas la malla d01, en 4×4 celdas las mallas d02 y d03 y en 5×5 celdas la malla d04, según consta en la Tabla 2-7. El tipo de proyección utilizado ha sido el mismo, así como su punto central y latitudes de referencia. La reducción de sus dimensiones se debe a la forma de configuración de mallas de CAMx y a la limitación que imponen algunos modelos de emisión como MEGAN. Asimismo, para que CAMx resuelva adecuadamente las condiciones de contorno de las mallas anidadas se añaden unas celdas, denominadas *buffer cells*, en los bordes externos alrededor del perímetro de cada malla. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se han definido las dimensiones finales de las mallas empleadas en CAMx. Se detallan en la Tabla 2-7.

CAMx incorpora un preprocesador llamado **WRFCAMX**, versión 4.6, que transforma los campos de variables meteorológicas de WRF en las variables meteorológicas específicas requeridas por CAMx. Se detallan en la Tabla 2-11. A la hora de realizar este **preprocesado**, CAMx permite calcular los coeficientes de difusión vertical con distintos métodos numéricos. En este caso, se ha optado por el esquema

YSU (Hong, Noh & Dudhia, 2006) de la PBL para que sea coherente con la configuración de la PBL empleada en WRF.

Tabla 2-7. Características espaciales de las mallas empleadas en CAMx.

<i>Malla</i>	<i>Resolución</i>	<i>Número de celdas</i>
d01	27 km	160 x 160
d02	9 km	193 x 148
d03	3 km	389 x 182
d04	1 km	182 x 209

La **resolución vertical** de este modelo está definida por los datos meteorológicos suministrados y, por tanto, condicionada por la resolución que se ha escogido para el modelo WRF. Sin embargo, **WRFCAMX** permite seleccionar y agrupar los distintos niveles verticales calculados por WRF. En este caso, se ha optado por la agrupación de capas verticales: se ha disminuido la resolución de las capas más alejadas de la superficie terrestre con el objetivo de reducir el tiempo de cálculo del CAMx. Estas capas verticales se muestran en la **Error! Not a valid bookmark self-reference.** junto con la correspondencia de capas con WRF.

Tabla 2-8. Niveles verticales definidos en el modelo fotoquímico CAMx.

<i>Número de capa de CAMx</i>	<i>Número de capa de WRF</i>	<i>Altura aproximada de la interfase de la capa s.n.s. (m)</i>
0	0	0
1	1	20
2	2	40
3	3	60
4	4	80
5	7	160
6	8	220
7	9	350
8	10	530
9	11	730
10	12	1.000
11	14	1.600
12	16	2.500
13	17	3.600
14	18	4.800

Se han realizado **dos simulaciones con CAMx para cada episodio** por cuestiones de limitación en el uso de mallas en CAMx. En la primera simulación se ha

simulado únicamente la malla d01 para todo el intervalo de tiempo ejecutado en las simulaciones meteorológicas, a excepción del primer día para evitar errores derivados de las primeras horas de la ejecución meteorológica. A través de la primera simulación se han obtenido las condiciones iniciales y de contorno para las otras tres mallas de mayor resolución: d02, d03 y d04. Esta segunda simulación sólo se ha realizado para el lapso de duración de los dos episodios analizados cuyas fechas se indican en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9. Fechas de inicio y finalización de la modelización fotoquímica con CAMx.

<i>Episodio</i>	<i>Fecha de inicio de la simulación (día incluido)</i>	<i>Fecha de finalización de la simulación (día incluido)</i>
Del año 2016	13/07/2016	22/07/2016
Del año 2018	26/07/2018	09/08/2018

El modelo **CAMx** simula por defecto con **la técnica de interacción de mallas bidireccional (*two-way nesting*)**, esto es, al igual que se ha indicado para el modelo WRF, la información de la concentración de los contaminantes se propaga de dentro hacia afuera y de afuera hacia adentro de las mallas a lo largo de las simulaciones.

Las **parametrizaciones físicas y los métodos numéricos** seleccionados para las simulaciones con **CAMx** se resumen en la Tabla 2-10. De estos parámetros es importante destacar la elección de los mecanismos de reacción de los compuestos en estado gaseoso y de los aerosoles, así como el modelo de deposición seca, ya que existen otros posibles modelos para simular con CAMx. Para el resto de los parámetros se han tomado aquellas opciones que se recomiendan por defecto en el manual técnico de CAMx (Ramboll, 2018).

Los **mecanismos químicos** del CAMx están basados en la sexta versión del **Carbon Bond (CB6)** (Yarwood et al., 2010). Desde su publicación se han realizado cuatro revisiones, dando lugar al actual mecanismo CB6r4, que es el que se ha empleado para las simulaciones de esta tesis doctoral, que incluye 229 reacciones de 86 especies distintas, de las cuales 61 son gases y 25 radicales. Para el reparto de los constituyentes de aerosoles inorgánicos se ha escogido el método ISORROPIA, tradicionalmente utilizado en las simulaciones de CAMx, y la opción CF (Coarse / Fine) para representar el tamaño de partícula de manera estática y bimodal. Existen esquemas y métodos más complejos para simular la química de los aerosoles, pero dado que el objetivo de esta tesis es simular principalmente el ozono troposférico, se ha

optado por seleccionar esta última configuración por resultar más conveniente en términos computacionales para este fin.

En cuanto a los **procesos de deposición seca**, se ha optado por emplear el algoritmo de Zhang (Zhang et al., 2001; 2003) por estar más actualizado que el tradicionalmente empleado que es el de Wesely (Wesely, 1989). Este esquema posee una representación actualizada de los mecanismos de deposición seca que excluyen la deposición a través de los estomas de la vegetación, y que en su lugar tiene en consideración el Índice de Área Foliar (LAI) a la hora de determinar la absorción del ozono por la vegetación.

Tabla 2-10. Resumen de los procesos y parametrizaciones escogidos para las simulaciones con CAMx.

<i>Proceso</i>	<i>Modelo Físico</i>	<i>Método Numérico</i>
Advección / Difusión Horizontal	Ecuación continuidad Euleriana (teoría k)	Bott (1989) para la advección, difusión explícita
Transporte / Difusión Vertical	Ecuación continuidad Euleriana (teoría k)	Advección y difusión implícitas
Química estado gaseoso	Carbon Bond 6	EBI (Hertel et al., 1993)
Química aerosoles	Química / Termodinámica inorgánica u orgánica en estado seco y acuoso; modo estático o envolviendo modelos multisección	-CF -SOAP (Strader et al., 1999) -ISORROPIA (Nenes et al., 1998)
Deposición seca	Modelos de resistencias para gases y aerosoles	ZHANG03 (Zhang et al., 2001)
Deposición húmeda	Modelos de sumideros para gases y aerosoles (Seinfeld & Pandis, 1998)	CAMx (Emery et al., 2016)

El modelo fotoquímico requiere de diferentes **datos de entrada para la simulación** del campo de concentraciones de los compuestos seleccionados. Los diferentes tipos de datos de entrada empleados por el modelo se detallan en la Tabla 2-11. Estos datos se clasifican en: datos meteorológicos (la propia simulación con WRF), datos de calidad del aire (procedentes de modelos fotoquímicos a escala global), datos de emisión (a partir de inventarios de emisiones o estimaciones a través de modelizaciones), datos geográficos (principalmente usos de suelo) y datos de las reacciones de fotólisis. El origen de estos datos es diverso y algunos datos como los datos iniciales y de contorno, la columna de ozono y las constantes de fotólisis se

abordan a continuación. Las fuentes de emisiones atmosféricas se describen con un mayor grado de detalle en el Capítulo 3.

Concretamente, los **datos de columna de ozono** se han obtenido a través del instrumento *Ozone Monitoring Instrument* (OMI) del satélite *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS) de la NASA, que tienen una resolución temporal diaria y una resolución espacial horizontal de $1^\circ \times 1^\circ$. Los datos están disponibles en el espacio web <https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/anonftp/toms/omi/data/ozone/> y han sido interpolados a la resolución espacial del CAMx para emplearlos en el modelo de radiación y fotólisis *Tropospheric Ultraviolet and Visible* (TUV) empleado por CAMx.

El modelo TUV se desarrolló en 2011 y se distribuye en la actualidad por la *National Center of Atmospheric Research* (NCAR, 2011). Su preprocesador para CAMx está elaborado por el Dr. Madronich que calcula las **constantes de fotólisis** para cielos despejados y, posteriormente, CAMx ajusta internamente estas constantes en caso de presencia de nubes o aerosoles.

Tabla 2-11. Requisitos genéricos de entrada del modelo fotoquímico CAMx

<i>Tipos de datos</i>	<i>Campos requeridos por CAMx</i>
Meteorología	Campos tridimensionales de: -Estructura vertical de la malla -Componente horizontal del viento -Temperatura -Presión -Vapor de agua -Difusividad vertical -Precipitación / Cobertura nubosa -Cobertura con nieve
Calidad del Aire	Concentraciones iniciales Concentraciones de contorno Concentraciones en el techo del modelo
Emisiones	Fuentes elevadas puntuales (emisiones industriales) Fuentes distribuidas en la malla (biogénicas, tráfico, etc.)
Geográficas	Características de la malla: -Usos de suelo -Elevación del terreno -Índice del Área Foliar
Fotólisis	Propiedades radiativas atmosféricas: -Columna de ozono -Constantes de fotólisis

Las **condiciones iniciales y de contorno para la malla d01** se han obtenido a partir del **modelo global de calidad del aire CESM2.1: CAM-Chem** (Lamarque et al., 2012). Se trata de un modelo basado en los mecanismos químicos de Mozart-T1 (Emmons et al., 2020), junto con la parametrización y volatilidad de la formación de aerosoles orgánicos secundarios (Tilmes et al., 2019). Este modelo tiene una resolución espacial horizontal de $0,9^\circ \times 1,25^\circ$, una resolución vertical de 56 niveles y una resolución temporal de 6 h. (Buchholz et al., 2019). La elección de este modelo para la creación de las condiciones iniciales y de contorno se justifica por su disponibilidad espacial y temporal para los dos episodios seleccionados y por su empleabilidad directa en CAMx a través de una herramienta de preprocesado suministrado por los desarrolladores del propio modelo fotoquímico.

Para la simulación de mayor resolución, es decir, en el **resto de las mallas** (d02, d03 y d04) se han generado las condiciones iniciales y de contorno **a partir de la simulación realizada para la malla d01** con el programa de **preprocesado BNDEXT** de CAMx.

A modo resumen, en la Figura 2-10 se muestra el **esquema seguido para la introducción de datos en el modelo CAMx**, junto con las bases de datos y herramientas empleadas. Dentro del sistema de modelización y procesado previo a la ejecución de CAMx ha sido necesario procesar las bases de datos con herramientas basadas en *Geographic Information Systems* (GIS). En la Figura 2-11 se muestra el esquema seguido para el post-procesado y representación gráfica de los resultados de las simulaciones fotoquímicas. Durante este post-procesado se han creado herramientas basadas en Fortran y Python adaptadas a las necesidades de este trabajo.

Para la evaluación del **desempeño del modelo** se emplean convencionalmente **métodos estadísticos y gráficos**, analizando las concentraciones simuladas frente a las concentraciones observadas para determinar en qué medida el modelo reproduce adecuadamente las medidas. Complementariamente a este análisis, se ha empleado la herramienta del **Análisis de Proceso (PA) de la modelización fotoquímica**, que proporciona información sobre cómo y a través de qué proceso se han obtenido las concentraciones modelizadas.

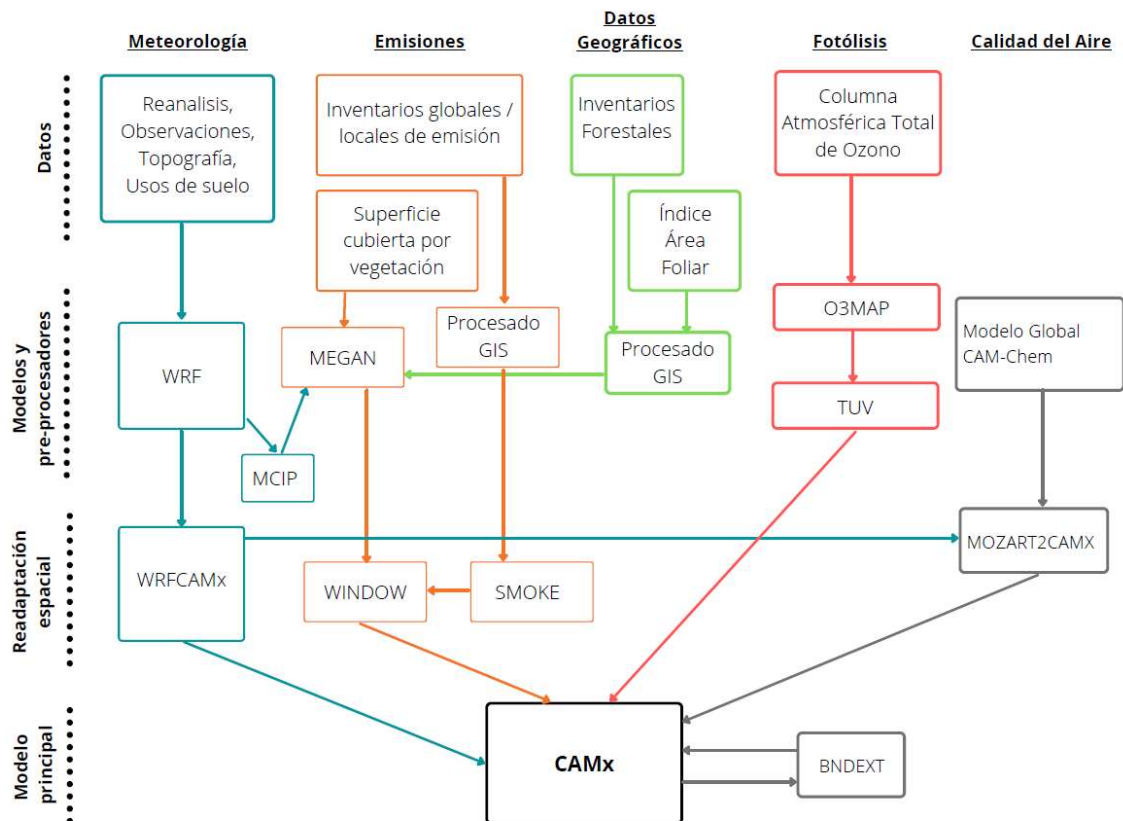


Figura 2-10. Esquema de las bases de datos y herramientas de procesamiento empleadas para la modelización fotoquímica con CAMx.

Para el análisis de ambos episodios se ha empleado el método **IPR (Integrated Processes Rate analysis)**. Este método proporciona información detallada sobre la velocidad de cada proceso físico de CAMx, es decir, sobre los procesos de advección, difusión, deposición, emisión y reacción química, para las celdas y especies seleccionadas (Ramboll, 2018). Los resultados del IPR se pueden emplear para determinar qué procesos dominan la estimación de las concentraciones predichas por el modelo en una localización y en un momento determinado.

El **método IPR** se ha empleado en los dos episodios de contaminación por ozono realizando un **análisis global de la CAV**. Para ello se ha tomado como **área de estudio la malla d04** y las primeras cinco capas verticales del modelo, promediando las concentraciones obtenidas hasta los 160 m s.n.s., de manera que la masa aérea modelizada contemple parte los procesos de mezcla vertical que ocurren cerca de la superficie, y que por tanto sea más representativa. Para la evaluación de estos resultados se han empleado las herramientas que proporciona CAMx y se han validado con datos experimentales.

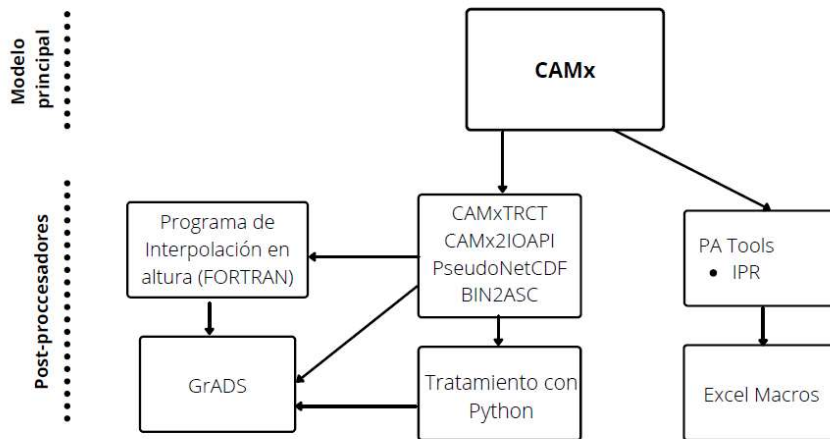


Figura 2-11. Esquema de las herramientas de post-procesado empleados para la modelización fotoquímica con CAMx.

2.5. Datos experimentales

Como parte de la metodología de trabajo, se plantea el **uso combinado de medidas experimentales junto con los resultados derivados de la modelización meteorológica con WRF y de la modelización fotoquímica con CAMx**, cuyas configuraciones se han presentado en el apartado anterior. Los modelos meteorológicos y fotoquímicos requieren del empleo de datos experimentales, ya sea para introducir sus datos para posibilitar la ejecución de la modelización o para comprobar su grado de precisión sobre la zona a analizar.

Los **datos experimentales empleados en este trabajo** se muestran en la Tabla 2-12. Las resoluciones tanto espaciales como temporales y los detalles de estos datos se pormenorizan en los siguientes subapartados.

Tabla 2-12. Datos experimentales empleados para la realización y validación de la modelización fotoquímica.

<i>Tipo de dato experimental</i>	<i>Fuente de datos</i>	<i>Paquete de datos</i>
Reanálisis meteorológicos	ECMW	ERA-Interim ERA-5
	NOAA	OISST
Radiosondeos	Universidad de Wyoming	Sondeos meteorológicos
Datos de satélite e imágenes de satélite	EUMETSAT	Imagen visible
	NASA / Universidad Sun Yat-sen	Índice de Área Foliar
Inventarios de usos de suelo	Inventario Nacional Forestal de España MEGAN	Composición de la vegetación en la Península Ibérica
Meteorología en superficie	Red de Calidad del Aire del País Vasco	Observaciones horarias de temperatura y dirección e intensidad del viento
	Euskalmet	
Calidad del Aire	Agencia Europea de Medio Ambiente	Observaciones horarias de ozono en superficie
	Universidad de Aveiro	
	Red de Calidad del Aire del País Vasco	

2.5.1. Reanálisis meteorológicos

Se han empleado dos **reanálisis atmosféricos globales** realizados por el ECMWF. Los dos reanálisis que se presentan a continuación otorgan información de gran cantidad de variables atmosféricas y que son necesarias para la ejecución del modelo meteorológico. Debido a la disponibilidad únicamente de ERA-Interim al comienzo de este trabajo, se ha optado por el empleo de estos datos para su introducción en el modelo meteorológico. Este reanálisis presenta una resolución espacial de $0,75^\circ \times 0,75^\circ$ con una resolución temporal de 6h. A la hora de evaluar los resultados de este trabajo se disponía de un reanálisis mejorado: ERA-5, con una resolución espacial de $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ y resolución temporal horaria. Así, se ha empleado ERA-5 para la evaluación de los resultados del modelo meteorológico WRF.

Por otro lado, la NOAA dispone de un análisis denominado “NOAA $1/4^\circ$ daily Optimum Interpolation Sea Surface Temperature (or daily OISST)” que ofrece un análisis global de la **Temperatura Superficial del Agua de Mar (SST)** basado en observaciones derivadas de distintos instrumentos (satélites, barcos y boyas). Esta información es

empleada en los modelos meteorológicos para reforzar las simulaciones en áreas con mar como en este estudio.

2.5.2. Radiosondeos

Los **radiosondeos** consisten en el lanzamiento de una sonda que, impulsada por un globo, asciende hasta unos 25 km de altitud mientras recopila datos meteorológicos. Las agencias nacionales de meteorología realizan estos lanzamientos una o varias veces al día en determinadas localizaciones. El acceso a estos datos suele ser limitado a través de las agencias de meteorología por lo que se ha empleado la base de datos de la Universidad de Wyoming (<http://weather.uwyo.edu/upperair/bufr/aob.shtml>), ya que dispone de un extenso recopilatorio de todos los sondeos se llevan a cabo a nivel global. En la PI se disponen sondeos para Lisboa, Murcia y Santander (Figura 2-12). Adicionalmente, se han empleado los sondeos de Burdeos por su cercanía con la PI y por encontrarse dentro de las mallas con alta resolución de la simulación, concretamente en las mallas d02 y d03.

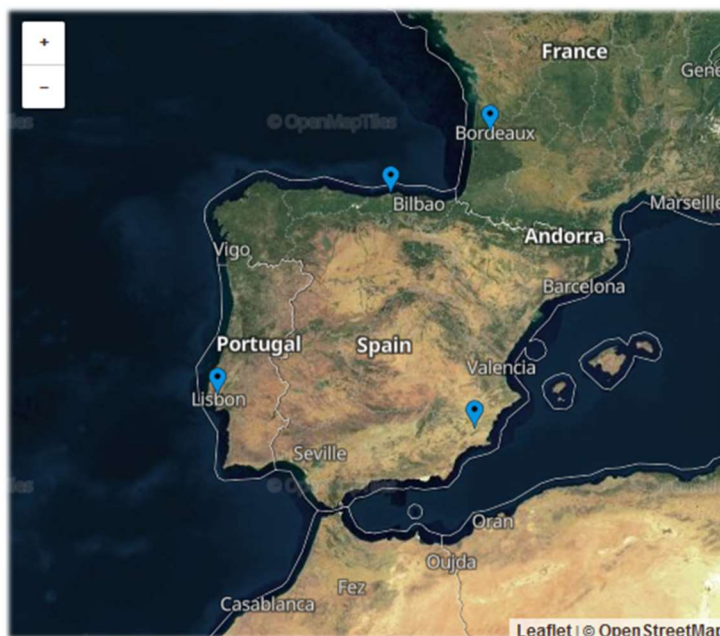


Figura 2-12. Localización de los sondeos meteorológicos empleados para la validación de la modelización meteorológica (marcas azules). Fuente: Universidad de Wyoming.

2.5.3. Datos de satélite

Se han empleado imágenes del canal visible e infrarrojo del satélite Meteosat, disponibles en la web de la Organización Europea para la Explotación de Satélites Meteorológicos (EUMETSAT) (<https://www.eumetsat.int/>) para la **evaluación previa a la modelización sobre la nubosidad presente y sobre la evolución sinóptica a lo largo de los dos episodios.**

Por otro lado, para la determinación de las emisiones biogénicas, detalladas en el Capítulo 3, se han empleado los datos del **Índice de Área Foliar (LAI)** procedentes del **satélite MODIS** operado por la NASA y reprocesados y validados por Yuan et. al. (2011). Estos datos se encuentran disponibles en: <http://globalchange.bnu.edu.cn/research/lai>. y disponen de una resolución espacial de 30" x 30" y su resolución temporal es de 8 días.

2.5.4. Inventarios de usos de suelo

Para el correcto funcionamiento del modelo de estimación de emisiones biogénicas MEGAN se ha empleado y procesado las bases de datos referidas al **Inventario Nacional Forestal de España**. Los datos sobre este inventario se pormenorizan en el apartado de estimación de emisiones biogénicas del Capítulo 3.

2.5.5. Datos meteorológicos en superficie

Se han empleado las observaciones horarias de temperatura y dirección e intensidad del viento de la **RCAPV** disponibles a través de su servicio opendata (<https://opendata.euskadi.eus/inicio/>) para la validación del modelo meteorológico en la malla d04. Los datos son medidos en las estaciones de calidad del aire, con lo que su selección y ubicación se muestran en la siguiente subsección sobre las observaciones de ozono en superficie. Es importante destacar que esta red de sensores no está diseñada para la medición de variables meteorológicas y, por tanto, sus ubicaciones han de tenerse en cuenta a la hora de evaluar la meteorología. A esta selección de estaciones se le han añadido las mediciones de dos estaciones de la Red de la Agencia de Meteorología del Gobierno Vasco (EUSKALMET). Se detallan también en el siguiente subapartado.

En el resto de la PI, a pesar de disponerse de una amplia red de sensores operado por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), estos no se encuentran disponibles para su libre acceso. La **comparación de los datos de observación de la CAV con los datos simulados se ha realizado mediante representaciones gráficas y el cálculo de los índices estadísticos** descritos en el Anexo II.

2.5.6. Datos de calidad de aire en superficie

Para el análisis de la calidad del aire en la PI se han dispuesto de los datos de **observación horarios de ozono** para España suministrados por la **Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA)**, disponibles a través de la web: <https://discomap.eea.europa.eu/map/fme/AirQualityExport.htm>, y también para Portugal a partir de los datos de la **Red de Calidad del Aire de Portugal** (<https://qualar.apambiente.pt/>) suministrados por la **Agência Portuguesa do Ambiente**. Para la CAV se han empleado los datos de las estaciones de la RCAPV.

Al igual que con los datos meteorológicos, los datos de observación de ozono tanto de la PI como de la CAV se han **comparado con los resultados de las simulaciones mediante representaciones gráficas y el cálculo de los índices estadísticos** descritos en el Anexo II. A la hora de realizar comparaciones y análisis en superficie debe tenerse en cuenta que los modelos eulerianos, como los empleados en este estudio, proporcionan los datos modelizados correspondientes al valor promedio de una celda volumétrica, que en este caso es de 1 x 1 km² para la malla d04 y de 9 x 9 km² para la malla d02, y un espesor vertical de 20 m, mientras que el valor observado es representativo de un entorno generalmente menor al tamaño de la celda. Dependiendo de la ubicación del sensor de medida, la comparabilidad con el modelo podrá ser más o menos correcta.

Península Ibérica

Para el análisis en la PI se han tomado en consideración las **zonificaciones propuestas por el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)** en su Informe final de Estudio y Evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España (Diéguez et al., 2009). Atendiendo a esta zonificación y al análisis de las series temporales de los datos observados, se ha optado por emplear una **zonificación similar basada en cuencas aéreas** (Tabla 2-13), con el objeto de

analizar comportamientos similares entre las observaciones realizadas y los resultados de las simulaciones fotoquímicas.

La **selección de los datos de las estaciones de calidad del aire** se ha realizado tras un análisis previo, descartando las estaciones con datos anómalos y seleccionando aquellas estaciones que son más representativas de la zona analizada. En el caso del ozono troposférico, resulta conveniente tomar medidas en zonas relativamente alejadas de los focos de emisión con el objeto de poder analizar su transporte y comportamiento sin que se vea afectado por las variaciones locales que producen las emisiones y reacciones de sus precursores. Por ello, gran parte de las estaciones seleccionadas son estaciones de fondo y están ubicadas en áreas rurales o suburbanas. La selección de estaciones se detalla en la Tabla 2-14 y su localización se muestra en la Figura 2-13.

Tabla 2-13. Zonificación propuesta para el análisis de la modelización fotoquímica en la Península Ibérica.

<i>Nombre de la zona o cuenca aérea</i>	<i>Código de la Cuenca</i>
Cuenca del Duero	DUE
Interior de Portugal	PT
Costa Atlántica	CA
Cuenca del Tajo	TAJ
Cuenca del Guadiana	GUA
Cuenca del Guadalquivir	GAQ
Litoral Atlántico de Andalucía y Algarve	LAA
Litoral Mediterráneo de Andalucía	LMA
Islas Baleares – Mar Mediterráneo	IBA
Cataluña y Comunidad Valenciana	CAT
Valle del Ebro	EBR
Cornisa Cantábrica	CC

Tabla 2-14. Selección de estaciones de calidad del aire de la Península Ibérica para la evaluación de las simulaciones del modelo fotoquímico. Tipos de estación: F (Fondo), T (Tráfico), I (Industrial). Área: R (Rural), S (Suburbana), U (Urbana). Las estaciones marcadas en verde pertenecen a Portugal. Las estaciones con * están disponibles sólo para el episodio del año 2016. Las estaciones con ** están disponibles sólo para el episodio del año 2018.

Nombre de estación	Localización	Código	Zona	Tipo de estación	Área
Instituto Geofísico de Coimbra	Coimbra	IGE	CA	F	U
Montemor-o-Velho	Centro Litoral	MOV	CA	F	R
Barcelona (Ciutadella)	Barcelona	BAR	CAT	F	U
Montseny (la Castanya)	Barcelona	MON	CAT	F	R
València-Politécnic	Valencia	VAL	CAT	F	S
Vic (estadi)	Barcelona	VIC	CAT	F	S
Torre de Hércules*	A Coruña	ACO	CC	F	R
Mundaka	País Vasco	MUN	CC	F	R
Niembro (Llanes)	Asturias	NIE	CC	F	S
Plaza de Toros (Oviedo)**	Asturias	OVI	CC	T	U
Estación del Mediterráneo (Santander)	Cantabria	SAN	CC	I	S
Douro Norte**	Norte Interior	DRN	DUE	F	R
Anta-Espinho	Porto Litoral	ESP	DUE	F	S
Estarreja	Litoral Noroeste de Baixo Vouga	EST	DUE	F	S
Medina del Campo	Valladolid	MCA	DUE	I	S
Peñaseunde	Zamora	PEN	DUE	F	R
Bujaraloz	Zaragoza	BUJ	EBR	F	R
La Cigüeña (Logroño)	La Rioja	LOG	EBR	F	U
Tudela	Navarra	TUD	EBR	I	R
Renovales (Zaragoza)	Zaragoza	ZAR	EBR	F	U
Dos Hermanas	Sevilla	SEV	GAQ	F	R
Campo de Fútbol (Ciudad Real)	Ciudad Real	CIU	GUA	I	S
Mérida	Badajoz	MER	GUA	F	U
Ciutadella de Menorca (Menorca)	Islas Baleares	CTD	IBA	F	S
Sant Antoni de Portmany (Ibiza)	Islas Baleares	IBI	IBA	F	S
Avda. Marconi (Cádiz)	Cádiz	CAD	LAA	T	U
Campus del Carmen (Huelva)	Huelva	HUE	LAA	I	U
Joaquim Magalhães (Faro)	Aglomeración Sul	JMG	LAA	F	U
El Atabal (Málaga)	Málaga	MAL	LMA	F	S

<i>Nombre de estación</i>	<i>Localización</i>	<i>Código</i>	<i>Zona</i>	<i>Tipo de estación</i>	<i>Área</i>
Los Barrios (Los Alcornocales)	Cádiz	LBA	LMA	F	R
El Boticario	Almería	ALM	LMA	F	S
Fornelo do Monte	Centro Interior	FRN	PT	F	R
Fundão	Centro Interior	FUN	PT	F	R
Cáceres	Cáceres	CAC	TAJ	F	U
Campisábalos	Guadalajara	CAM	TAJ	F	R
Retiro	Madrid	MAD	TAJ	F	U
Olivais	Lisboa Norte	OLI	TAJ	F	U
Quinta do Marquês	Lisboa Norte	QMA	TAJ	F	U
Toledo2	Toledo	TOL	TAJ	F	S



Figura 2-13. Localización de las estaciones de observación de Calidad del Aire de la Península Ibérica seleccionadas para la evaluación de las simulaciones fotoquímicas sobre mapa topográfico. Fuente: Elaboración propia.

Comunidad Autónoma Vasca

En la CAV en el año 2015 se realizó un estudio para establecer una zonificación del territorio adecuada para la medición del ozono troposférico que considera las zonas climáticas del País Vasco y los episodios que se registran en la época estival (Environment & Systems, 2015).

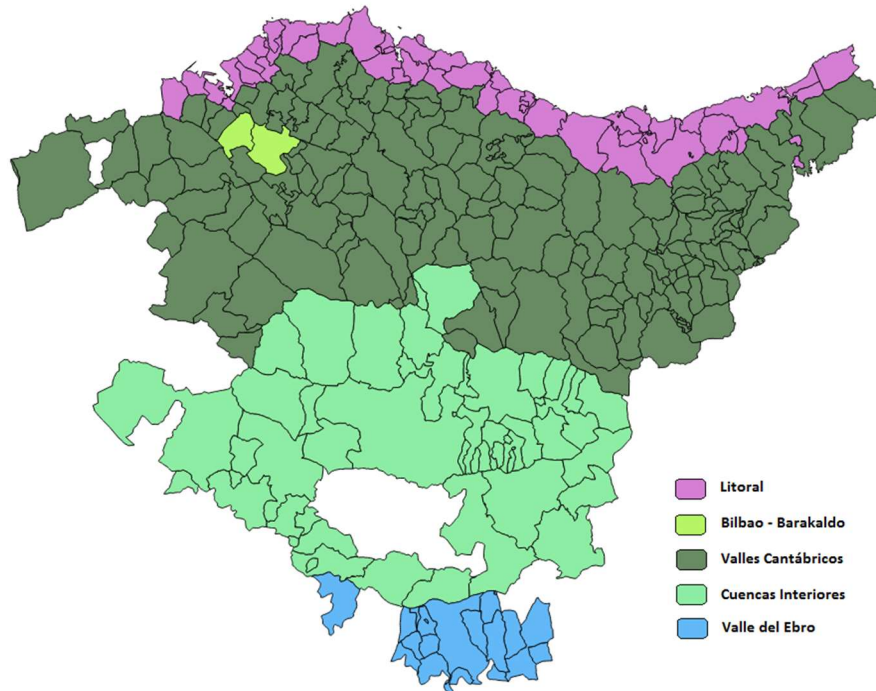


Figura 2-14. Zonificación de municipios de la CAV para la medición del ozono troposférico.
Fuente: <https://www.euskadi.eus/informacion/ozono-troposferico/web01-a2ingair/es/>

La zonificación propuesta por este estudio se muestra en la Figura 2-14. Se clasifican en cinco zonas con las siguientes características y población (número de habitantes) para el año 2013:

- **Zona litoral:** Se compone de la franja costera de la CAV con 810 km² en las que habitaban 573.713 habitantes.
- **Aglomeración Bilbao-Barakaldo:** La relativa alta densidad poblacional de esta zona requiere de una diferenciación de ambas ciudades del resto de Valles Cantábricos. En esta zona urbana habitaban 449.858 habitantes en 71 km².
- **Valles Cantábricos:** Esta zona ocupa una superficie total de 3.721 km² y constaba de 881.259 habitantes.
- **Cuencas interiores:** Esta zona se ubica en la meseta y ocupa una superficie total de 2.313 km² y constaba de 275.558 habitantes.

- **Valle del Ebro:** Esta zona ocupa una superficie total de 316 km² y constaba de 11.294 habitantes.

La evaluación de la modelización fotoquímica con los datos de las observaciones de la RCAPV se ha realizado en base a esta zonificación para ambos episodios, tomando todas las estaciones disponibles (un total de 29) con mediciones de ozono para ambos episodios. Las estaciones seleccionadas y analizadas se pormenorizan en la Tabla 2-15 y su ubicación se muestra en el mapa de la Figura 2-15.

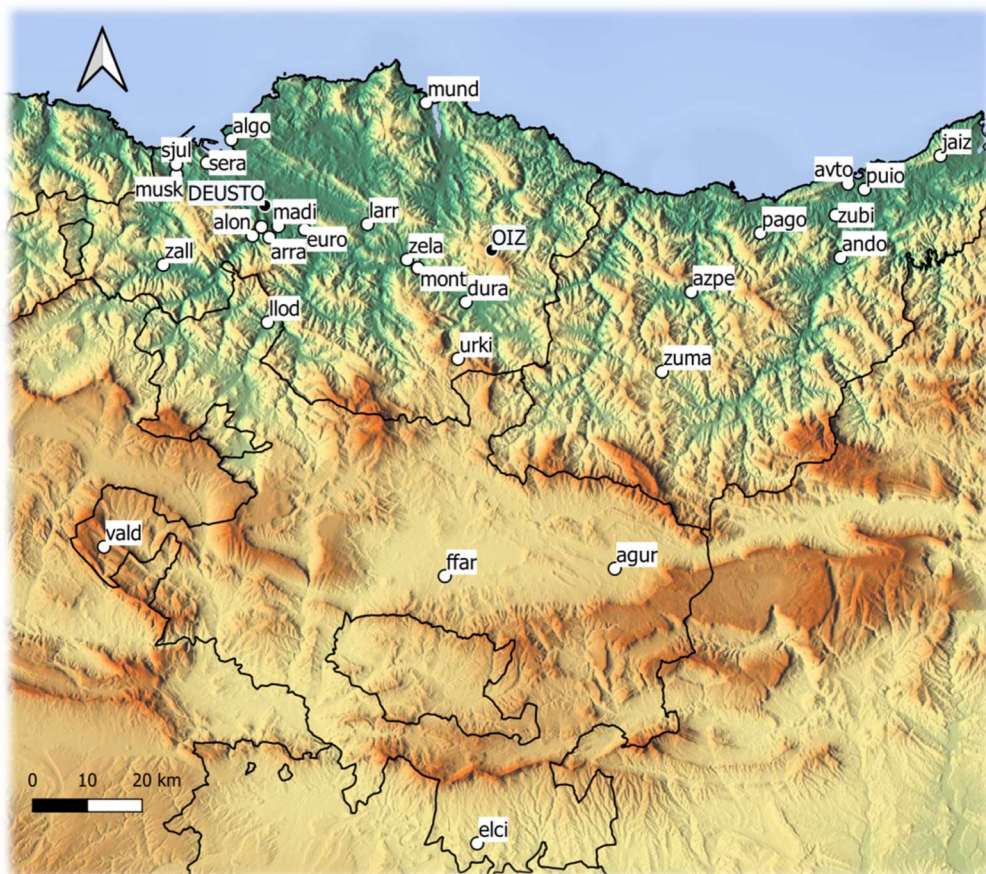


Figura 2-15. Estaciones de la red de Calidad del Aire del País Vasco (blancos) y estaciones meteorológicas de EUSKALMET (negros) seleccionadas para la evaluación de la modelización meteorológica y fotoquímica. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2-15. Selección de estaciones de calidad del aire del País Vasco para la evaluación del modelo fotoquímico. Tipos de estación: F (Fondo), T (Tráfico), I (Industrial). Área: R (Rural), S (Suburbana), U (Urbana). Las estaciones con * están disponibles sólo para el episodio del año 2016. Las estaciones con ** están disponibles sólo para el episodio del año 2018.

Nombre de estación	Localización	Código	Tipo de estación	Área	Zona
ALGORTA (BBIZI2)	Getxo	algo	S	I	1
AVDA. TOLOSA*	Donostia / San Sebastián	avto	U	T	1
JAIZKIBEL	Hondarribia	jaiz	R	F	1
MUNDAKA	Mundaka	mund	R	F	1
MUSKIZ	Muskiz	musk	S	I	1
PAGOETA	Aia	pago	R	F	1
PUYO	Donostia / San Sebastián	puio	U	F	1
SAN JULIAN	Muskiz	sjul	S	I	1
SERANTES	Santurtzi	sera	R	F	1
ZUBIETA**	Donostia / San Sebastián	zubi	-	-	1
ALONSOTEGI*	Alonsotegi	alon	U	I	2
ARRAIZ (Monte)	Bilbao	arra	R	I	2
CASTREJANA	Barakaldo	kast	S	I	2
EUROPA	Bilbao	euro	U	F	2
Mª DIAZ HARO	Bilbao	madi	U	T	2
ANDOAIN**	Andoain	ando	-	-	3
AZPEITIA*	Azpeitia	azpe	U	T	3
DURANGO	Durango	dura	U	I	3
LARRABETZU	Larrabetzu	larr	S	I	3
LLODIO	Laudio / Llodio	llod	S	T	3
MONTORRA	Amorebieta-Etxano	mont	S	I	3
URKIOLA	Abadiño	urki	R	F	3
ZALLA	Zalla	zall	U	F	3
ZELAIETA PARQUE	Amorebieta-Etxano	zela	U	I	3
ZUMARRAGA	Zumarraga	zuma	U	I	3
AGURAIN	Salvatierra / Agurain	agur	S	F	4
FARMACIA	Vitoria-Gasteiz	ffar	S	F	4
VALDEREJO	Valdegovía / Gaubea	vald	R	F	4
ELCIEGO	Elciego	elci	S	T	5

CAPÍTULO 3

ESTIMACIÓN DE LAS EMISIONES BIOGÉNICAS Y ANTROPOGÉNICAS

Resumen

En este capítulo se detalla el procedimiento seguido para el cálculo de las emisiones de origen biogénico y antropogénico a emplear en la modelización fotoquímica. Para la estimación de las emisiones biogénicas, se ha empleado el modelo MEGAN y se han optimizado las bases de datos de entrada de este modelo para obtener emisiones biogénicas mejoradas en España. Esta mejora ha sido objeto de publicación en el congreso International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application (ITM) del año 2019 (De la Torre et al., 2019). Para la estimación de las emisiones antropogénicas, se ha partido del inventario global de emisión EDGAR y se ha combinado con un inventario de emisiones locales en el caso de la CAV, basado en el inventario de Zuazo (2019, dando lugar a una mejora de estas emisiones en la malla de mayor resolución. Al final de cada apartado se muestran los resultados obtenidos para las distintas mallas y los contaminantes más relevantes para la modelización fotoquímica para cada tipo de emisiones (biogénicas y antropogénicas).

3.1. Introducción

Los **inventarios de emisiones atmosféricas son un elemento esencial** para los modelos fotoquímicos y sirven para identificar las principales fuentes de contaminantes. Estos inventarios ofrecen información relativa a la cantidad emitida de un contaminante en un punto, línea o área determinada y en un momento determinado. Para lograr una mejor comprensión de los procesos físicos y las reacciones químicas relacionada con la generación, transporte y eliminación de ozono troposférico es necesario disponer de datos precisos de la **distribución espacio-temporal** de sus principales precursores, concretamente de los NO_x y Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) (EPA, 2015).

Existen **variedad de inventarios de emisiones atmosféricas** aplicables a la evaluación de la calidad del aire (Borge et al., 2014), pero sus datos **no se encuentran fácilmente disponibles ni en el formato ni en la resolución deseada para los modelos fotoquímicos**. Estas dificultades son aún mayores si la escala de interés es regional, como el de este estudio, centrado en la CAV.

La **adaptación de estos inventarios de emisiones** a la resolución requerida por los modelos fotoquímicos se realiza mediante estrategias o bien de arriba abajo o *top-down*, o bien de abajo hacia arriba o *bottom-up*, así como combinando ambas estrategias. El enfoque *top-down* estima las emisiones totales para el área de estudio y, posteriormente, en base a criterios establecidos denominados marcadores, realiza una desagregación espacial distribuyendo las emisiones totales en las diferentes celdas que conforman la zona de estudio. Estos marcadores se basan en criterios como densidad de la población, actividad o usos de suelo, entre otros. Por el contrario, el enfoque *bottom-up* estima las emisiones para cada una de las celdas de la malla, considerando características específicas de cada celda para el cálculo de la emisión. En ambos enfoques, las emisiones se calculan como el producto de un Factor de Emisión (FE) y un Factor de Actividad (FA) para cada celda.

En las simulaciones fotoquímicas realizadas en este trabajo de investigación se ha empleado una **combinación de ambas estrategias, priorizando el enfoque *bottom-up* para aquellos datos cuya disponibilidad y formato hacen factible su utilización, así como mejorando las emisiones atmosféricas ya existentes**. En las simulaciones se han incluido las emisiones de la vegetación – de origen biogénico- y las derivadas de la actividad humana – de origen antropogénico- clasificadas de acuerdo con los sectores denominados *Selected Nomenclature for Air Pollution* (SNAP) contemplados en la metodología CORINAIR/EMEP (EEA, 2016). Estos sectores se detallan en la Tabla 3-1.

La estimación de las emisiones atmosféricas requiere de la **recopilación de gran cantidad de datos de entrada** (usos de suelo, meteorología, características de la industria, etc.). También requiere la **selección y aplicación de una metodología o algoritmo de cálculo** y la **obtención de los resultados de los cálculos en la resolución espacial y temporal seleccionado para las simulaciones fotoquímicas**, así como en el **formato requerido** por los modelos. Las emisiones se calculan frecuentemente a través de modelos computacionales que hacen que estos datos sean compatibles con los requerimientos de los modelos fotoquímicos, sus resultados se adaptan a las especies o grupos de especies de sus esquemas químicos, a su

resolución espacial y resolución temporal, así como a su formato de entrada. A lo largo de este capítulo se pormenoriza la metodología empleada para estimar las emisiones atmosféricas de cada categoría, las mejoras realizadas para su estimación y los resultados obtenidos.

3.2. Emisiones biogénicas

La **vegetación produce una gran diversidad de compuestos químicos volátiles y semivolátiles que son emitidos a la atmósfera** (Goldstein & Galbally, 2007). A nivel global, la gran mayoría de las emisiones de COV proceden de la vegetación y juegan un papel determinante en la química atmosférica (Lamarque et al., 2010). **Los COV emitidos por la vegetación o COV biogénicos (COVB) afectan a la producción del ozono troposférico** (Gómez et al., 2020; Calfapietra et al., 2013), **a la formación de aerosoles inorgánicos secundarios** (Aksoyoglu et al., 2017) **y la formación aerosoles orgánicos secundarios** (Hodzic et al., 2016; Kirkby et al., 2016). Los COVB que se priorizan frecuentemente en las modelizaciones fotoquímicas por ser los más relevantes en los procesos fotoquímicos se agrupan en cuatro categorías: **Isopreno (ISO), Monoterpenos (MT), Sesquiterpenos (SQT) y Compuestos Orgánicos Volátiles Oxigenados (COV Oxigenados)**.

Los COVB se producen como resultado de la fotosíntesis. Pueden emitirse a la atmósfera directamente o se pueden almacenar en la planta para ser emitidos más tarde. **La síntesis de COVB** está basada en la cinética enzimática, donde la luz y la temperatura actúan como variables limitantes fisiológicas tanto de la actividad de las enzimas necesarias para la fotosíntesis como de la disponibilidad de los precursores de COVB. Algunos compuestos, como el isopreno, que es muy volátil, no se almacenan y se emiten según se sintetizan. Por ello, **su emisión depende de la luz y de la temperatura** (Zuazo, 2019).

Para la adecuada reproducción de estos procesos de producción y emisión de COVB se emplean diversos algoritmos de emisión que se aúnan en herramientas de modelización. Concretamente, el **modelo *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN)*** (Guenther et al., 2006; Guenther et al., 2012) es el modelo empírico de emisiones biogénicas más utilizado por la comunidad científica para el cálculo los COVB (Sindelarova et al., 2014). Este modelo destaca por su **versatilidad** ya que permite emplear distintos tipos de datos de entrada que permiten su adaptación a las características de la vegetación de la zona objeto de estudio. Son diversos los estudios que han destacado **la importancia de la distribución espacial de los usos**

de suelo y de la vegetación en la estimación de emisiones biogénicas (Oderbolz et al., 2013; Jiang et al., 2019).

En **España, la vegetación cubre alrededor del 80% de su superficie total**. Las emisiones de COVB anuales que se derivan de la vegetación contenida en toda la Península Ibérica (PI) son casi el equivalente a la suma de la emisión anual de todo Centro-Europa (Oderbolz et al., 2013). **Las zonas arboladas de España se caracterizan por una gran variedad de especies altamente emisoras de COVB** (Navazo et al., 2008) y con un factor de emisión que puede variar enormemente entre diferentes especies (Niinemets et al., 2011). La importancia de los COVB en la PI y la gran variedad de especies altamente emisoras han motivado la **incorporación de nuevas bases de datos basadas en la composición de la vegetación de la PI al modelo MEGAN**. Se espera que la incorporación de estas bases de datos contribuya a una mejora significativa respecto a las previamente disponibles.

3.2.1. Metodología

3.2.1.1. Estimación de emisiones biogénicas

Las **emisiones de COVB varían a lo largo de cada día y a lo largo del año**. A lo **largo de un día**, las variaciones básicamente se deben a variaciones en la **intensidad de la luz y en la temperatura de las hojas**. El porcentaje de emisión respecto a su emisión estándar ($T=30^{\circ}\text{C}$ y $\text{PAR}=1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) se determina a través de su factor de actividad (adimensional) que se divide en dos categorías: emisiones de COVB controladas por la síntesis (γ_s), y emisiones de COVB controladas por la evaporación de COVB almacenados (γ_P).

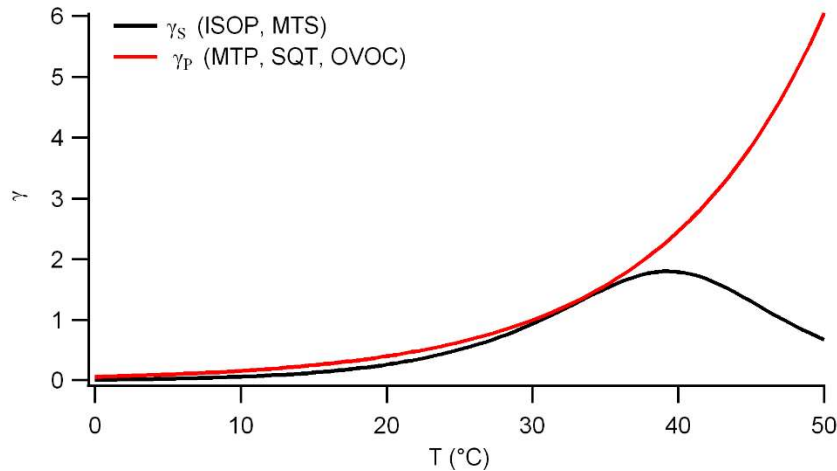


Figura 3-1. Dependencia de los factores de actividad en función de la temperatura a PAR = 1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. MTS son Monoterpenos de Síntesis y MTP son Monoterpenos de almacenamiento. Fuente: Oderbolz et al. (2013).

En la Figura 3-1 se muestra la dependencia de estos factores ambientales de actividad con la temperatura. En el **factor de actividad por síntesis (γ_S)**, la temperatura activa las enzimas responsables de la síntesis. Sin embargo, a partir de aproximadamente 40°C estas enzimas experimentan procesos de desnaturalización y las emisiones atmosféricas decrecen. El factor que controla las **emisiones por almacenamiento (γ_P)** crece con la temperatura y no tiene límite para altas temperaturas. Se han de superar los 22°C para que estos factores tomen valores superiores a 0,5. Para obtener valores superiores a 0,1 se han de superar los 12°C en el caso de síntesis y los 4°C en el caso de almacenamiento (Zuazo, 2019).

De la radiación solar que la vegetación recibe, solamente la Radiación Fotosintéticamente Activa o *Photosynthetically Active Radiation* (PAR) es la parte aprovechable para la fotosíntesis. En la Figura 3-2 se muestra la **variabilidad de las emisiones en función de la PAR**. Se considera que el rango de longitud de onda de la PAR coincide con el rango de la luz visible, entre 400-700 nm. También se considera que representa el 44-46% de la radiación solar global.

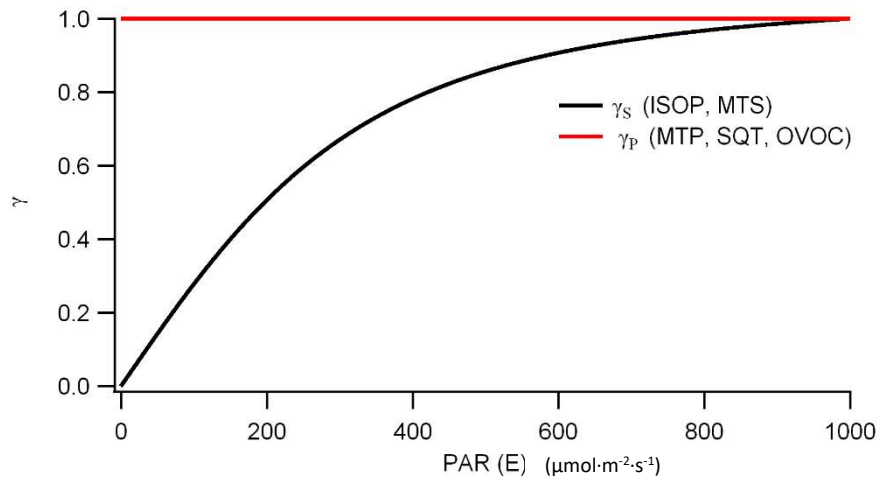


Figura 3-2. Dependencia de la radiación del Factor de Corrección Ambiental (γ) a $T=30^{\circ}\text{C}$ (OVOC= COV Oxigenados). Fuente: Oderbolz et al. (2013).

Los factores que afectan la emisión de COVB a lo largo de un año o a largo plazo son la fenología y su estacionalidad, la concentración de CO_2 , el estrés hídrico y otros cambios ambientales como la salinidad del agua o daños foliares, entre otros (Zuazo, 2019). La **estacionalidad** expresa la influencia que tiene el ciclo anual en las emisiones de la vegetación. La biomasa foliar tiene una estacionalidad claramente apreciable en los árboles de hoja caduca. También debe considerarse que las enzimas necesarias para la fotosíntesis tienen su propia estacionalidad, que afecta de igual manera a los árboles de hoja perenne. Asimismo, la vegetación agrícola muestra distintos ciclos a lo largo de un año que son función del tipo de cultivo.

Uno de los métodos disponibles para determinar la **estacionalidad de la vegetación** consiste en hacer uso de datos del **Índice de Área Foliar o Leaf Area Index (LAI)**. Este parámetro es crucial para la representación de la estructura del dosel arbóreo y determina algunas funciones de estos ecosistemas como la fijación de carbono, interceptación del agua y la atenuación de la radiación solar. El LAI representa el cociente entre el área de hojas de una determinada vegetación y el área del suelo sobre el que se encuentran establecidas las hojas. Se expresa como m^2/m^2 . En bosques caducifolios la estacionalidad de este parámetro es determinante. Como prueba de ello, en la Figura 3-3 se muestra la variación del LAI para distintos momentos del año sobre las copas de un bosque de hoja caduca ubicado en latitudes medias del hemisferio norte.

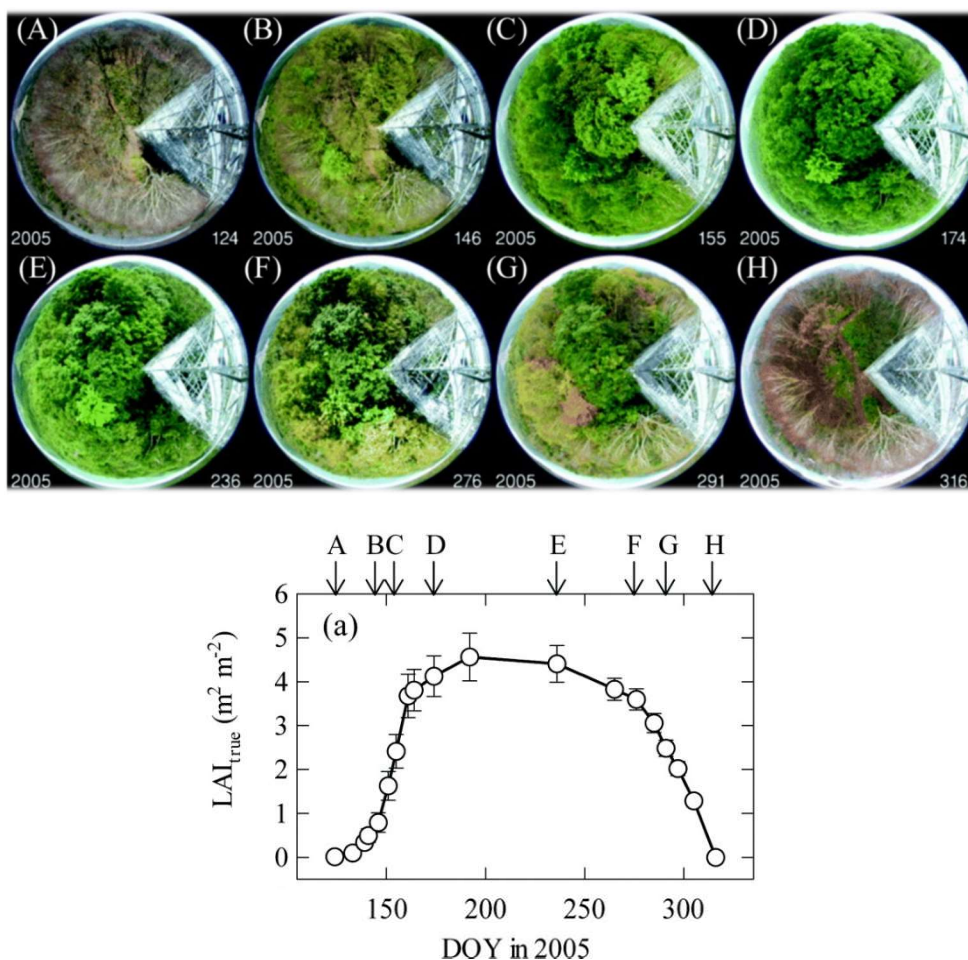


Figura 3-3. Ejemplo tomado de Saitoh et al. (2012) en la que se muestra la variabilidad visual (imagen superior) y numérica (gráfico inferior) del LAI a lo largo de los días del año 2005.

Por consiguiente, se puede afirmar que **los factores ambientales presentan variaciones significativas debido a la temperatura, la radiación y a su estacionalidad**. El modelo MEGAN contempla estas variabilidades con el cálculo de los factores de actividad. En la Figura 3-4 se detalla un **esquema** con los datos de entrada y los algoritmos de cálculo de **MEGAN**.

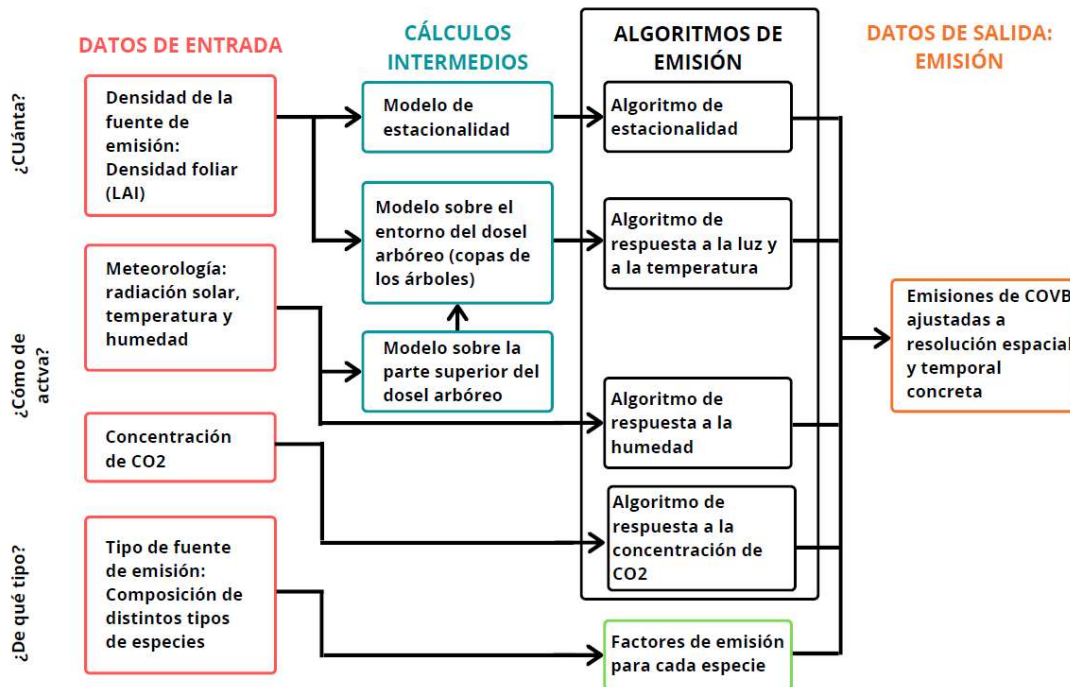


Figura 3-4. Esquema de datos de entrada y salida y de algoritmos de cálculo empleados por MEGAN. Fuente: Elaboración propia a partir del manual de MEGAN.

En general, la **emisión a la atmósfera (F) de los COVB** se plantea como el producto de un **Factor de Emisión (FE) en condiciones estándar** y un **Factor de Actividad (FA)** adimensional que tiene en cuenta toda variación mencionada. Los FA equivalen a la unidad en condiciones estándar (Temperatura = 30°C y PAR = 1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) (Ecuación 4.1). La cantidad de emisión viene determinada principalmente por el LAI, los niveles de actividad de la emisión, que a su vez vienen determinados por la meteorología, y el tipo de emisión que viene determinado por la composición de las distintas especies de vegetación.

$$F = FE \cdot FA \quad \text{Ec (4.1)}$$

La versión de **MEGAN 2.1** ha sido ampliamente utilizada en numerosos estudios y esta versión está integrada en otros modelos climáticos y de calidad del aire (Guenther et al., 2012). Esta versión contempla todos los algoritmos de cálculo mostrados en la Figura 3-4 y ofrece una distribución espacial global de la vegetación con una resolución de 0,3' x 0,3' para una clasificación de un total de 16 grupos de tipos de vegetación (Guenther et al., 2012; UCI BAI, 2021).

En los estados iniciales de comenzar con este trabajo de investigación, se hizo pública la versión mejorada de MEGAN, concretamente su tercera versión (**MEGAN 3**),

que incorpora por primera vez un procesador de cálculo de Factores de Emisión (FE) para distintas especies. En esta versión el propio usuario puede incorporar su propia base de datos de FE de alta resolución espacial a partir de datos específicos de vegetación. Este procesador contiene una amplia selección de **FE para más de 42.500 tipos de especies** y ofrece distintos índices de confianza en función de la bibliografía disponible para estos FE (Guenther, 2017).

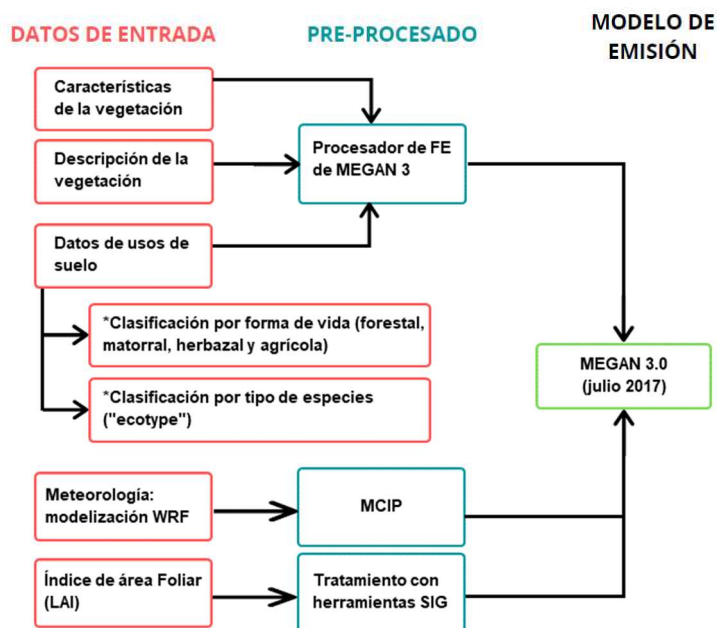


Figura 3-5. Esquema de modelización de COVB para los episodios seleccionados.
Fuente: Elaboración propia.

Para la **mejora de estas emisiones** se han tomado bases de datos de usos de suelo y de vegetación específicos para la PI. Su introducción en **MEGAN 3** se ha realizado siguiendo el esquema de modelización mostrado en la Figura 3-5. Además de los datos relativos a los usos de suelo y a la vegetación, también se han incorporado datos meteorológicos calculados por el modelo WRF para los episodios objeto de estudio. Los datos procedentes de WRF se han procesado a través de la herramienta *Meteorology-Chemistry Interface Processor* (MCIP) (Otte & Pleim, 2010) y los datos del LAI a través de distintas herramientas aplicadas con los Sistemas de Información Geográfica (GIS en inglés). Esta optimización de cálculo de emisiones biogénicas para la PI, combinando datos de usos de suelo y vegetación, junto con el modelo MEGAN 3, constituye la primera estimación de emisiones biogénicas realizada en la PI empleando esta metodología.

Al igual que en la anterior versión, MEGAN 3.0 ofrece una base de datos de usos de suelo llamados *ecotype* para facilitar el procesado de los FE. A pesar de ello, su resolución espacial es muy escasa (Figura 3-11). Con el fin de mejorar este aspecto y por extensión la estimación de emisiones, se han empleado y tratado los datos del Inventario Forestal Nacional (IFN). Existen tres tipos de datos de entrada en el procesador de FE de MEGAN3: 1) las características de la vegetación, 2) la descripción de la vegetación y 3) los datos de usos de suelo. Las bases de datos marcadas con un asterisco de la Figura 3-5 se han modificado para obtener unos FE más precisos a nivel estatal. En el siguiente apartado se describe la metodología empleada para incorporar el IFN de España a MEGAN.

3.2.1.2. Inventario Forestal Nacional de España

El análisis de la **vegetación en España** se ha basado en el Mapa Forestal de España que se proporciona a través de **cartografía en formato GIS**, y que ha sido adquirido bajo petición al área de Inventario y Estadísticas Forestales del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España, en la actualidad el Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico (MITECO). La adaptación de estos datos ha permitido obtener una estimación de las emisiones biogénicas mejorada.

El **Mapa Forestal de España se compone de distintos tipos de inventario** en función de la **disponibilidad** de información existente para cada una de las provincias del país. Mientras que el tercer IFN está disponible para todas las provincias, el inventario más actualizado, el cuarto, sólo está disponible para las provincias marcadas en azul en la Figura 3-6. Las zonas de la Cornisa Cantábrica que son objeto de este estudio son precisamente las que se encuentran más actualizadas.

El **IFN ofrece información vectorial** detallada, distribuida en teselas, sobre el tipo de formación o “forma de vida” (**arbolada, matorral, herbazal o agrícola**) y sobre el **porcentaje presente de las principales especies** contenidas en la formación arbolada. Esta información está disponible a una alta resolución espacial, siendo para el cuarto IFN de 1 hectárea para la superficie arbolada y desde 0,5 hectáreas hasta 2 hectáreas para el resto de las superficies, y siendo para el tercer INF de 2,5 hectáreas para la superficie arbolada y de 6,25 hectáreas para el resto de las superficies. La elaboración y actualización del IFN conlleva aproximadamente 10 años; así, entre los años 1997 y 2007 se creó el tercer IFN, y el cuarto IFN ha sido creado a partir de 2008 y en la actualidad sigue inacabado ([Mapa Forestal de España](#), MITECO, 2021).

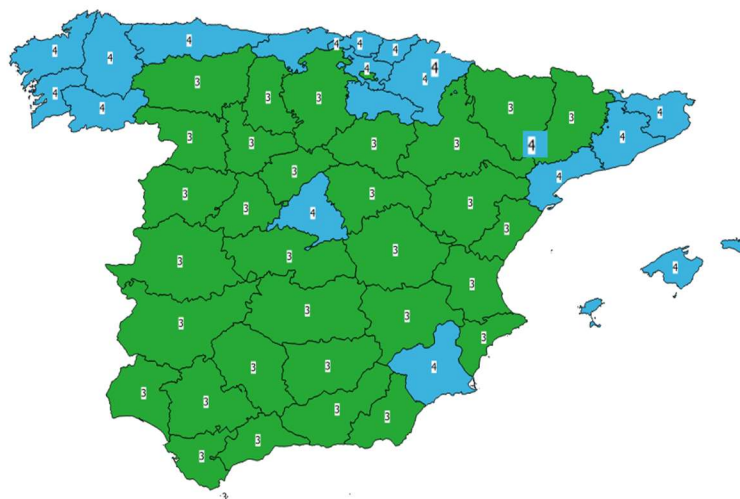


Figura 3-6. Disponibilidad de versiones del IFN para España: en azul se muestran las provincias con el IFN4 (más actual y de mayor resolución) y en verde las provincias con el IFN3.
Fuente: Elaboración propia.



Figura 3-7. Distribución de la vegetación de España en mayo de 2010.
Fuente: Mapa Forestal de España.

De acuerdo con la composición del IFN más actualizado, **el 79% de la superficie de España** (considerando la Península y las Islas Baleares) **está cubierta por vegetación**. De este 79%, el 19% de la superficie está cubierta por árboles, el 11% por matorral, el 9% por herbazal y el 40% por cultivos (datos de elaboración propia). La distribución de la vegetación se muestra en la Figura 3-7.

La información del IFN se ha procesado y adaptado a los datos de entrada de MEGAN siguiendo el esquema metodológico mostrado en la Figura 3-8. Concretamente, MEGAN emplea datos de vegetación con una resolución espacial de 30" x 30" (aproximadamente 1 km x 1 km), por lo que se han elaborado *rasters*, esto es, estructuras de datos formada por una matriz de dimensiones espaciales definidas, con la misma resolución a partir de los mapas vectoriales del IFN. Se han elaborado dos tipos de bases de datos, una base con información relativa a los tipos de formación de la vegetación y otra base relativa a los *ecotype* o tipos de especies.

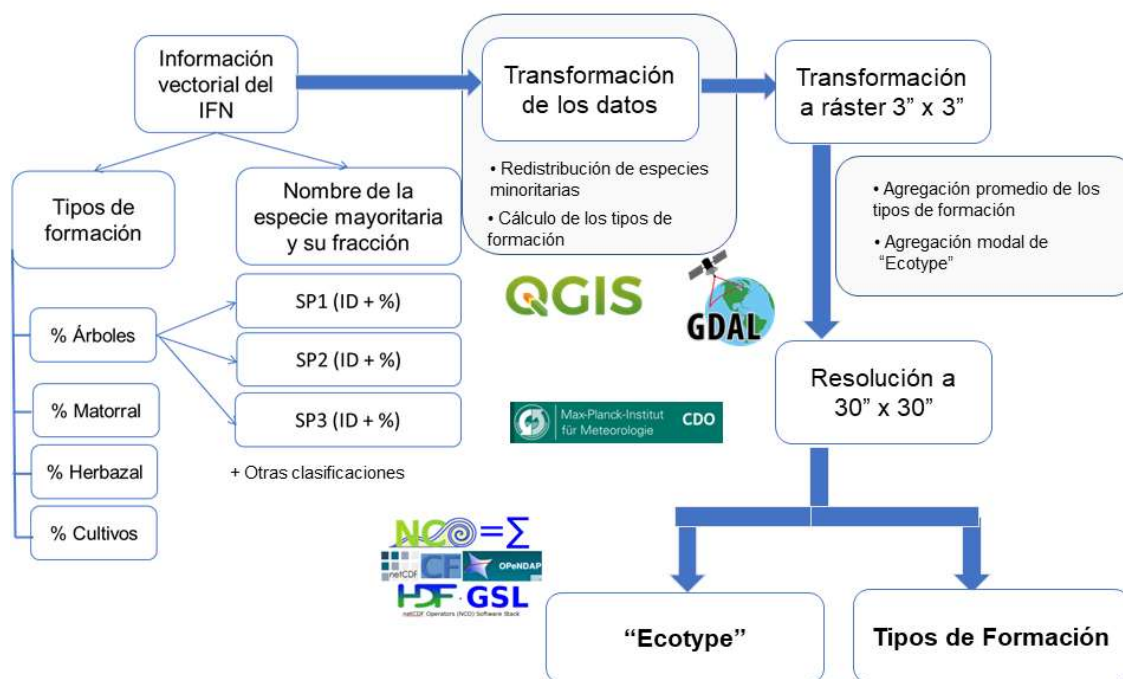


Figura 3-8. Esquema metodológico para la transformación y adaptación del IFN de España para su introducción en MEGAN 3. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-9 y Figura 3-10 se muestra una **comparativa de los tipos de formación de vegetación entre la base de datos mejorada (BBDD-IFN) y la base de datos que ofrece MEGAN por defecto (BBDD-MEGAN)**. La fracción arbolada de MEGAN se concentra mayoritariamente en el Norte de la península, mientras que con la base de datos mejorada se muestran en menor cantidad en el Norte y lo hacen en mayor medida en el Centro y Sur del país. La distribución del matorral se distribuye de manera homogénea en MEGAN, con excepción de la zona Norte, y en la versión mejorada, el matorral tiene mucha menos presencia y se ubica principalmente en la zona Norte de la península. En el caso del herbazal, MEGAN atribuye una mayor

densidad en el Oeste/Suroeste del país mientras que la versión mejorada lo distribuye de manera heterogénea, no contemplándose en aquellas zonas donde MEGAN sí lo hace. La heterogeneidad superficial del herbazal en la versión mejorada se debe a las diferencias de versión del inventario: hay más densidad en aquellas provincias donde el inventario es más actual. Por último, cabe destacar que los cultivos de la versión mejorada tienen una mayor definición que los datos de MEGAN. Si bien la distribución es similar, se observa una mayor intensidad de su fracción en las dos mesetas, como en los valles del Ebro y del Guadalquivir.

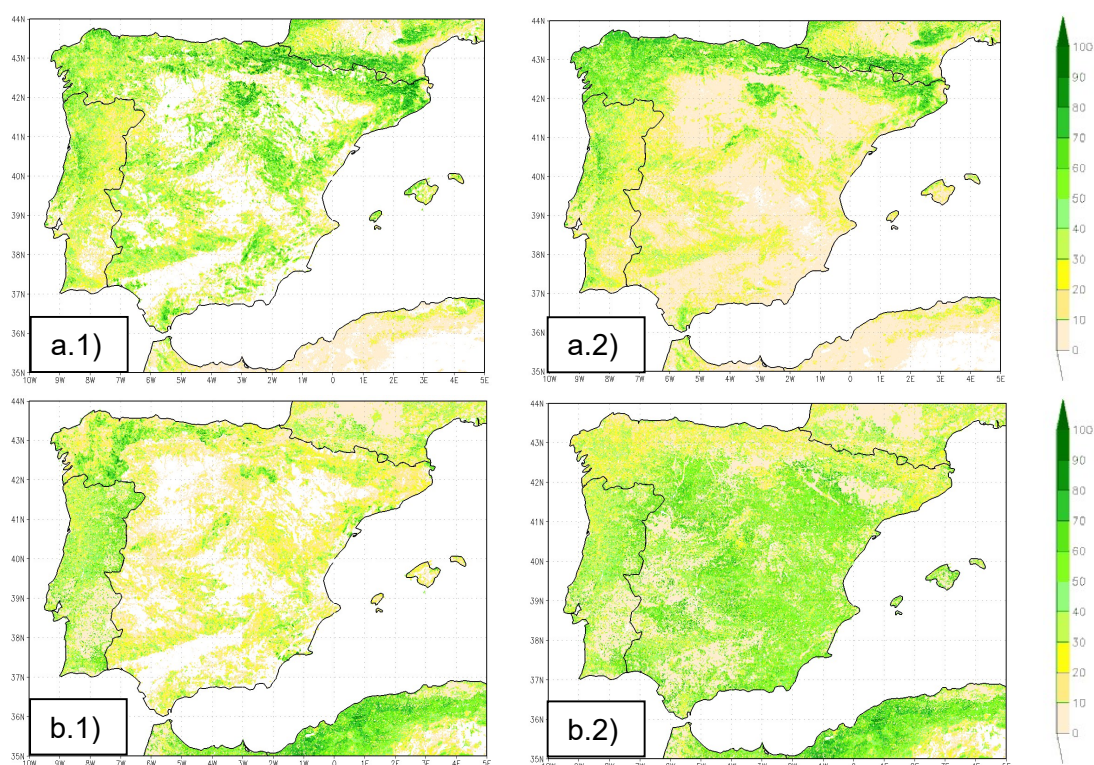


Figura 3-9. a) Porcentaje de fracción arbolada: a.1) BBDD-IFN y a.2) BBDD-MEGAN. b) Porcentaje de fracción de matorral: b.1) BBDD-IFN y b.2) BBDD-MEGAN.

Atendiendo a los mapas de tipo de vegetación o *ecotype* se observa que la distribución de especies basada en el IFN es mucho más heterogénea que la distribución que presenta MEGAN (Figura 3-11). La distribución de especies de MEGAN para cada región se compone de varias especies, mientras que la distribución basada en el IFN solo toma en consideración una única especie, la especie mayoritaria, con objeto de simplificar la adaptación de este inventario y que sea lo más cercano a la información recogida por el IFN. En la nueva base de datos mejorada de “*ecotype*” se han contemplado más de 100 especies diferentes de vegetación.

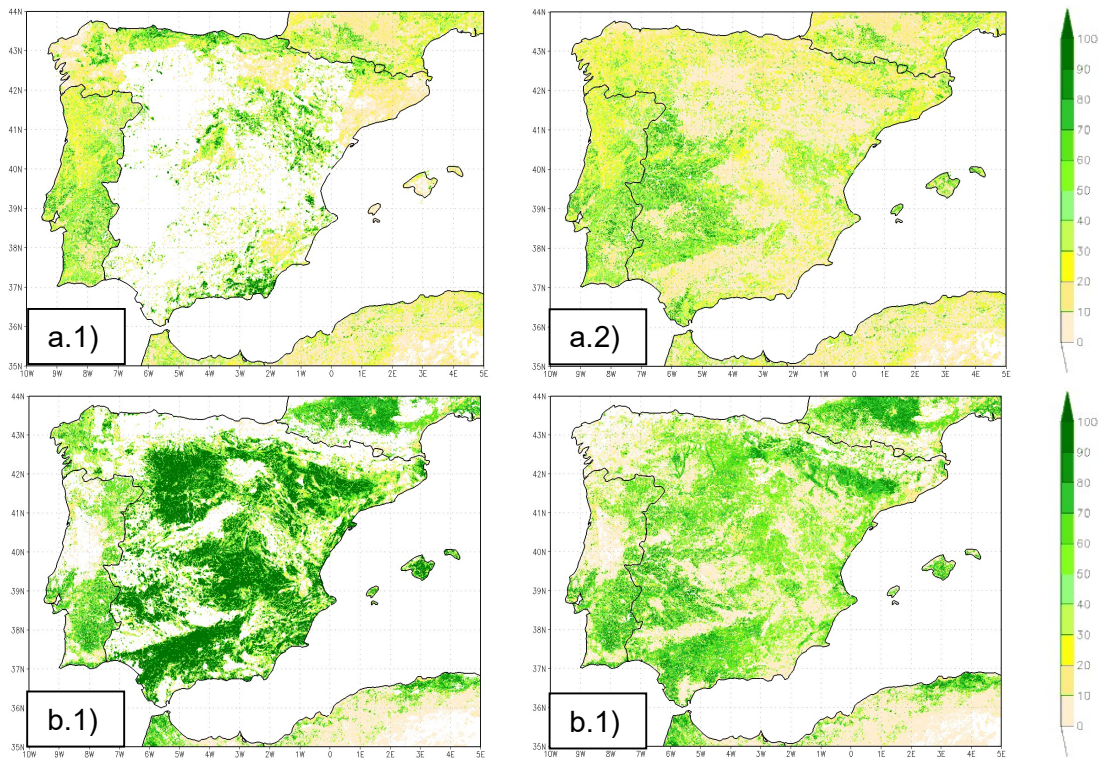


Figura 3-10. a) Porcentaje de fracción compuesta por herbazales: a.1) BBDD-IFN y a.2) BBDD-MEGAN. b) Porcentaje de fracción compuesta de cultivos: b.1) BBDD-IFN y b.2) BBDD-MEGAN.

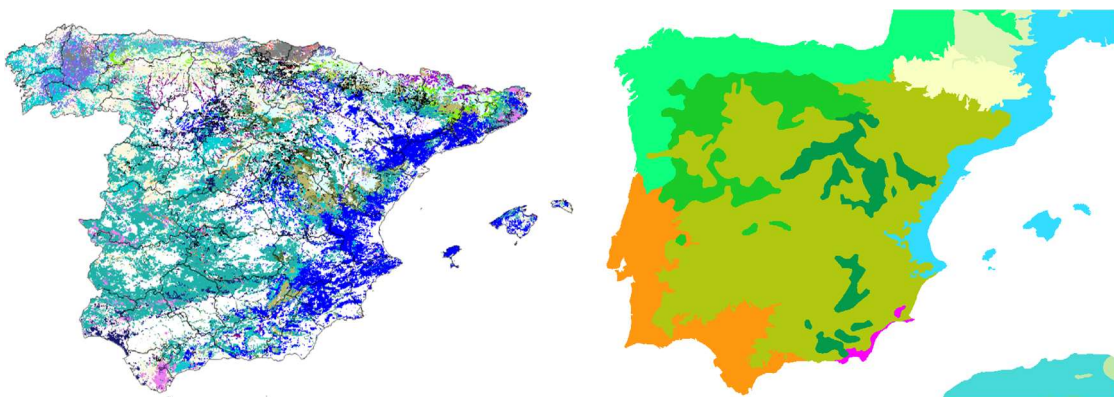


Figura 3-11. Distribución de especies de vegetación o "ecotype": BBDD-IFN (panel izquierdo) y BBDD-MEGAN (panel derecho). Los colores aleatorios de ambos mapas representan distintas especies de vegetación.

3.2.1.3. Índice de Área Foliar (LAI)

La modelización de la superficie terrestre requiere datos como el índice LAI a escala global. Para obtener un buen inventario de emisiones biogénicas son necesarios datos con una alta resolución espacio-temporal y series extensas en el tiempo. De los productos globales de LAI existentes, uno de los más utilizados por la comunidad científica es el producto generado por el instrumento *Moderate resolution Imaging Spectoradiometer* (MODIS) de los satélites Aqua y Terra de la NASA (Myneni et al.,

2002; Yang et al., 2006). Este amplio uso se debe a su alta resolución espacial (1 km x 1 km) y temporal (cada 8 días) y a su frecuente actualización (Yuan et al., 2011). A estos hechos, se le suma la recomendación de los autores de MEGAN de utilizar dicha base de datos de LAI (<https://bai.ess.uci.edu/megan/data-and-code/lai>).

Sin embargo, la información de este instrumento presenta algunas limitaciones en presencia de nubosidad: aparecen datos sin información o con ruido que hacen que la información derivada del MODIS pueda resultar a veces discontinua e incongruente en distintas series espacio-temporales. Para solventar estas limitaciones, el equipo de científicos liderado por Hua Yuan de la Escuela de Geografía de la Universidad de Beijing reprocessa anualmente los datos del LAI de MODIS mediante filtros que contribuyen a la mejora de la calidad de estos datos (Yuan et al., 2011). Esta base de datos mejorada está disponible en siguiente página web: <http://globalchange.bnu.edu.cn/research/lai>.

Se han recopilado datos del LAI del año 2010 para el episodio de 2018 por no estar disponible el LAI de 2018 en el momento de realización de este trabajo. El año 2010 representa una buena aproximación en cuanto a temperaturas promedio si se compara con el año 2018. Para el año 2016 sí se ha podido disponer de los datos correspondientes a este año. Se muestran en la Figura 3-12 y Figura 3-13.

Para la introducción de LAI directamente en MEGAN, debe transformarse previamente el LAI en el LAI_v, que es un LAI que pondera la fracción de la vegetación. De esta manera, MEGAN procesa directamente el LAI que presenta la vegetación de cada celda. Este cálculo se ha realizado en base a la ecuación 4.2, donde la fracción de la vegetación es la suma de las fracciones de los distintos tipos de formación de vegetación.

$$LAI_v = \frac{LAI}{\% \text{ vegetación}} \quad \text{Ec (4.2)}$$

$$\% \text{ vegetación} = \% \text{ arbolado} + \% \text{ matorral} + \% \text{ herbazal} + \% \text{ cultivo}$$

Este cálculo se ha realizado por duplicado para las dos bases de datos de tipos de formación, la original de MEGAN y la mejorada procedente de la incorporación del IFN. Tras el cálculo del LAI_v se han filtrado aquellos valores que son mayores que 6 por recomendación del autor y así evitar valores muy altos en aquellas celdas donde la vegetación es muy escasa (Guenther et al., 2006).

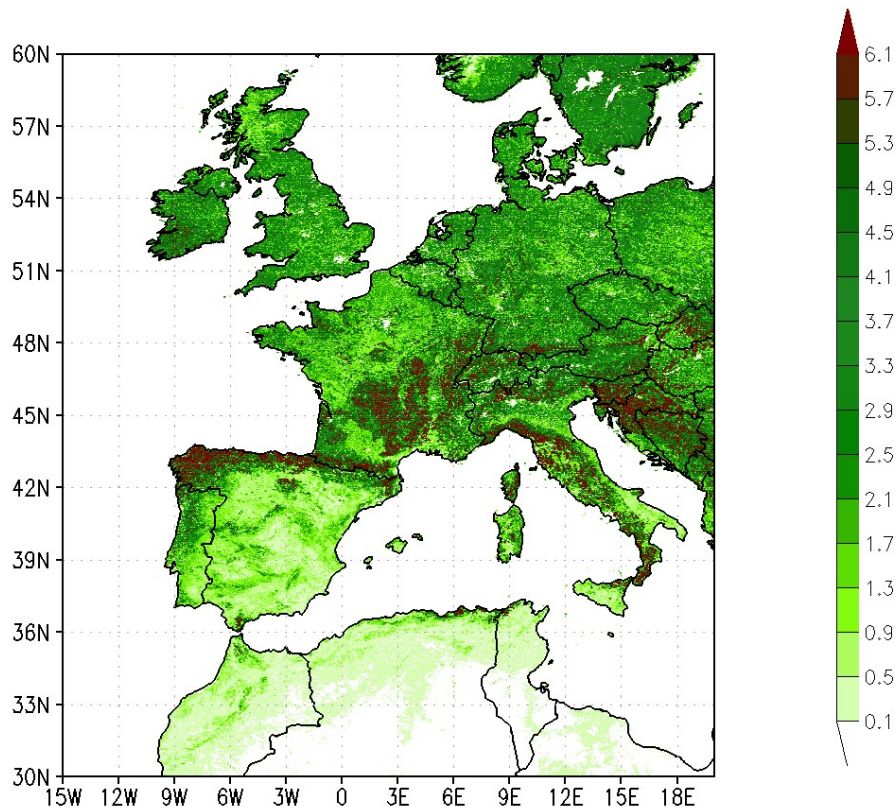


Figura 3-12. Distribución del LAI ($m^2 \cdot m^{-2}$) en Europa y Norte de África para el periodo comprendido entre el 14 de julio y el 20 de julio de 2016.

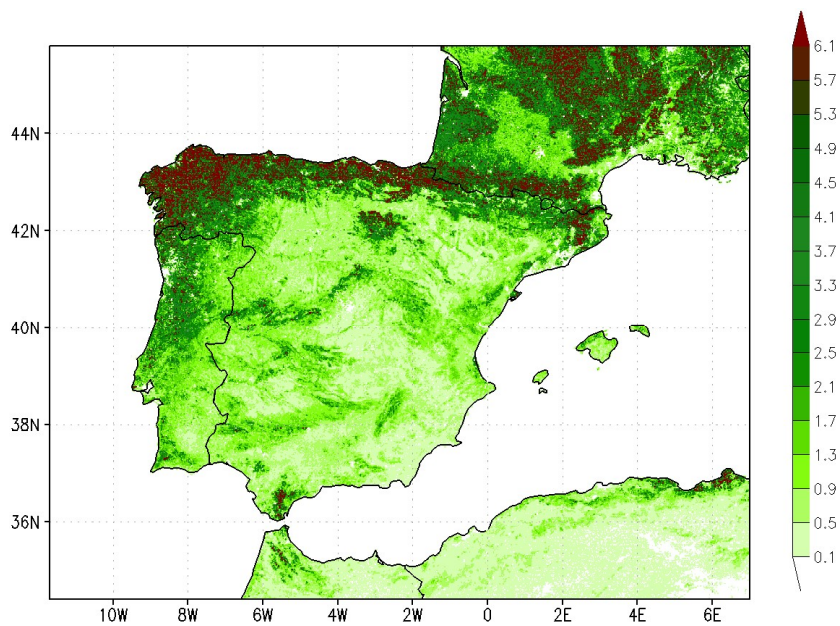


Figura 3-13. Distribución del LAI ($m^2 \cdot m^{-2}$) en la Península Ibérica y regiones limítrofes para el periodo comprendido entre el 14 de julio y el 20 de julio de 2016.

3.2.2. Resultados de emisiones mejoradas

En este apartado se presentan los resultados de las emisiones biogénicas más relevantes para la modelización fotoquímica realizada para los dos episodios analizados de este trabajo. Se han representado las emisiones de Isopreno (ISOP) y de los Monoterpenos (MT) por ser los más abundantes y relevantes para la fotoquímica atmosférica. El resto de los compuestos y su estimación para la BBDD-IFN y BBDD-MEGAN se recogen en el Anexo III.

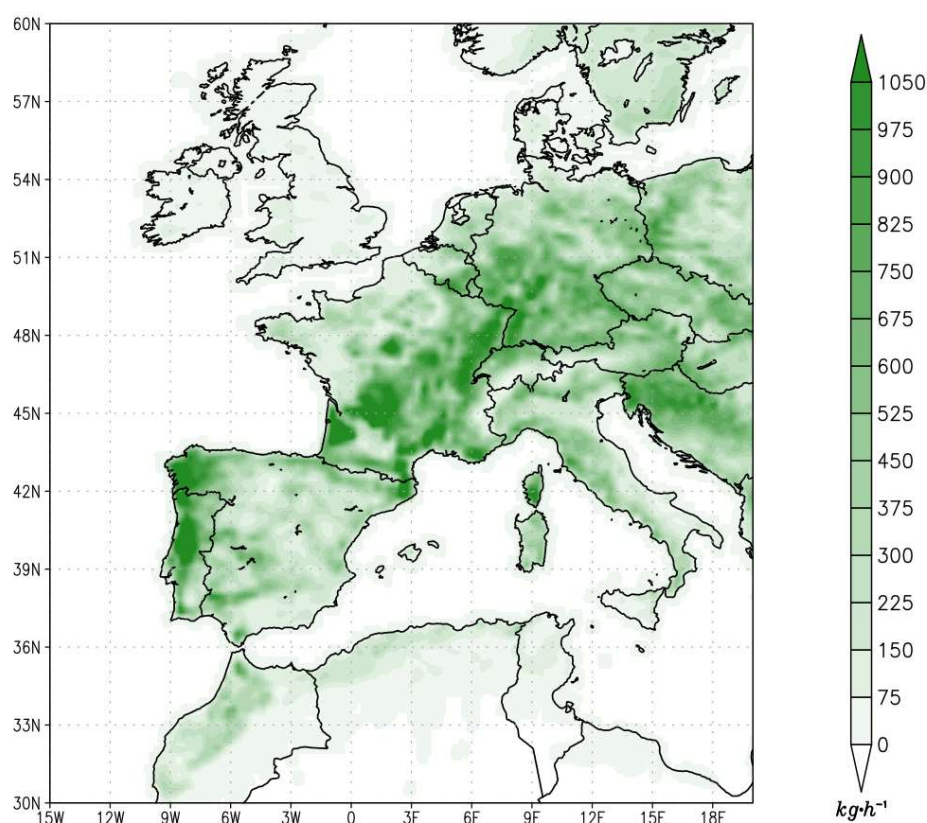


Figura 3-14. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.

En la malla d01 se ha optado por introducir al modelo fotoquímico CAMx los resultados derivados de la BBDD-MEGAN y de esta forma evitar la descompensación que produce la introducción de la base de datos mejorada en la estimación de las emisiones atmosféricas fuera de España. En la Figura 3-14 se representan las emisiones de ISOP introducidas a CAMx. La distribución espacial de las emisiones para el episodio de 2016 es similar, aunque no así en cuanto a cantidad, siendo menor que el 2016. La distribución de ese año se muestra en el Anexo III. Destacan las altas cantidades de emisión simuladas en Francia, concretamente en la zona de la costa del Departamento de los Pirineos Atlánticos y en el Sureste de Francia. En la Península Ibérica, destacan altas cantidades de emisión en el interior del centro de Portugal,

Galicia, el Norte de Cataluña y el norte del Valle del Guadalquivir en Sierra Morena. En el Norte de África destacan las emisiones del Noroeste de Marruecos.

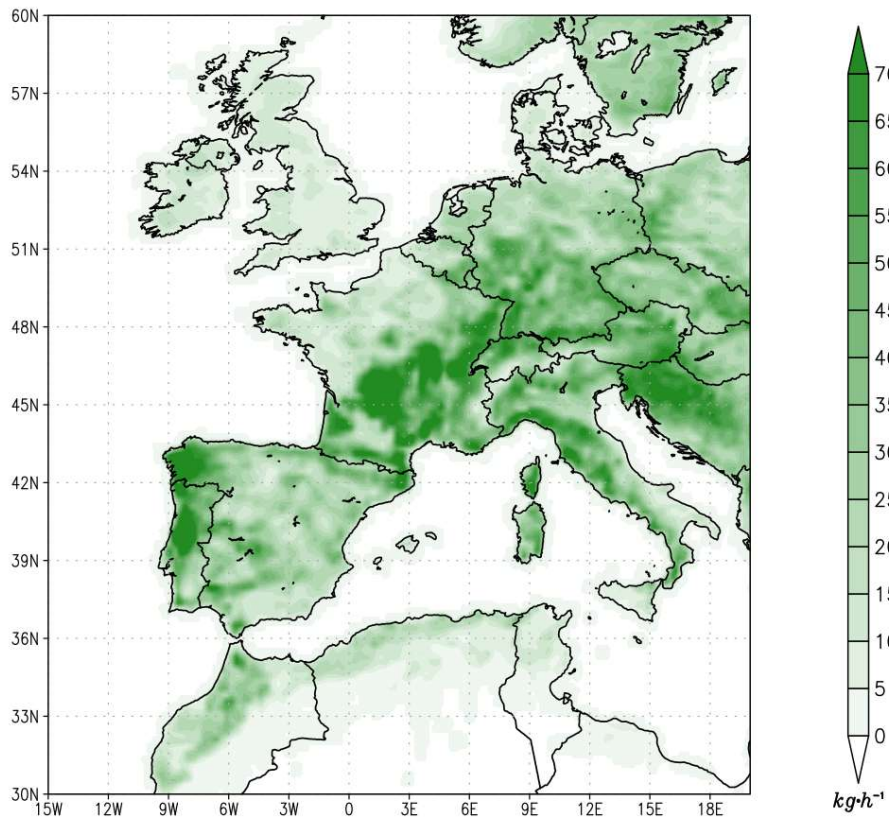


Figura 3-15. Emisión promedio horaria de MT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.

En la Figura 3-15 se muestran las emisiones promedio de MT introducidas en el modelo CAMx. La distribución espacial para el episodio de 2016 es similar, pero no así en cuanto a cantidad, siendo menores que en 2018. La distribución de este año se muestra en el Anexo III. La distribución espacial de emisión simulada de MT es muy similar a la de ISOP, si bien las cantidades simuladas son considerablemente inferiores a las cantidades de ISOP. Las cantidades máximas de emisión horaria de ISOP ascienden a 900 kg/h mientras que las emisiones de MT son del orden de 60 kg/h, ambos valores para celdas de la malla d02 (27 km x 27 km).

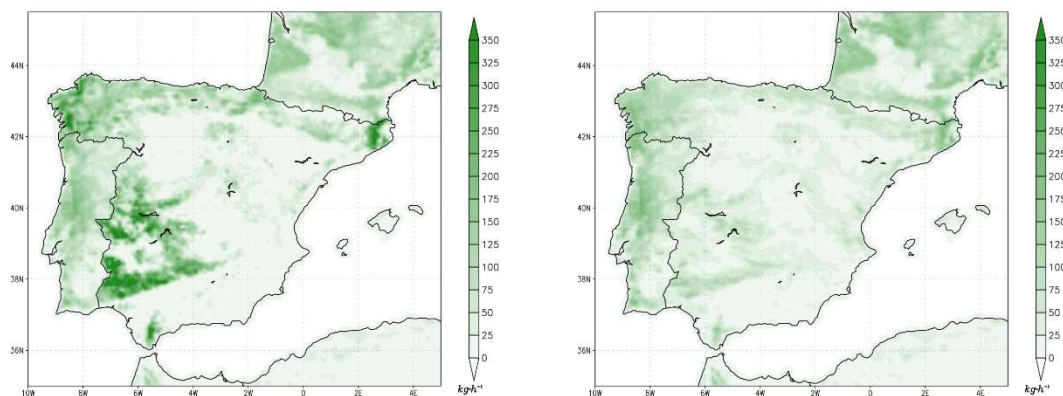


Figura 3-16. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

A escala peninsular, el empleo de las emisiones mejoradas presenta diferencias significativas respecto a las emisiones por defecto en MEGAN. La distribución de ISOP mejorada presenta una mayor cantidad de emisiones y su distribución espacial muestra variaciones mínimas (Figura 3-16). Este incremento de emisiones es evidente en la costa de Galicia, Sur de la CAV, Sistema Central, Sierra Morena y Norte de Cataluña.

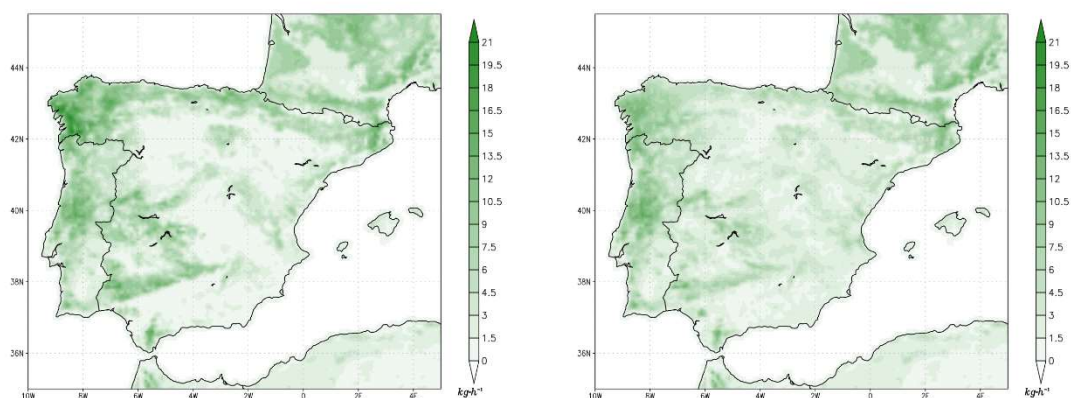


Figura 3-17. Emisión promedio horaria de MT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

La distribución de MT también presenta diferencias significativas con la versión mejorada (Figura 3-17). La emisión por defecto presenta una distribución espacial más homogénea para toda España, mientras que la emisión mejorada presenta una mayor concentración en las zonas donde también se reproduce una mayor emisión de ISOP.

Se han calculado las sumas de emisión para ambos episodios de la PI del ISOP y de los MT (suma para el recuadro (36°N,10°E), (44°N,4°O)). Las emisiones de ISOP a lo largo del episodio de 2016 se incrementan a medida que las temperaturas en la PI

ascienden (Figura 3-18) (véase modelizaciones meteorológicas del Capítulo 4). En el episodio de 2018 las emisiones son máximas al inicio del episodio, coincidiendo con las mayores temperaturas registradas al inicio del episodio (Figura 3-19). El episodio de 2018 se caracteriza por mayores temperaturas en la PI y por tanto una mayor emisión de COVB respecto al episodio de 2016. Las emisiones de ISOP mejoradas resultan un 20-30% superiores a las emisiones de MEGAN para ambos episodios.

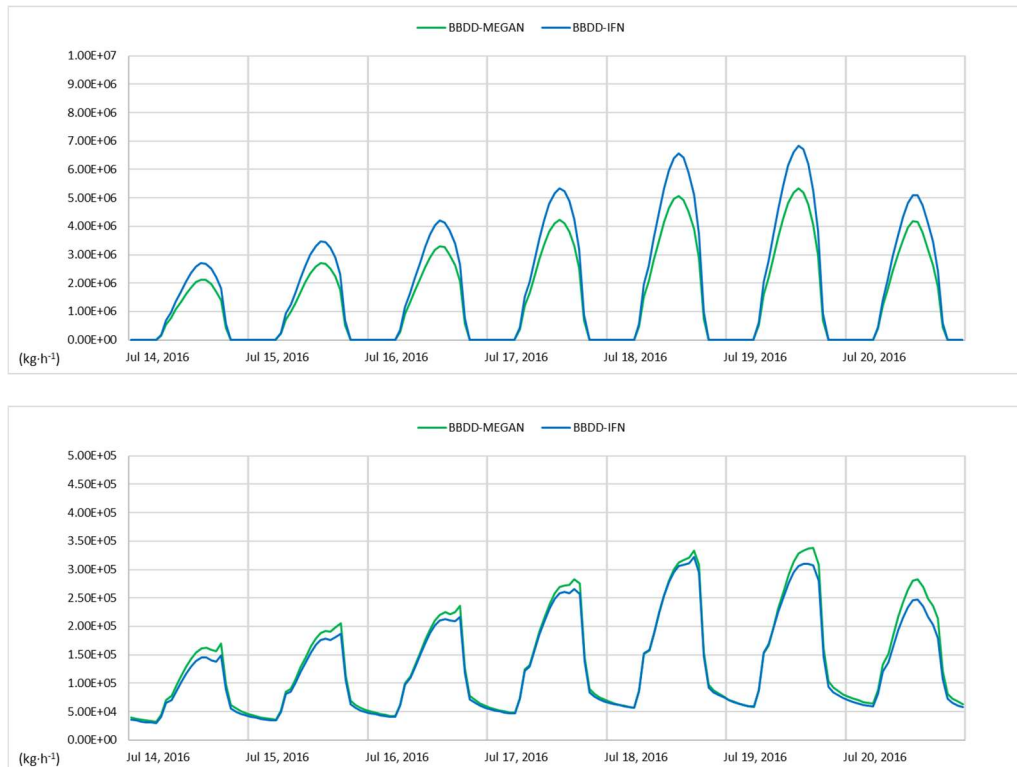


Figura 3-18. Suma de emisiones biogénicas simuladas para el episodio de julio de 2016 empleando BBDD-IFN y BBDD-MEGAN para ISOP (gráfica superior) y MT (gráfica inferior).

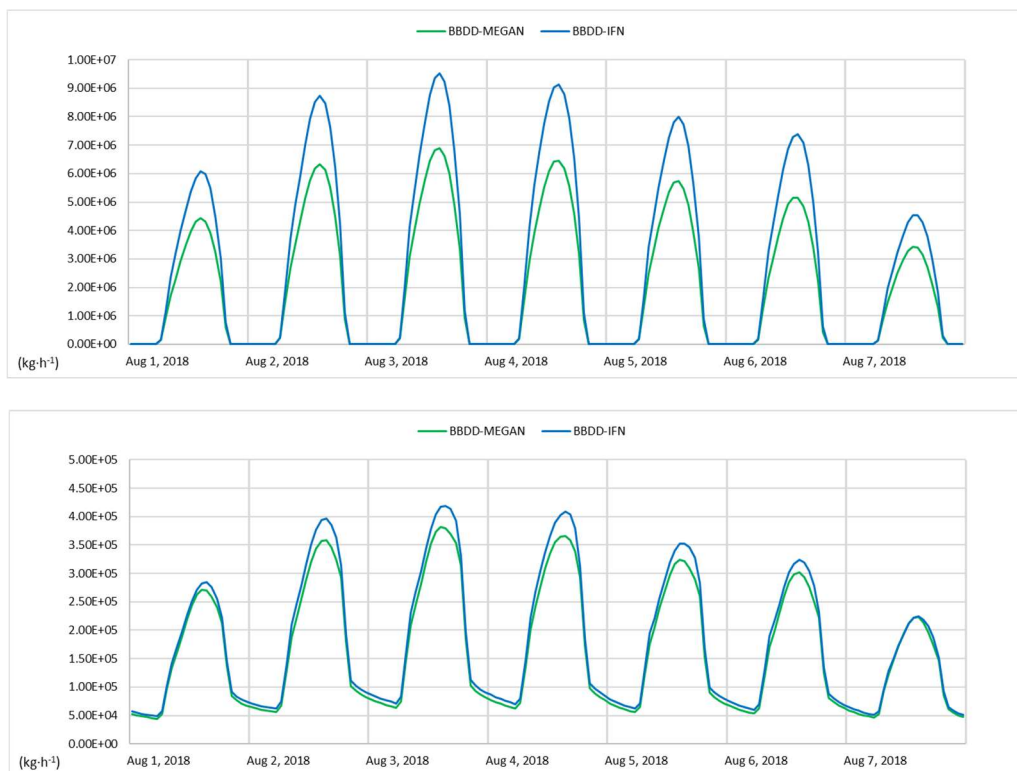


Figura 3-19. Suma de emisiones biogénicas simuladas para el episodio de agosto de 2018 empleando BBDD-IFN y BBDD-MEGAN para ISOP (gráfica superior) y MT (gráfica inferior).

La suma de emisión de los MT presenta la misma evolución de máximos que el ISOP (Figura 3-18 y Figura 3-19). Durante las noches, las emisiones de MT no se reducen por completo: se mantienen los niveles de emisión durante la noche debido al almacenamiento de este compuesto por la vegetación y su liberación gradual. En el caso de los MT, la versión mejorada de BBDD-IFN presenta una mayor emisión en el episodio de 2018 y una menor emisión en el episodio de 2016 que la BBDD-MEGAN. Esta diferencia de comportamientos podría deberse a la inclusión de especies más sensibles a la temperatura en la versión mejorada respecto a la versión por defecto de MEGAN.

3.2. Emisiones antropogénicas

Las emisiones antropogénicas presentan un mayor número de particularidades a tener en cuenta respecto a las emisiones biogénicas. Las emisiones antropogénicas presentan diversas fuentes de emisión, distintos tipos de compuestos por cada fuente y distribuciones espacio-temporales muy variables. Precisamente, uno de los aspectos más dificultosos y laboriosos a la hora de utilizar un sistema de modelización fotoquímico es el cálculo de las emisiones antropogénicas, más aún en estudios que incluyen múltiples mallas de simulación como es el caso de este estudio.

Las emisiones antropogénicas deben tener la mayor resolución espacio-temporal posible para los diferentes dominios involucrados en la simulación, y, simultáneamente, deben ser coherentes en todas las escalas. Además, deben ser lo suficientemente flexibles y detalladas para reflejar las emisiones más relevantes en cada dominio y cumplir con los requisitos del sistema de modelización (Borge et al., 2008).

En este estudio, las emisiones antropogénicas se han calculado empleando un inventario de emisiones global para todos los dominios de la modelización. Además, para el caso concreto de la CAV, se ha calculado una versión mejorada de las emisiones antropogénicas completando el inventario de emisión global con un inventario de emisión local.

La resolución espacial y temporal de los inventarios de emisión disponibles no se encuentran ni en el formato ni en la resolución que requiere el modelo CAMx. Por lo tanto, ha sido necesaria la realización de una distribución espacial y temporal de las emisiones en base a criterios mencionados en esta sección con ayuda de la herramienta SMOKE, adaptándolo al formato de introducción del modelo CAMx.

Los inventarios de emisión ofrecen sus datos para familias de compuestos como los NO_x y los COV. Sin embargo, CAMx requiere de especies concretas para la simulación fotoquímica. Esto implica distribuir las familias de compuestos en compuestos concretos y viceversa, esto es, agrupar compuestos en familias de compuestos. Para la distribución y agrupación de estas familias se han empleado una serie de criterios que se describen en el apartado 3.2.1.4. de la metodología de estas emisiones.

A través de la recopilación, tratamiento y adaptación de los datos de emisiones atmosféricas de los distintos inventarios se han obtenido los datos de emisiones horarias

para cada dominio de cálculo y para cada episodio. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 3.2.2.

3.2.1. Metodología

3.2.1.1. Inventarios de emisiones antropogénicas

El inventario global que cuenta con mayor resolución espacial y temporal y con cobertura geográfica para el área objeto de estudio de esta tesis doctoral es *Emission Database for Global Atmospheric Research* (EDGAR) (Crippa et al., 2018) en su versión 4.3.2. EDGAR contiene información relativa a las emisiones antropogénicas tanto del continente europeo como del africano, lo que se adapta al alcance de la malla principal (d01). Además, las familias de contaminantes presentes en EDGAR son compatibles con los requerimientos del modelo CAMx si se desagregan previamente.

La resolución espacial de EDGAR es de $0,1^\circ \times 0,1^\circ$ y su resolución temporal es anual para los años comprendidos entre 1970 y 2012, ofreciendo para cada celda el dato de emisión anual o flujo prorrateado por segundo para dichos años. EDGAR también ofrece información de emisiones a nivel mensual para el año 2010. Las emisiones de EDGAR se basan en estadísticas internacionales oficiales y en factores de emisión recogidos en la bibliografía. Las emisiones de este inventario se clasifican en función de su origen siguiendo la clasificación por tipos de sector del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (Janssens-Maenhout et al., 2019). La versión 4.3.2, la que se ha empleado las simulaciones de esta tesis, fue publicada en diciembre de 2017 y está disponible en su página web (https://edgar.jrc.ec.europa.eu/emissions_data_and_maps) y también a través del protocolo FTP (<https://jeodpp.jrc.ec.europa.eu/ftp/jrc-opendata/EDGAR/datasets/>).

A escala regional, concretamente en la CAV, en el año 2018 se creó el primer inventario de emisiones antropogénicas de alta resolución espacial para toda la Comunidad (Zuazo, 2019). Este inventario proporciona las emisiones procedentes de dos fuentes antropogénicas: por un lado, las de origen industrial y, por otro lado, las emisiones del tráfico rodado (De la Torre, 2014). Las emisiones industriales están basadas en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR por sus siglas en inglés – Pollutant Release and Transfer Register) (<http://www.prtr-es.es/>) y las emisiones de tráfico rodado están basadas en mediciones de intensidad de tráfico de

las carreteras, en la composición del parque automovilístico, en la velocidad media y en factores de emisión adaptados a la casuística de la CAV

La resolución espacial del inventario regional de la CAV de Zuazo (2019) puede adaptarse a cualquier resolución espacial requerida por el modelo CAMx. Esta adaptación es posible puesto que la distribución espacial de las emisiones de este inventario se recoge a través de archivos vectoriales que pueden ser transformados a diferentes resoluciones espaciales. La frecuencia de este inventario regional es anual y en la actualidad está actualizado hasta el año 2018, disponiendo de datos desde el año 2007.

3.2.1.2. Agrupación por sectores

Los datos de los inventarios de emisiones antropogénicas tanto globales como regionales se distribuyen temporalmente siguiendo perfiles determinados en la bibliografía. En este tipo de distribución resulta habitual emplear los coeficientes temporales definidos en el CTM LOTOS-EUROS (Denier van der Gon et al., 2011). Esta distribución temporal se propuso con la finalidad de utilizarla en este tipo de modelizaciones fotoquímicas al amparo del proyecto *Monitoring Atmospheric Composition and Climate* (MACC) y ha sido probada en numerosas simulaciones fotoquímicas con buenos resultados (BSC / Guevara, 2019).

Tabla 3-1. Sectores principales de la metodología CORINAIR 94 y su correspondencia con su sector. Fuente: EEA, 2016.

SNAP	Descripción	Sector
01	Combustión en la producción y transformación de energía	Energía
02	Plantas de combustión no industrial	Energía y Consumo
03	Plantas de combustión industrial	Industrial
04	Procesos industriales sin combustión	Industrial
05	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica	Energía
06	Uso de disolventes y otros productos	Varios
07	Transporte por carretera	Transporte
08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil	Transporte
09	Tratamiento y eliminación de residuos	Varios
10	Agricultura	Agricultura
11	Otros	-

La distribución temporal de LOTOS-EUROS se define para los sectores SNAP contemplados en la metodología CORINAIR/EMEP (EEA, 2016) que se detallan en la Tabla 3-1. Sin embargo, los inventarios de emisiones seleccionados en este trabajo no se clasifican de acuerdo con la clasificación por SNAP y ha sido necesario reagrupar los sectores para su adecuación con la metodología expuesta en este subapartado y proceder a su especiación y distribución temporal.

EDGAR ofrece una tabla de correspondencias de sectores IPCC-SNAP que permite agrupar los sectores de EDGAR en las categorías SNAP. Esta correspondencia para los sectores y compuestos seleccionados se detalla en la Tabla 3-2. Por ello, el primer paso para la adaptación de este inventario ha consistido en la agrupación y suma de las emisiones de los sectores IPCC que pertenecen al mismo SNAP. Se han excluido las emisiones debidas a la aviación, a excepción de los aterrizajes y despegues, ya que no se originan cerca de la superficie y cabe esperar que ejerzan poca influencia sobre el ozono en superficie.

Tabla 3-2. Correspondencia de los sectores de emisiones de EDGAR (IPCC) con sectores SNAP empleado para su distribución temporal.

Código IPCC	Compuestos	Descripción del sector	Correspondencia SNAP
1A1a	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Industria energética	SNAP 01
1A1b+1A1c+1A5 b1+1B1b+1B2a5 +1B2a6+1B2b5+ 2C1b	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Refinerías de petróleo e industria de transformación	SNAP 01
1A2	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Combustión para la fabricación	SNAP 03
1A3a_LTO	CO, COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Aviación: despegue y aterrizaje	SNAP 08
1A3b	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Transporte rodado	SNAP 07
1A3c+1A3e	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Ferrocarriles, oleoductos, transporte fuera de la carretera	SNAP 08
1A3d+1C2	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Transporte marítimo	SNAP 08

<i>Código IPCC</i>	<i>Compuestos</i>	<i>Descripción del sector</i>	<i>Correspondencia SNAP</i>
1A4	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Energía de calefacción de edificios	SNAP 02
1B1a+1B2a1+1B2a2+1B2a3+1B2a4+1B2c	CO, COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Explotación de combustible	SNAP 05
2A	CO, NH ₃ , COVDM, SO ₂	Producción de minerales no metálicos	SNAP 04
2B	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Procesos químicos	SNAP 04
2C1a+2C1c+2C1d+2C1e+2C1f+2C2	CO, COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Producción de hierro y acero	SNAP 04
2C3+2C4+2C5	CO, NO _x , SO ₂	Producción de metales no férricos	SNAP 04
2D	CO, COVDM, NO _x , SO ₂	Industria de la alimentación y del papel	SNAP 04
2G	CH ₄	Uso no energético de los combustibles	SNAP 06
3	NH ₃ , COVDM	Uso de disolventes y productos	SNAP 06
4A	CH ₄	Fermentación entérica	SNAP 10
4B	NH ₃ , NO _x , CH ₄	Explotación ganadera	SNAP 10
4C+4D	NH ₃ , NO _x , CH ₄	Suelos agrícolas	SNAP 10
4F	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Quema de residuos agrícolas	SNAP 10
6A+6D	NH ₃ , COVDM, CH ₄	Vertederos de residuos sólidos	SNAP 09
6B	NH ₃ , COVDM, CH ₄	Gestión de aguas residuales	SNAP 09
6C	CO, NH ₃ , COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Incineración de residuos sólidos	SNAP 09
7A	CO, COVDM, NO _x , SO ₂ , CH ₄	Incendios de combustibles fósiles	SNAP 05

En el caso del inventario de emisiones de Zuazo (2019) se ha empleado la correspondencia mostrada en la Tabla 3-3. Las emisiones recogidas por el PRTR se han considerado pertenecientes a la suma de los cinco primeros SNAP y las emisiones del transporte rodado se han asignado al SNAP 07. Este inventario regional no incluye las emisiones relativas a los SNAP 06, SNAP 08, SNAP 09 y SNAP 10, por lo que ha sido complementado con los datos de emisión que proporciona EDGAR para esta región.

Tabla 3-3. Correspondencia de los sectores de emisión de Zuazo (2019) con sectores SNAP para su distribución temporal.

Sector de emisión por Zuazo (2019)	Correspondencia SNAP
Emisiones industriales (origen PRTR)	01, 02, 03, 04, 05
Emisiones de tráfico terrestre	06

Los agrupamientos descritos y el procesado posterior de las emisiones antropogénicas están representadas en la Figura 3-20. Tras este agrupamiento ha sido necesaria la distribución temporal y espacial, así como la especiación de las familias de los compuestos de las emisiones, junto con su adaptación a los requerimientos del modelo CAMx. La adaptación del inventario regional ha resultado en la estimación de emisiones antropogénicas mejoradas en el dominio de la CAV (malla d04).

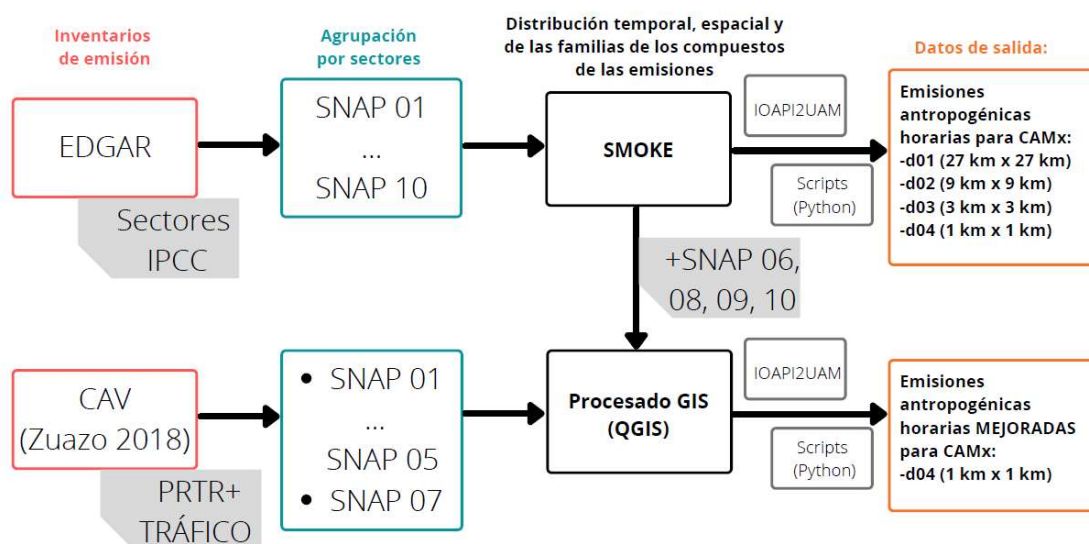


Figura 3-20. Esquema de procesamiento de emisiones antropogénicas para la modelización fotoquímica a partir de dos inventarios de emisiones.

3.2.1.3. Selección de contaminantes

De la variedad de contaminantes atmosféricos disponibles en el inventario EDGAR se han seleccionado los compuestos más relevantes en el análisis de episodios por contaminación por ozono troposférico. Son los siguientes: CO, NH₃, COVDM, NO_x, SO₂ y CH₄. A fin de simplificar el análisis y el proceso de adaptación de las emisiones atmosféricas a los requerimientos de las simulaciones fotoquímicas, se ha descartado el material particulado. Esta simplificación se ha adoptado porque no se registraron episodios de contaminación por partículas durante los dos episodios de ozono troposférico analizados en este trabajo, siendo más frecuente esta problemática conjunta (ozono-partículas) en invierno, primavera y otoño (EEA, 2018).

3.2.1.4. Especiación de contaminantes

El modelo CAMx requiere que las emisiones estén desagregadas por compuestos químicos o agrupaciones de compuestos químicos concretas., Esto hace que la introducción directa de familias de compuestos como los NO_x y los COV Distintos del Metano (COVDM) no sea posible. Por ello, se ha empleado una especiación de familias basada en SPECIATE (EPA, 2021b) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos o *Environmental Protection Agency* (EPA). SPECIATE es la principal base de datos de perfiles de especiación para distintos grupos de contaminantes atmosféricos y ofrece un perfil promedio de emisión llamado *Overall average*, cuya especiación se hace en base a fracción másica.

Tabla 3-4. Perfil de composición de NO_x basado en el promedio general de SPECIATE. (MM=Masa Molecular).

Abreviatura	Descripción	MM (g·mol ⁻¹)	Fracción SPECIATE
NO	Monóxido de nitrógeno	30,00	90,00%
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	46,00	9,20%
HONO	Ácido nitroso	47,00	0,80%

Los perfiles de composición de los NO_x y COV de SPECIATE se detallan en la Tabla 3-4 y Tabla 3-5. EDGAR ofrece emisiones exclusivas para el metano con lo que el perfil de los COV se ha excluido contaminante. Así, se ha normalizado la especiación genérica de COV de SPECIATE para excluir el metano y así obtener un perfil de especiación característico para los COVDM procedentes de EDGAR. En el caso de las

emisiones industriales y de tráfico de la CAV la familia de los COV sí incluye el metano, por lo que se ha utilizado el perfil de SPECIATE sin modificaciones.

Tabla 3-5. Perfil de composición de COV basado en el promedio general de SPECIATE y perfil de composición de COVDM recalculado a partir del perfil de SPECIATE. (MM=Masa Molecular).

<i>Abreviatura</i>	<i>Descripción</i>	<i>MM (g·mol⁻¹)</i>	<i>Fracción SPECIATE</i>	<i>Fracción recalculada</i>
ALDX	Propanal y aldehídos superiores	38,60	2,08%	2,18%
BENZENE	Benceno	78,11	2,80%	2,93%
CH4	Metano	16,04	7,32%	0,00%
ETH	Etileno	33,14	3,69%	3,87%
ETHA	Etano	30,07	1,38%	1,45%
ETOH	Etanol	45,59	1,38%	1,45%
ALD2	Acetaldehído	46,75	1,77%	1,85%
FORM	Formaldehído	29,89	1,56%	1,63%
IOLE	Olefinas internas	55,30	0,66%	0,70%
ISOP	Isopreno	68,12	0,40%	0,42%
MEOH	Metanol	31,97	1,39%	1,46%
NVOL	Especies no volátiles	15,91	0,39%	0,41%
OLE	Olefinas terminales	32,28	5,54%	5,80%
PARAF	Parafinas	16,86	42,39%	44,40%
TERP	Terpenos	134,36	0,68%	0,71%
TOL	Tolueno	97,67	6,20%	6,49%
UNR	Especies no reactivas	25,89	18,49%	19,37%
XYL	Xileno y otros aromáticos monoalquílicos	108,99	4,67%	4,89%
	Total		102,78%	100,00%

3.2.1.5. Distribución temporal

La distribución temporal de las emisiones se ha realizado empleando los coeficientes de distribución temporal utilizados habitualmente en el CTM LOTOS-EUROS (Denier van der Gon et al., 2011). Estos coeficientes son el resultado del cociente entre la emisión puntual para una escala temporal determinada y su promedio a esa escala temporal. Estos coeficientes multiplicados por la emisión promedio resultan en la emisión a calcular. A modo de ejemplo, la emisión promedio diaria multiplicada por el coeficiente diario resulta en la emisión para un determinado día (lunes, sábados o festivos, por ejemplo) y, de este mismo modo para el resto de las escalas temporales,

hasta alcanzar la emisión a escala horaria que es el dato que se requiere en este estudio.

Los perfiles temporales representados por estos coeficientes se muestran en la Figura 3-21. En este trabajo se han empleado los coeficientes diarios y horarios mostrados en las Tablas AIII-1 y AIII-2 del Anexo III. No ha sido necesaria la utilización del perfil de distribución anual, es decir, en función del mes, ya que se disponía de los archivos mensuales del inventario del 2010 de EDGAR. En ausencia de datos más cercanos a los años 2016 y 2018, se ha considerado que el año 2010 con su distribución mensual constituye una buena aproximación. En el caso de las emisiones, la incertidumbre asociada a este tipo de decisiones es habitual en los estudios en los que se emplean modelizaciones fotoquímicas y se debe a que los datos de emisiones se actualizan y publican con posterioridad al análisis de los episodios a estudiar.

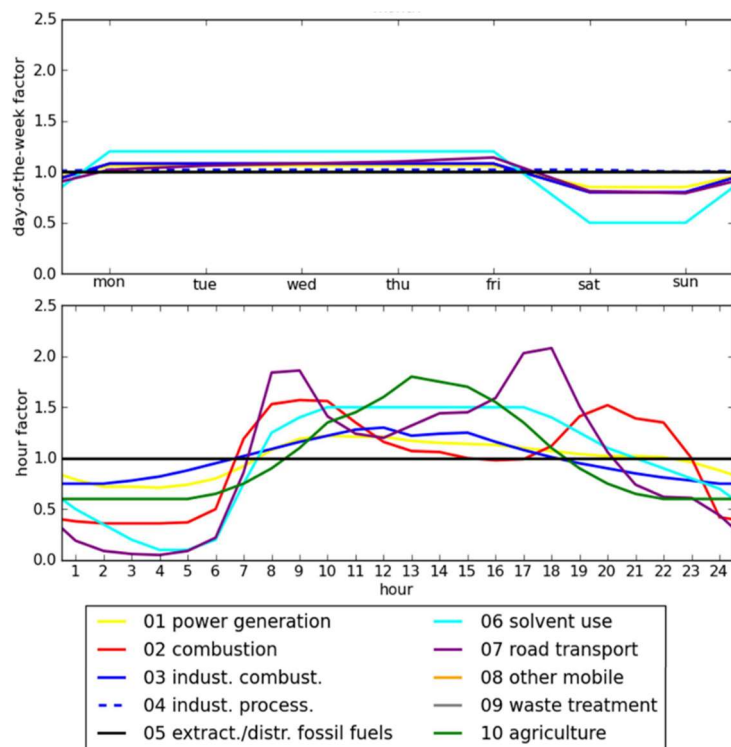


Figura 3-21. Perfiles temporales aplicados a emisiones antropogénicas por SNAP: la figura superior muestra la distribución semanal (coeficientes diarios) y la figura superior la distribución diaria (coeficientes horarios) de las emisiones.

Se han simplificado los coeficientes diarios, en días laborables (sin considerar los días de la semana) y días de fin de semana o festivos. Con ello se ha simplificado el procesado y se ha reducido la cantidad de datos a ser almacenados siendo una buena aproximación a la realidad. La mayoría de los perfiles diarios no presentan diferencias significativas entre los días laborables, a excepción del SNAP 07, cuyos coeficientes han sido promediados, véase Tabla A-3. El perfil horario que se ha empleado es el

mismo independientemente del tipo de día, ya sea laborable o fin de semana o festivo. Se muestra en la Tabla A-4 para cada sector.

Puesto que el inventario regional muestra una agrupación de SNAP del 01 al 05, los coeficientes entre estos cinco sectores han sido promediados para la distribución temporal de estas emisiones en este dominio.

3.2.1.6. Distribución espacial

La desagregación espacial, temporal y la especiación de contaminantes se ha realizado con el modelo *Sparse Matrix Operator Kernel Emission* (SMOKE), disponible en: <https://cmasceniter.org/smoke/>. Este modelo dispone de un módulo específicamente adaptado para las emisiones de EDGAR. SMOKE permite calcular las emisiones horarias adaptada a la resolución espacial del modelo CAMx introduciendo los distintos perfiles temporales con sus respectivos coeficientes y la especiación de los contaminantes NO_x y COVDM.

Para la desagregación espacial, temporal y la especiación de contaminantes del inventario de la CAV se han empleado herramientas GIS y scripts de Python. Al resultado de estos cálculos se les ha sumado las emisiones de los SNAP 06, 08, 09 y 10 que han sido calculados a partir de EDGAR con SMOKE. Tras esta suma se han logrado unas emisiones más actuales y de mayor resolución espacial para el dominio de la CAV (d04).

3.2.2. Resultados de emisiones mejoradas

Las emisiones calculadas han resultado ser muy similares para ambos episodios. Por ello, a modo de ejemplo sólo se muestran las emisiones de un día laborable de agosto de 2018 para las cuatro mallas de cálculo (d01 a d04). En este apartado se han representado los mapas de emisión de NO y PARAF, como principales contaminantes representativos de las familias de NO_x y COVDM respectivamente. Para la malla d04 se han representado las comparaciones entre las emisiones de EDGAR y las mejoradas con el inventario regional.

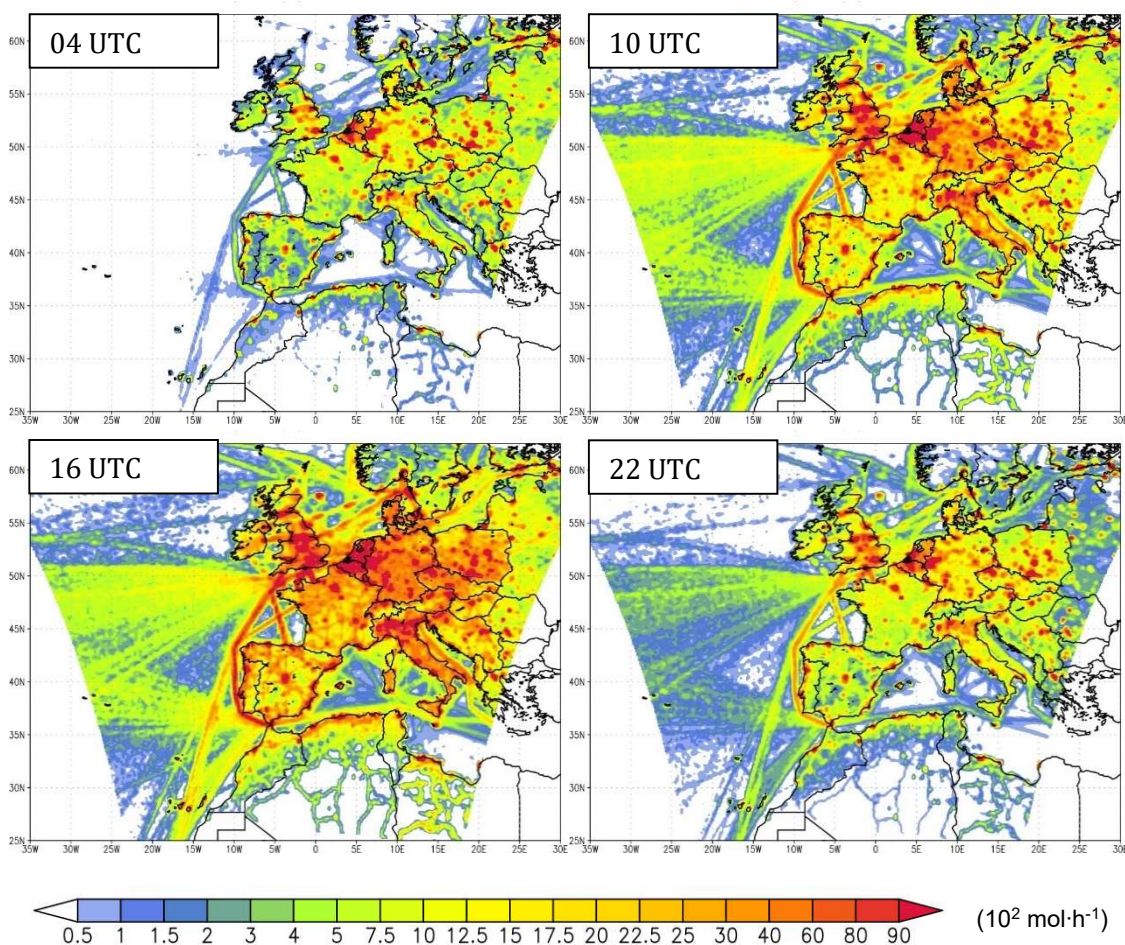


Figura 3-22. Emisiones horarias de NO para un día laborable de agosto de 2018 a las 04, 10, 16 y 22 UTC para el dominio principal (d01).

En la Figura 3-22 se muestran las emisiones de NO para la malla d01. Es evidente la aportación de las rutas de transporte marítimo y terrestre en las emisiones de este compuesto, siendo máximas durante las horas diurnas del día (10 y 16 UTC). Adicionalmente, destacan las emisiones de NO en las grandes ciudades de Europa, principalmente originadas por el tráfico urbano, y en zonas con elevado nivel de industrialización como el Norte de Italia, Sur de Reino Unido, Canal de la Mancha, Bélgica, Países Bajos y también la costa norte de África.

La distribución espacial de las emisiones de PARAF mostradas en la Figura 3-23 tiene un patrón similar al de las emisiones de NO. No obstante, existe una mayor emisión en las zonas industriales y en las rutas de transporte marítimo. No ocurre lo mismo con las vías de transporte terrestre, que son menos relevantes en la emisión de este tipo de compuestos.

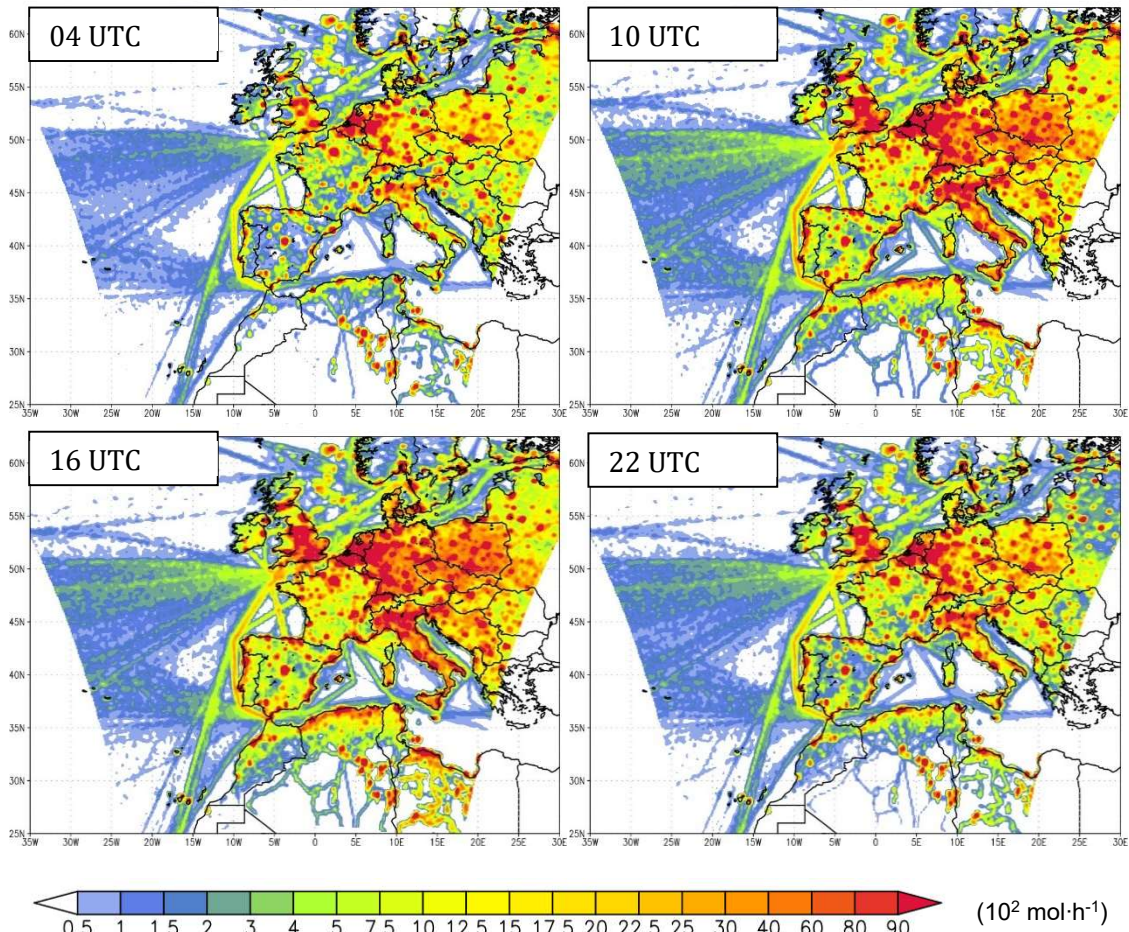


Figura 3-23. Igual que la Figura 3-21 para el compuesto PARAF.

En el caso de las emisiones de CO (Figura 3-24), se observa una distribución espacial más homogénea dentro del continente y más concentrada en los países del Norte de Europa, no siendo tan relevante este tipo de emisión en las rutas marítimas. También se observan emisiones elevadas en las zonas industrializadas anteriormente mencionadas. Las emisiones de CO presentan una menor variabilidad diurna que las emisiones de NO y PAR. Esto se debe principalmente a su origen en la actividad industrial, no dependiendo tanto de la variabilidad horaria del transporte terrestre.

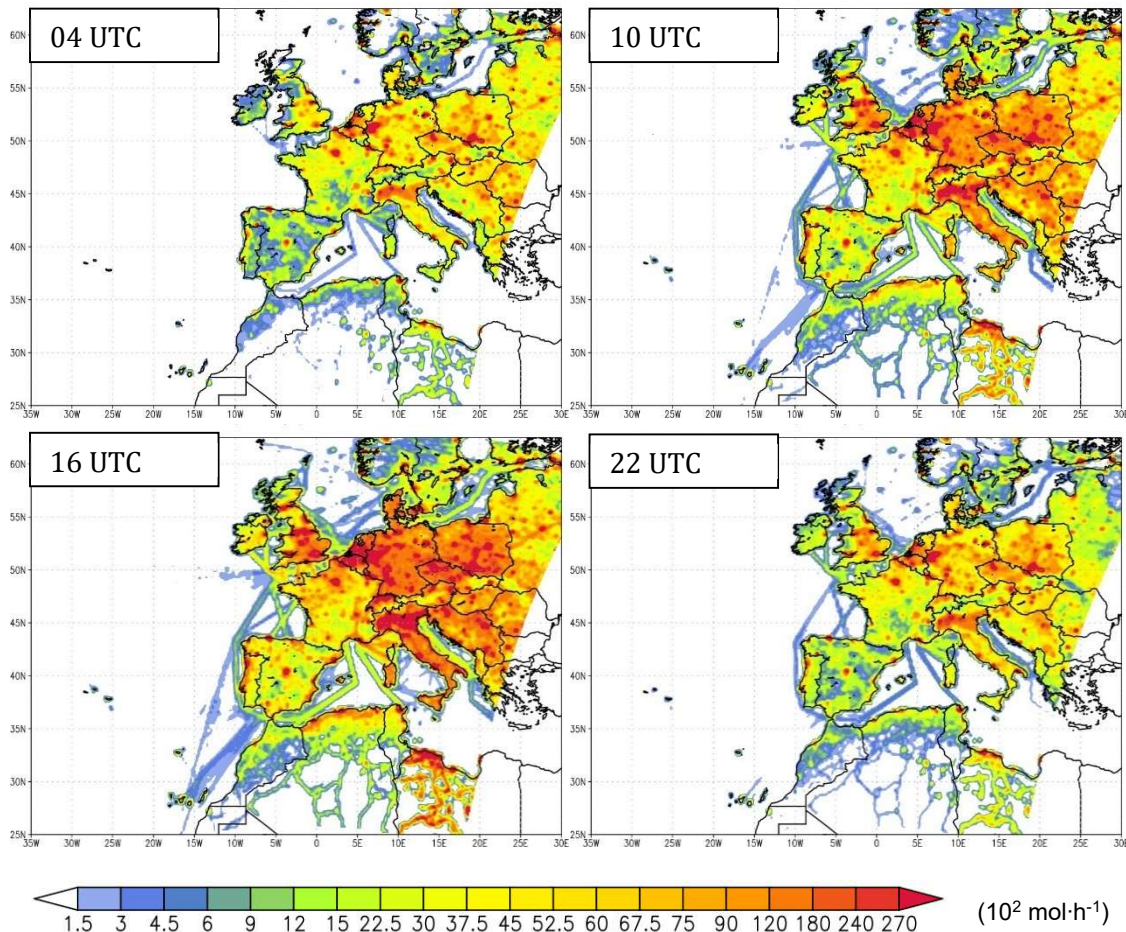


Figura 3-24. Igual que la Figura 3-21 para el compuesto CO.

La emisión de CH_4 no presenta variabilidad a lo largo del día por lo que se representa la emisión a una única hora, concretamente a las 16 horas (Figura 3-25). Esta constancia se debe a que su principal fuente de emisión es de origen industrial, en actividades que no realizan paradas a lo largo del día. La mayor parte de estas emisiones se registra en grandes complejos industriales cuya ubicación se sitúa en las proximidades de las grandes ciudades.

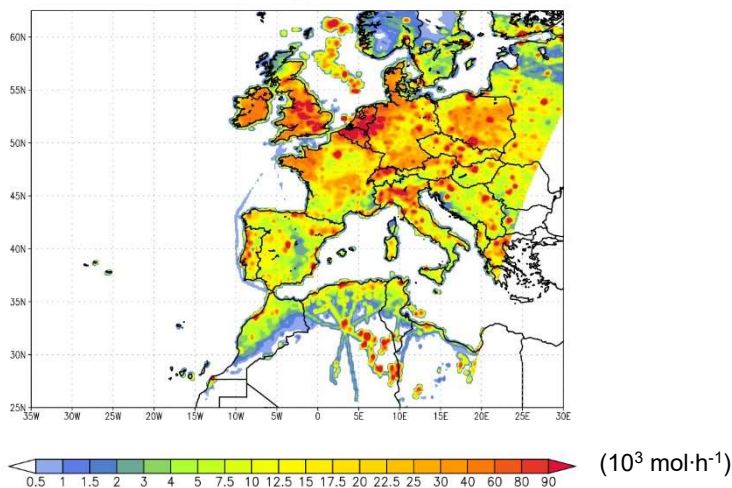


Figura 3-25. Emisiones horarias de CH₄ para un día laborable a las 16 UTC para el dominio principal (d01).

A escala peninsular (malla d02) las emisiones siguen el patrón mostrado por las emisiones a escala europea (d01). En la Figura 3-26 y Figura 3-27 se muestran las emisiones de NO y PARAF respectivamente.

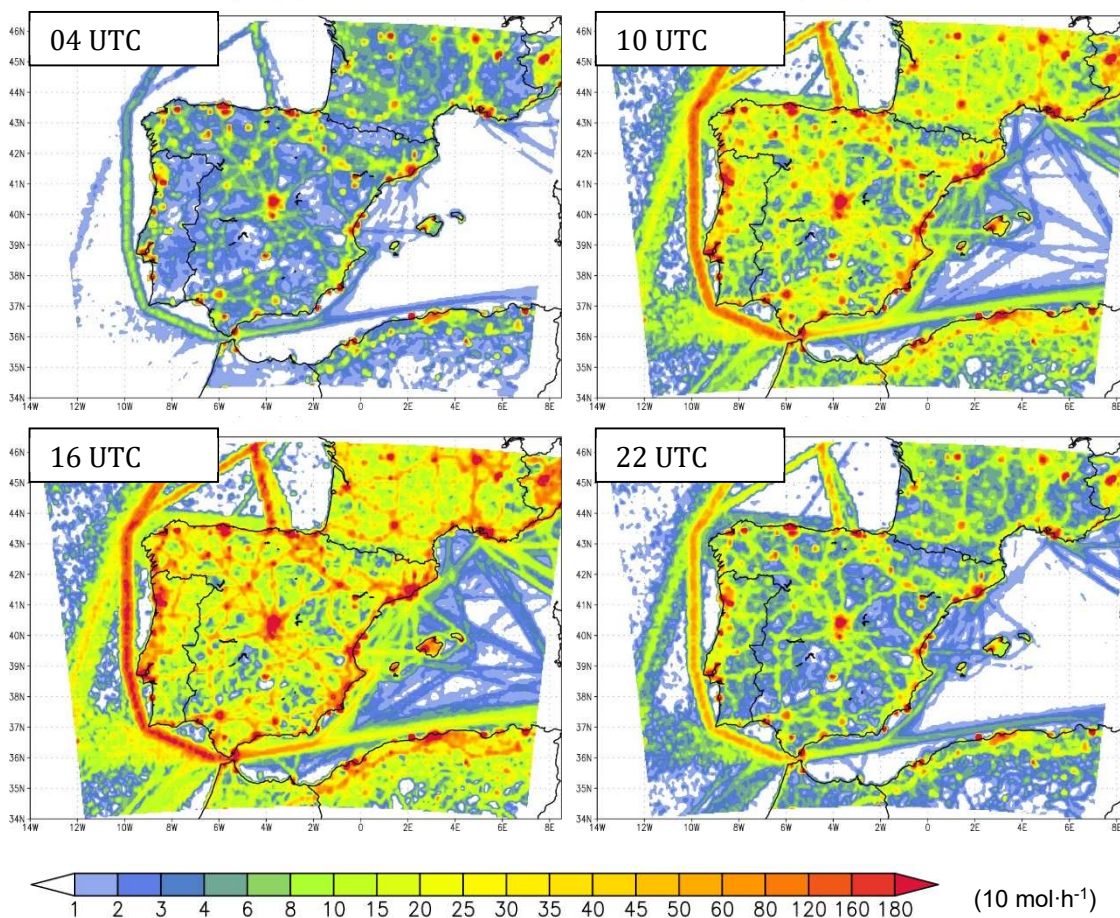


Figura 3-26. Emisiones horarias de NO para un día laborable en las horas indicadas para el dominio d02.

Las emisiones de NO (Figura 3-26) ponen de relevancia la importante aportación del transporte a la emisión de este precursor de ozono. En las emisiones derivadas del transporte marítimo destacan las rutas comerciales internacionales que atraviesan el Mar Mediterráneo y el Océano Atlántico, que pasan por el estrecho de Gibraltar, dando lugar a emisiones elevadas en la costa de Portugal. También son destacables las rutas interinsulares y rutas de conexión de la península con las Islas Baleares que presentan elevados niveles de emisión. En lo relativo al transporte terrestre, se observa como las ciudades son un gran foco de emisión de NO seguido de las rutas por carretera. En las ciudades, las emisiones de NO son especialmente elevadas entre las 08:00 y 09:00 de la mañana y 17:00 y 18:00 de la tarde de acuerdo con los perfiles mostrados en la Figura 3-21.

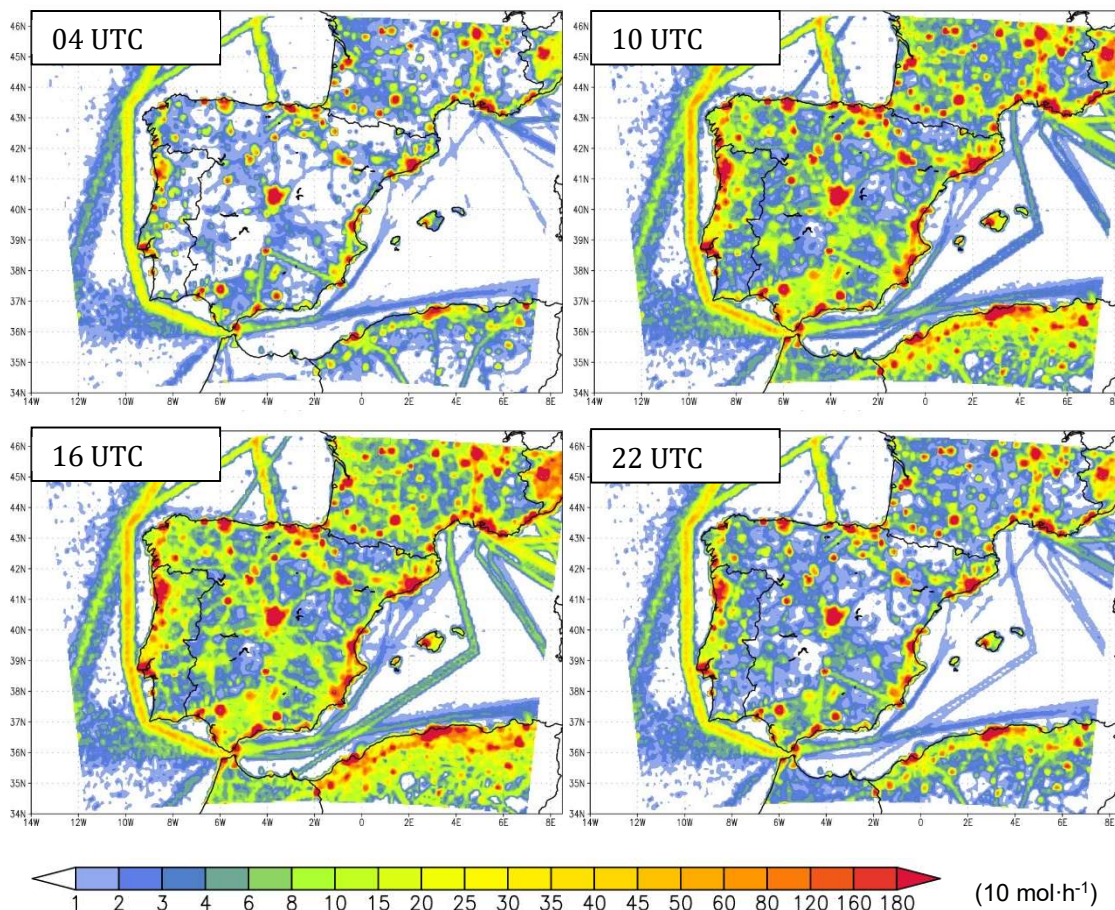


Figura 3-27. Igual que la Figura 3-26 para el compuesto PARAF.

Las emisiones de PARAF (Figura 3-27) muestran una distribución muy similar a las emisiones de NO. Al igual que ocurre para la malla d01 (Figura 3-23) la emisión en las rutas de transporte es menor mientras que la emisión en las ciudades y zonas industriales es mayor.

Las emisiones de CO y CH₄ a escala peninsular se recogen en el Anexo III (Figura A-13 y Figura A-14). Las emisiones de CO permanecen prácticamente invariables a lo largo del día y se hacen extensibles las mismas observaciones realizadas para la malla principal (d01). Las emisiones de CH₄ destacan por estar localizadas sobre aquellos focos puntuales donde se ubican los complejos industriales que las emiten.

Para la malla d04 se han calculado dos bases de datos de emisión, por un lado, la calculada con EDGAR a través de SMOKE, y, por otro lado, la mejorada a partir del inventario regional.

En la Figura 3-28 y Figura 3-30 se muestran las emisiones obtenidas con EDGAR para NO y PARAF respectivamente. La malla d04 tiene una resolución de 1 km x 1 km mientras que las emisiones de EDGAR tienen una resolución de aproximadamente 9 km x 9 km para estas latitudes. Por ello, las emisiones de EDGAR se han distribuido geográficamente de manera homogénea, asignando una misma emisión para áreas amplias, lo que deriva en una gran incertidumbre. Las emisiones de CO y CH₄ a partir de EDGAR se muestran en las Figuras del Anexo III.

Por el contrario, las emisiones mejoradas con el inventario regional (Figura 3-29 y Figura 3-31) presentan una mayor definición en la asignación geográfica de dichas emisiones. En cuanto a las emisiones de NO (Figura 3-29) se observa cómo los sectores del tráfico rodado y tráfico marítimos son los que contribuyen mayoritariamente a la emisión de este tipo de contaminante en esta malla. Las principales emisiones se producen en los grandes núcleos urbanos: Bilbao, San Sebastián, Vitoria-Gasteiz, Logroño, Pamplona y Bayona, junto con las principales vías de transporte terrestre, esto es, autopistas, autovías y carreteras nacionales. En las emisiones de PARAF se observa cuantitativamente la prevalencia de las emisiones contempladas por EDGAR sobre las emisiones calculadas a partir del inventario regional. El sector que hace que predominen estas últimas es el SNAP 08 que se corresponde al uso de disolventes. Este sector es uno de los sectores con mayor contribución de COVDM en Europa y en el que se registra una alta incertidumbre de estimación. Este hecho se debe a que estas emisiones se originan en actividades no registradas o catalogadas, por lo que su estimación resulta difícil (Huang et al., 2017).

Las emisiones de CO se muestran en la Figura A-15 del Anexo III y muestran un patrón muy similar a las emisiones de NO, a excepción de las rutas marítimas, que no presentan emisiones de este tipo. Este hecho demuestra la importancia de las

emisiones de CO procedentes del tráfico rodado para este dominio (d04). A estas emisiones se le añaden además focos industriales significativos en las zonas del Gran Bilbao y San Sebastián. Las emisiones de CH₄ también se muestran en el Anexo III en la Figura A-16 donde se observa cómo se emiten principalmente desde focos industriales.

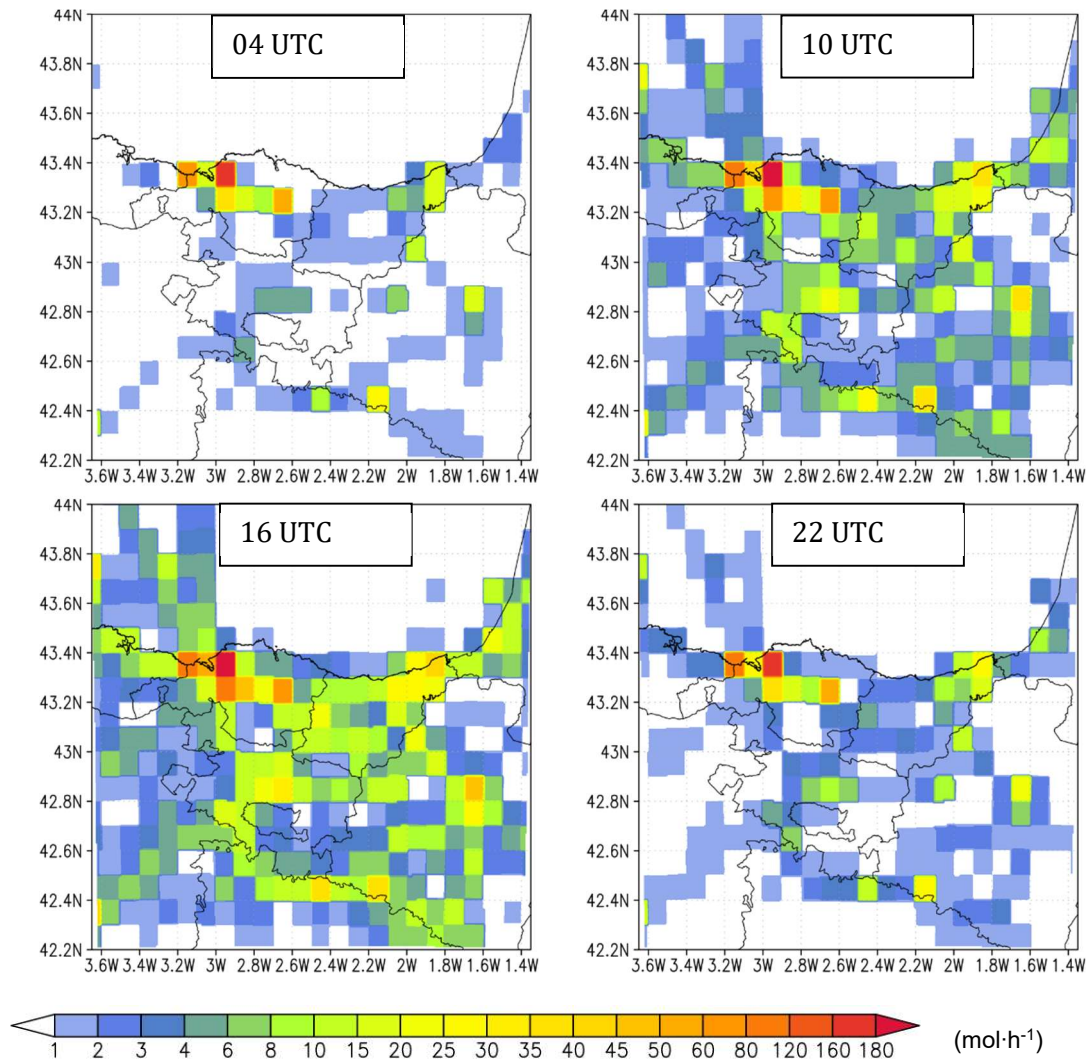


Figura 3-28. Emisiones horarias de NO para un día laborable a las 04, 10, 16 y 22 UTC para el dominio d04 a partir de EDGAR.

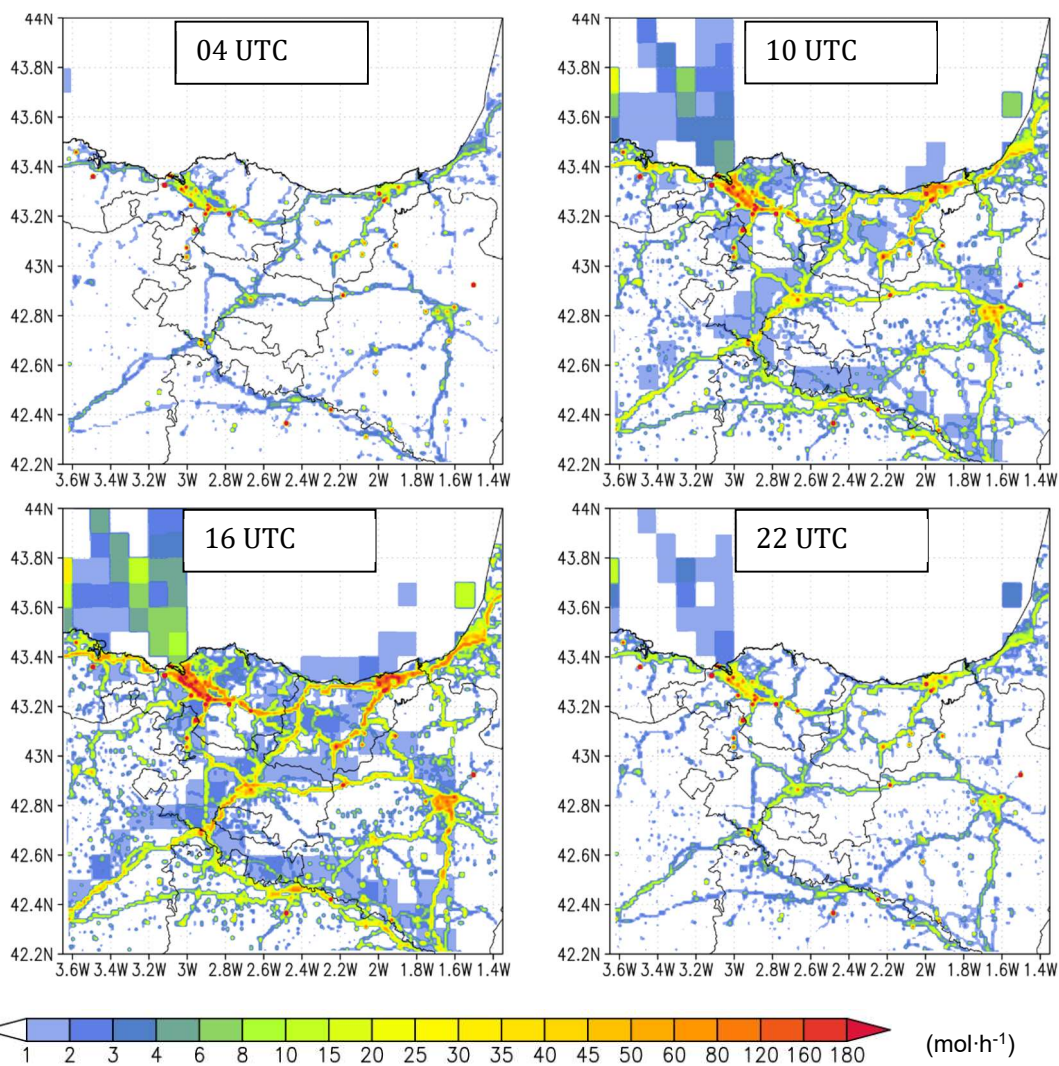


Figura 3-29. Emisiones antropogénicas horarias de NO mejoradas con el inventario regional para la malla d04.

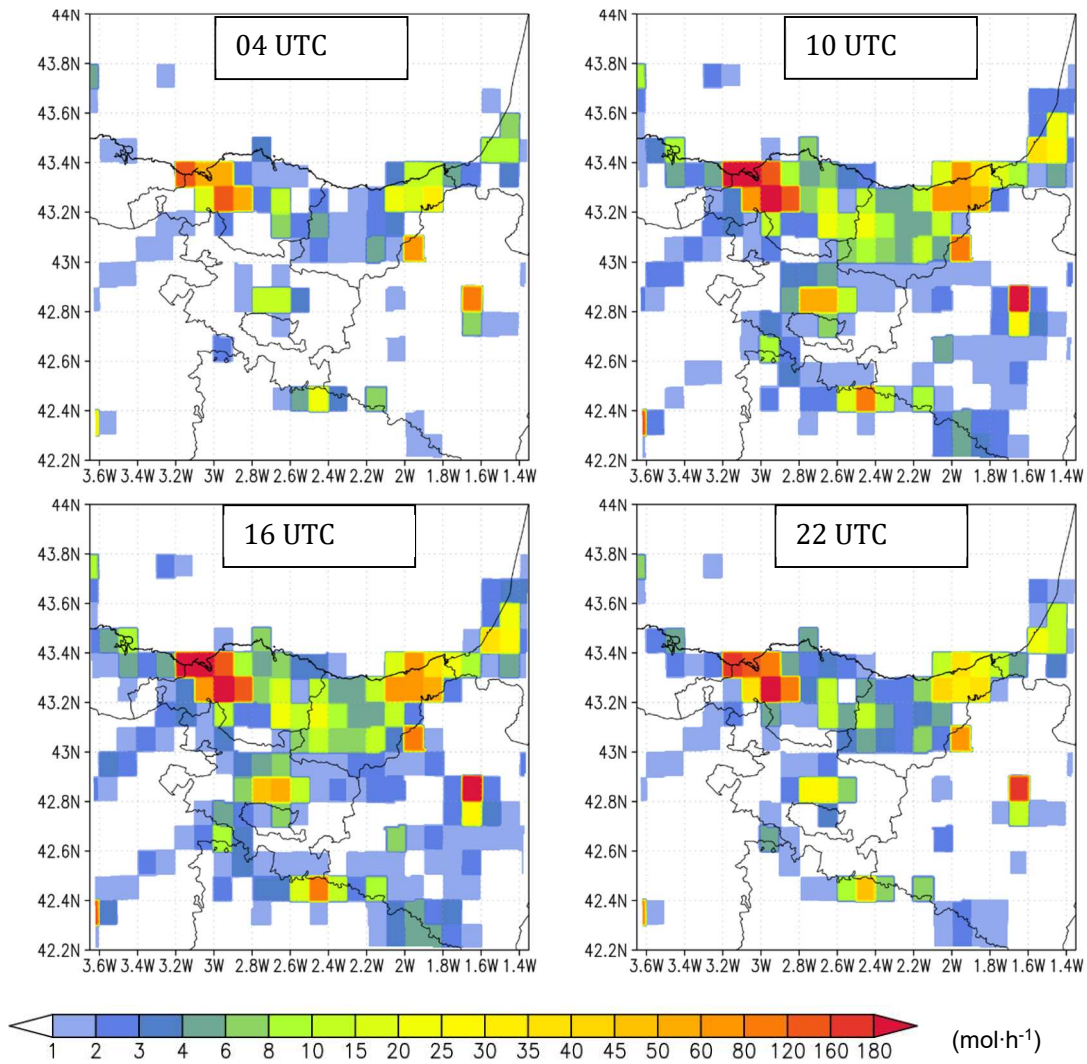


Figura 3-30. Emisiones horarias de PARAF para un día laborable a las 04, 10, 16 y 22 UTC para el dominio d04 a partir de EDGAR.

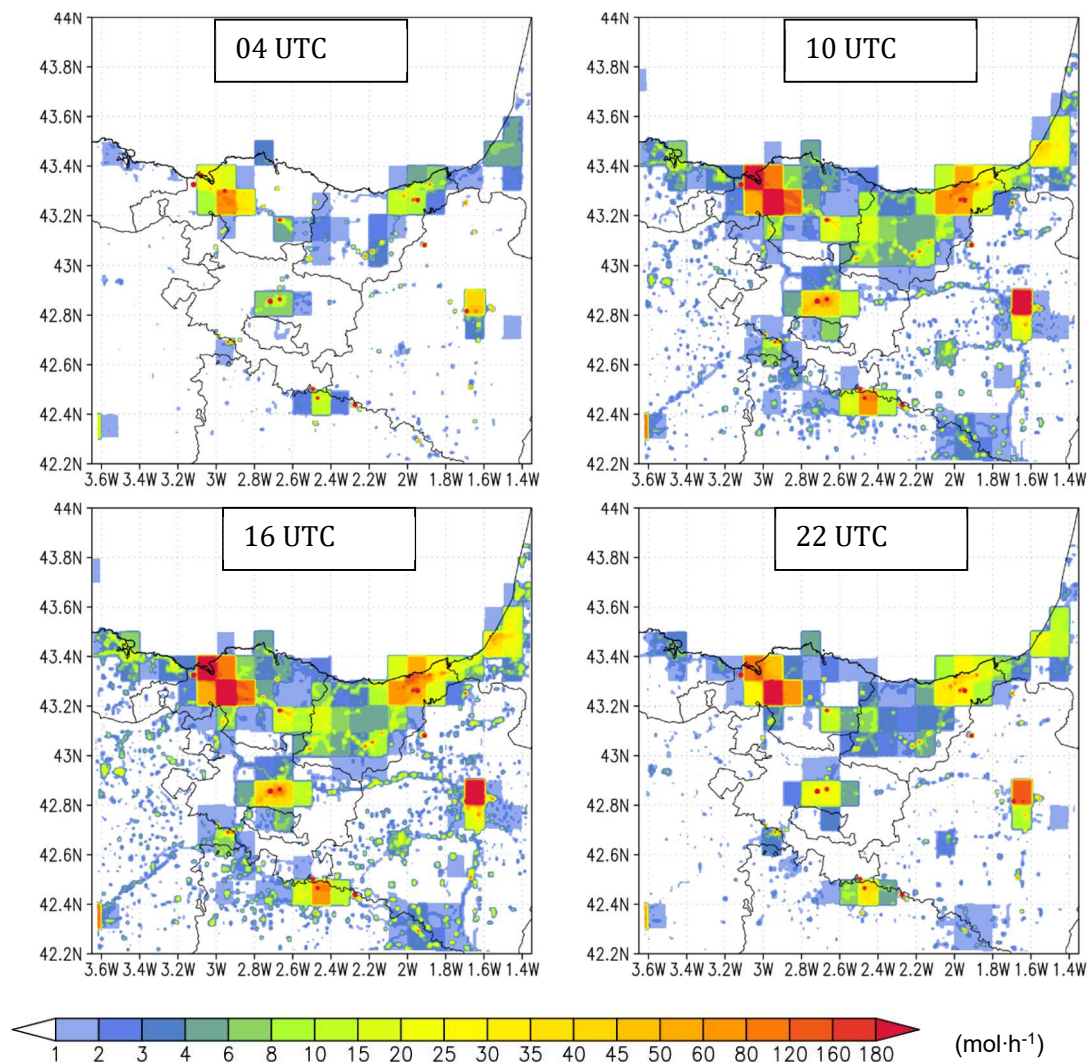


Figura 3-31. Emisiones antropogénicas horarias de PARAF mejoradas con el inventario regional para la malla d04.

Gracias a la adaptación del inventario de ámbito regional se han obtenido datos de emisiones mejoradas, específicas para la zona de estudio y de mayor resolución, que han sido empleados para la malla d04 en las simulaciones fotoquímicas de este trabajo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Discusión de los resultados de modelización y comparación con datos experimentales

Resumen

En este capítulo se muestran los resultados de la modelización meteorológica con WRF y modelización fotoquímica con CAMx siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2 y empleando las emisiones modelizadas en el Capítulo 3 para los dos episodios seleccionados. La evaluación de resultados se ha realizado de manera cualitativa, representando gráficamente las zonas de estudio de la PI y de la CAV, y de manera cuantitativa mediante el cálculo de índices estadísticos para ubicaciones en las que se dispone de datos experimentales a través de los pares valor observado-simulado. Para el caso de estudio de la CAV se describen los resultados obtenidos a través de la herramienta IPR del CAMx que permite cuantificar los principales procesos de transporte o procesos químicos responsables de estos episodios de ozono.

De manera adicional, se ha analizado la sensibilidad de las modelizaciones fotoquímicas para ambos episodios introduciendo bases de datos de emisión mejoradas. Para el caso de la PI se ha evaluado la mejora de las estimaciones de ozono introducidas por la utilización de la nueva base de datos de emisión de origen biogénico; y para el caso de la CAV, la mejora de la nueva base de datos de emisiones antropogénicas regionales.

4.1. Episodio I: Episodio de contaminación por ozono troposférico del 14 al 20 de julio de 2016

El episodio sucedido entre el 14 y 20 de julio de 2016 registró superaciones del VL de la Directiva Europea en más de dos ocasiones o días en el Oeste peninsular, concretamente: en la Costa Atlántica de Portugal, Extremadura, Madrid, Cuenca del Duero y Cornisa Cantábrica. En las estaciones de observación de ozono en superficie son numerosas las ocasiones en las que se alcanzaron valores máximos horarios cercanos a los $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y en todos ellos se superó el valor recomendado por la OMS.

La formación de este episodio tuvo lugar bajo condiciones anticiclónicas sobre la PI, en particular bajo la influencia de un núcleo de altas presiones sobre las Islas Británicas que fue debilitándose con el transcurso de los días. Esta situación sinóptica coincide con los episodios típicamente estudiados para la CAV (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro et al., 2001; de Blas et al., 2019) para las zonas rurales de Portugal (Monteiro et al., 2012) y para la cuenca aérea de Madrid (Escudero et al., 2019; Querol et al., 2018).

4.1.1. Península Ibérica

Modelización meteorológica

Este episodio se caracterizó por mostrar un patrón característico de la época estival. Su evolución sinóptica se muestra en la Figura 4-1. Se inició con condiciones anticiclónicas sobre la PI, derivado de un núcleo de alta presión situado sobre las Islas Británicas, que se desplazó de Oeste a Este, durante los días 14-17 de julio, y que se debilitó partir del día 18 para finalmente dar paso el día 19 a un sistema de bajas presiones centrado en el NO de las Islas Británicas.

Esta evolución sinóptica dio lugar en su inicio vientos de componente N-NE en altura (a más de 1500 m s.n.m.) sobre la PI, girando a componente S-SO con el acercamiento del frente a partir del día 17 de julio. Posteriormente la entrada del frente forzó un cambio en la dirección del viento a componente NO en toda la mitad occidental de la PI. Bajo esta secuencia sinóptica se han documentado diversos episodios de contaminación por ozono en la Cornisa Cantábrica (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro et al., 2011; de Blas et al., 2019), en la cuenca aérea de Madrid (Escudero et al., 2019;

Querol et al., 2018) y en la costa atlántica de Portugal (Monteiro et al., 2012; Borrego et al., 2016).

La modelización meteorológica realizada con el modelo WRF se ha comparado con datos del reanálisis horario del modelo ERA-5. El campo de vientos y las temperaturas superficiales simulados por WRF (paneles derechos en las Figura 4-2 y Figura 4-3) muestran grandes similitudes con las mostradas por ERA-5 (paneles izquierdos). Tanto los resultados de reanálisis como los de la modelización meteorológica muestran un ascenso progresivo de las temperaturas superficiales en toda la PI, que comienza con temperaturas elevadas en el Suroeste peninsular (días 15, 16 y 17) y posteriormente en toda la costa atlántica, Meseta Norte, Cornisa Cantábrica y Valle del Ebro (días 18 y 19). Durante el día 19 de julio, con la entrada del frente, las temperaturas descendieron en la Costa Atlántica. Este cambio se ha reproducido adecuadamente tanto en ERA-5 como en WRF, sin embargo, WRF simula la entrada del paso frontal con un retardo aproximado de 6 horas, lo que conlleva a una reproducción de temperaturas más elevadas que las realmente registradas durante el día 19 de julio, principalmente en la vertiente este de la Cornisa Cantábrica.

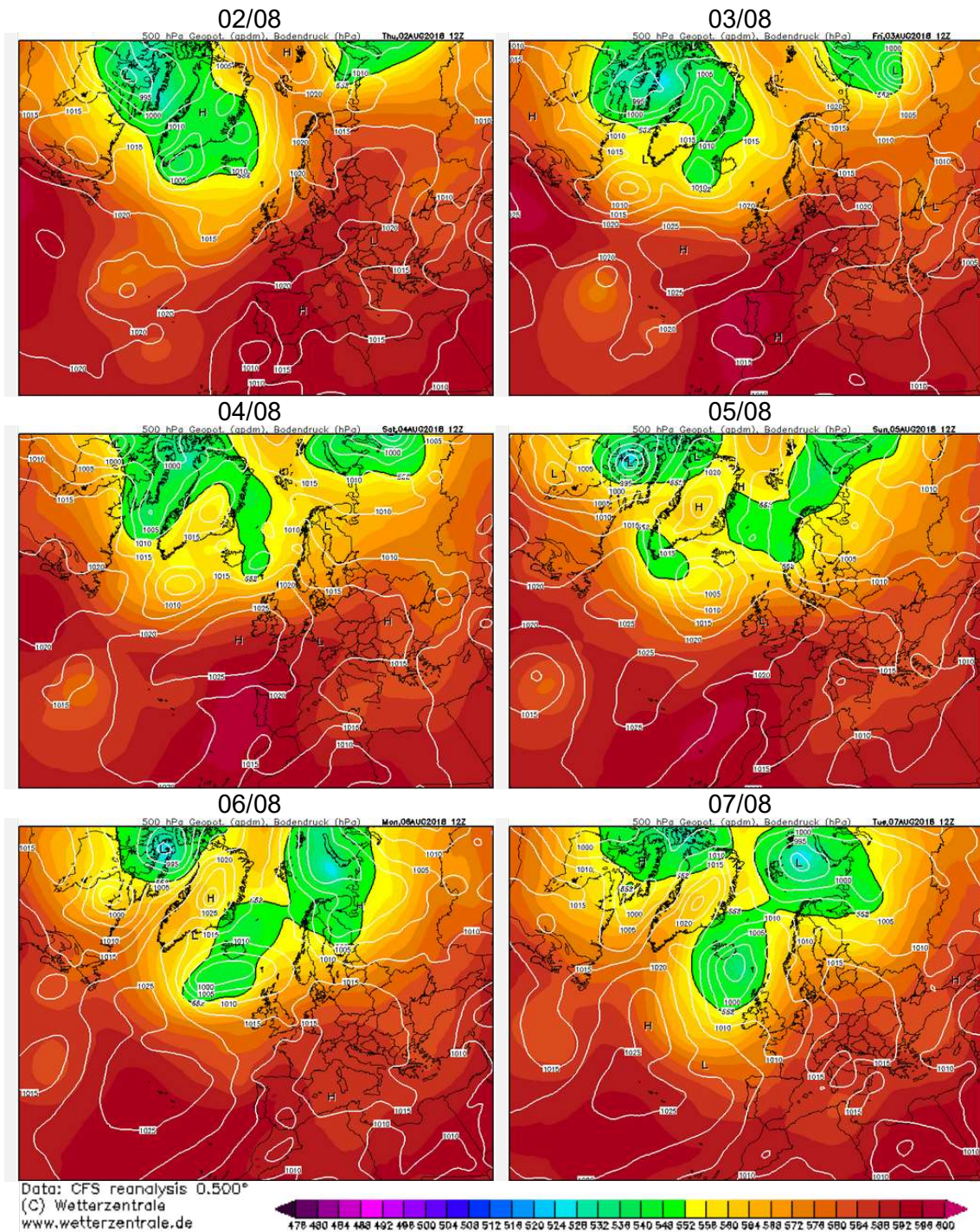


Figura 4-1. Mapas sinópticos del periodo comprendido entre el 14 y 19 de julio de 2016 a las 12:00 UTC. Las líneas blancas indican la presión y la escala de colores representa la altura geopotencial a 500 hPa. Fuente: <http://www.wetterzentrale.de/>

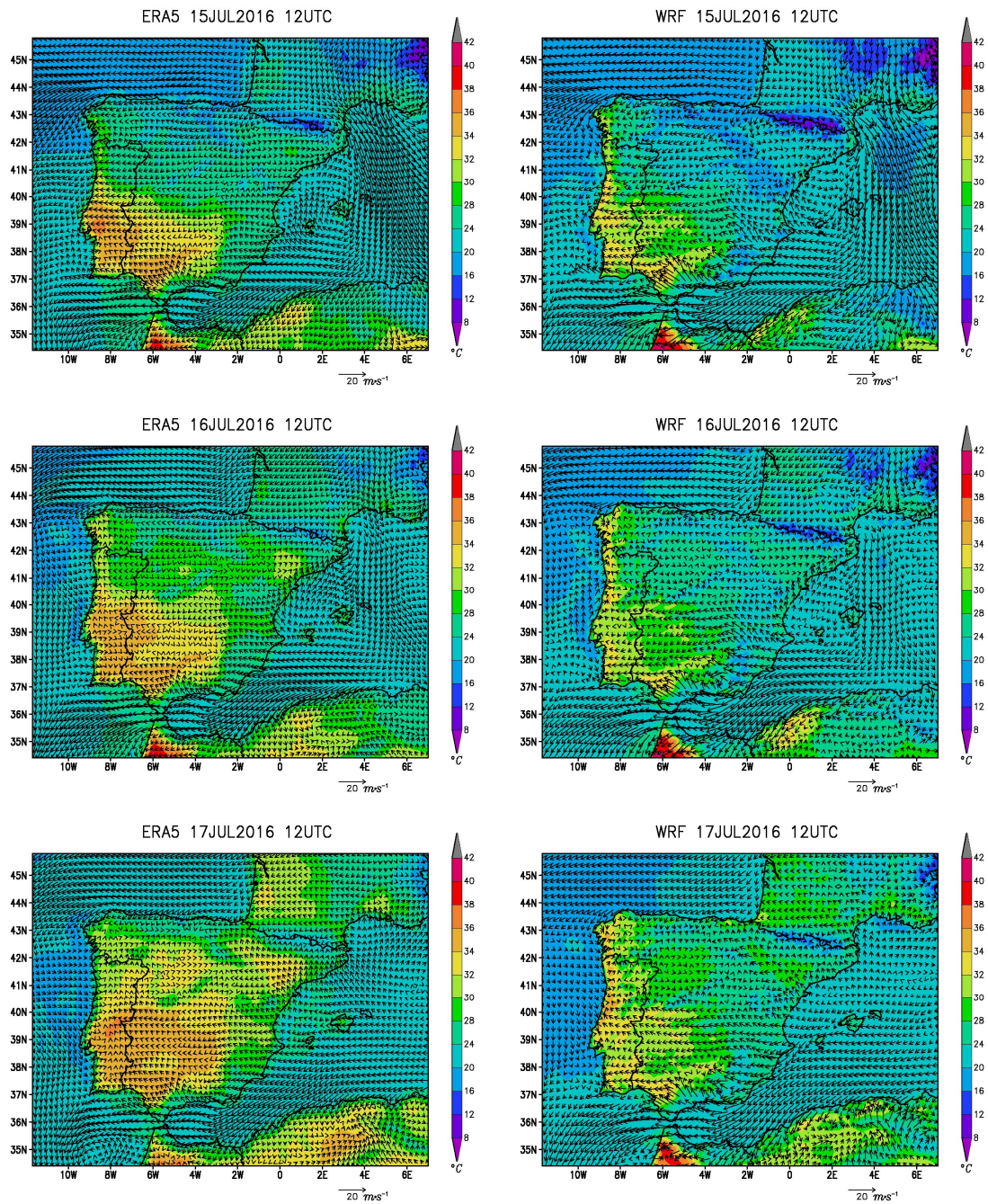


Figura 4-2. Campos de viento y temperatura en superficie de reanálisis ERA-5 (paneles izquierdos) y modelización WRF en la malla d02 (paneles derechos para los días 15-17 de julio de 2016).

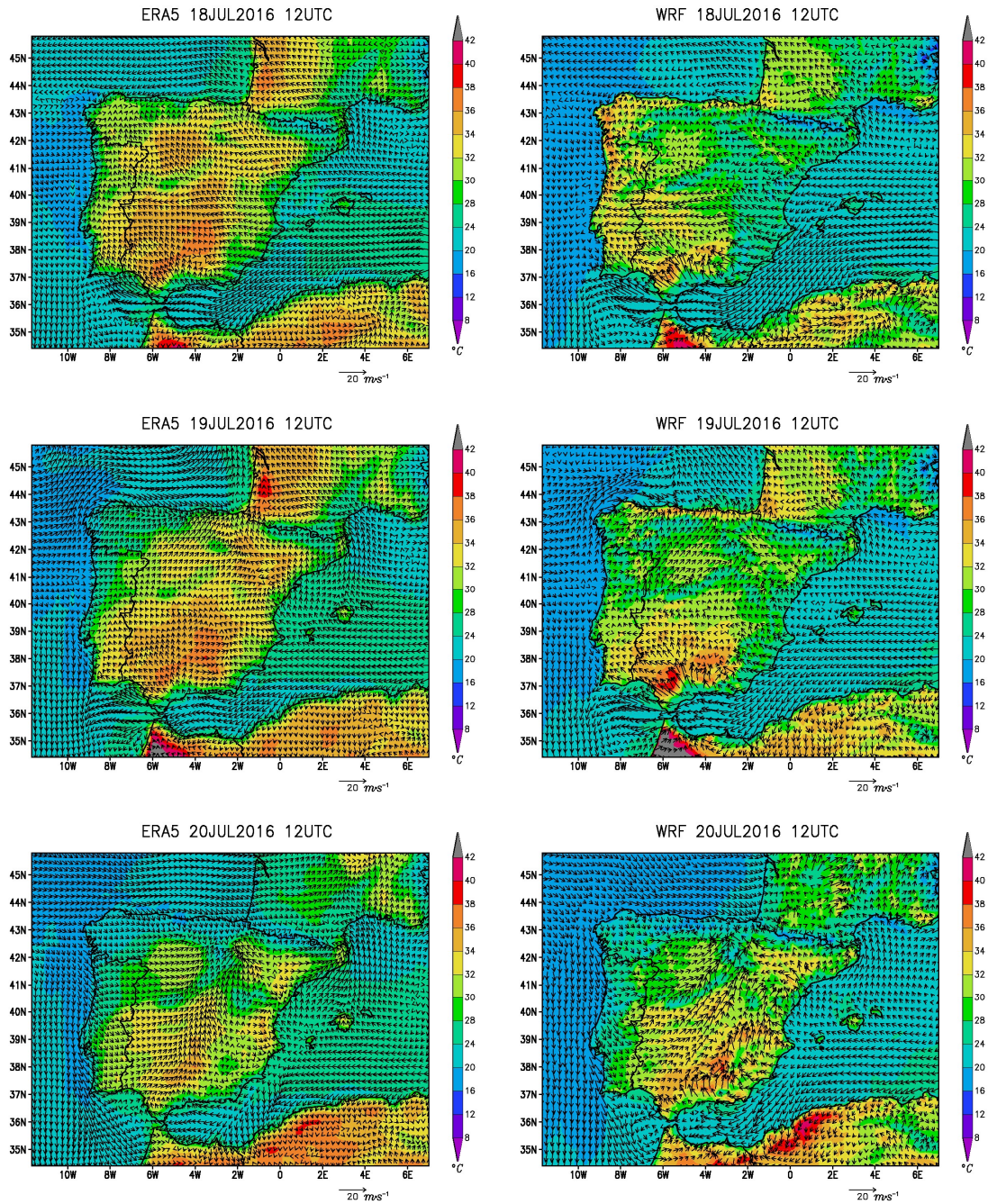


Figura 4-3. Igual que la Figura 4-2 para los días 18-20 de julio de 2016.

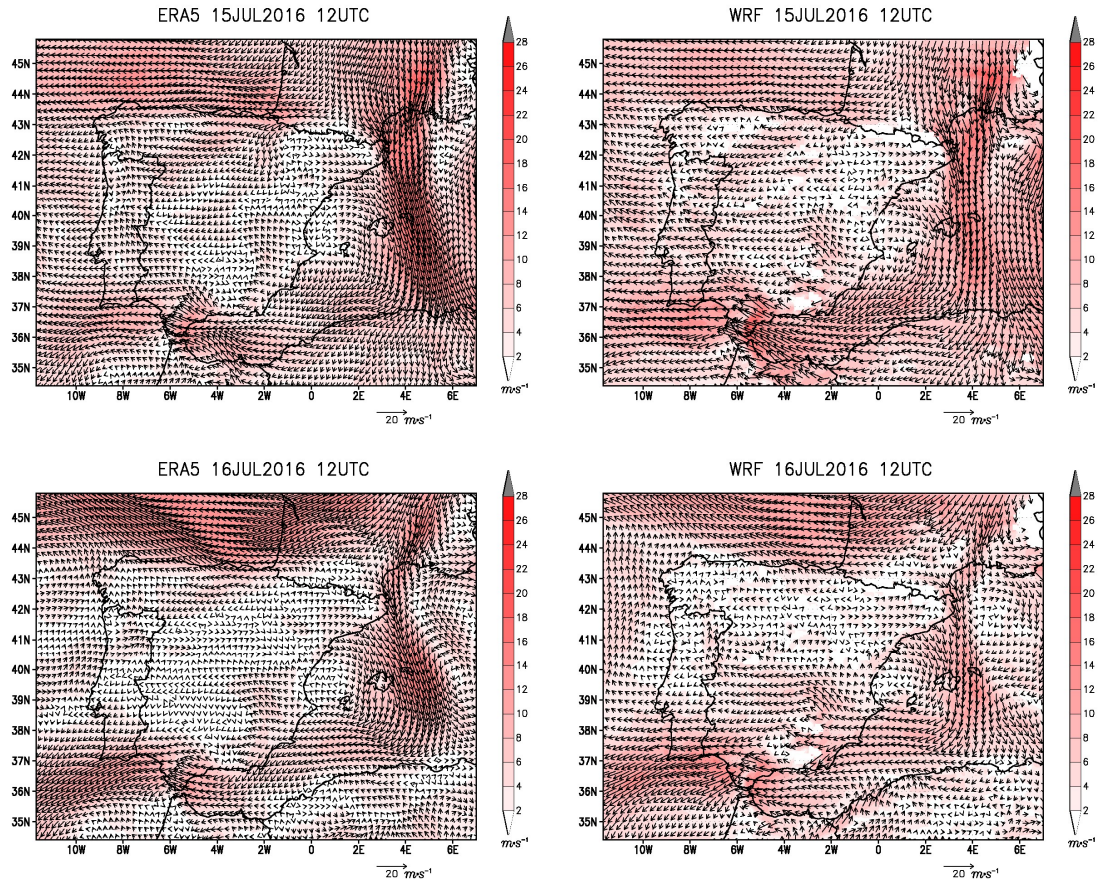


Figura 4-4. Campos de viento de ERA-5 a 850 hPa (paneles izquierdos) y simulados en WRF a 1500 m s.n.m. (paneles derechos) para los días 15 y 16 de julio de 2016.

En altura, a 1500 m s.n.m., durante los días 15 y 16 de julio los vientos simulados fueron de componente E sobre la Cornisa Cantábrica y Sur Peninsular, y de componente N sobre el Mar Mediterráneo (Figura 4-4). Sin embargo, durante el día 17 de julio el viento a esta altura fue de baja intensidad y de componente variable debido al desplazamiento del núcleo de alta presión desde el Canal de la Mancha hacia el Golfo de León (Figura 4-5). Los días 18 y 19 el viento se intensificó girando a SO en la mitad occidental de la PI. La representación de vientos de WRF a esta altura no presenta datos en las zonas donde la elevación de la topografía es superior a los 1500 m s.n.m. En ambos casos, la dirección e intensidad de los campos de vientos de los resultados del reanálisis y la simulación son muy similares.

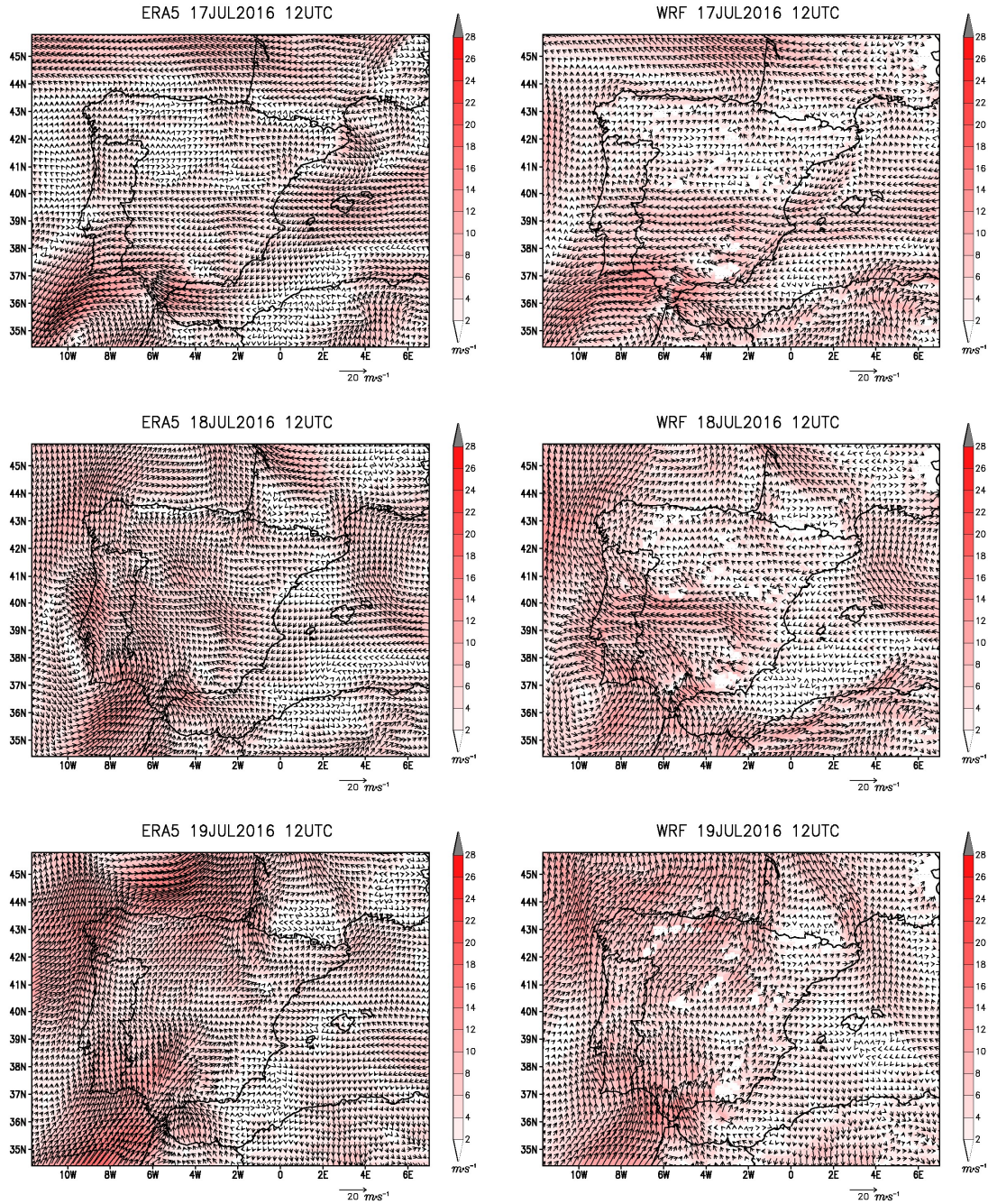


Figura 4-5. Igual que la Figura 4-4 para los días 17, 18 y 19 de julio de 2016.

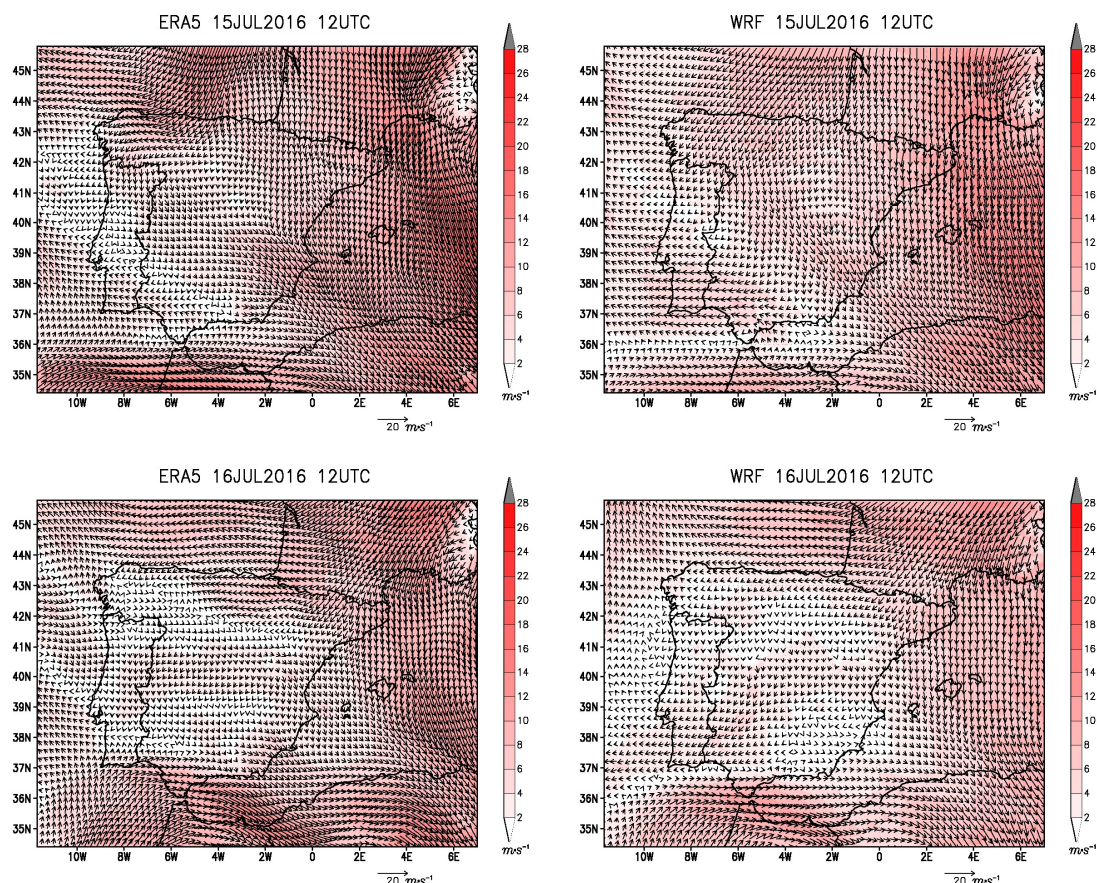


Figura 4-6. Campos de viento de ERA-5 a 700 hPa (paneles derechos) y simulados en WRF a 3000 m s.n.m.) para los días 15 y 16 de julio de 2016.

A mayor altura, concretamente a 3000 m s.n.m., durante el día 15 de julio predominaron los vientos del NE sobre el Norte peninsular y vientos del N sobre el Mar Mediterráneo. Durante el día 16 los vientos fueron menos intensos que el día previo, destacando los vientos de componente E sobre la Cornisa Cantábrica y Golfo de Bizkaia, y de componente N sobre el Mar Mediterráneo. Tras un día con vientos de componente variable sobre la PI (17 de julio), los días 18 y 19 de julio, el viento giró a componente S-SO. Este giro queda evidenciado tanto en los resultados del reanálisis como en los resultados de la modelización con WRF. Estos resultados se muestran en la Figura 4-6 y Figura 4-7.

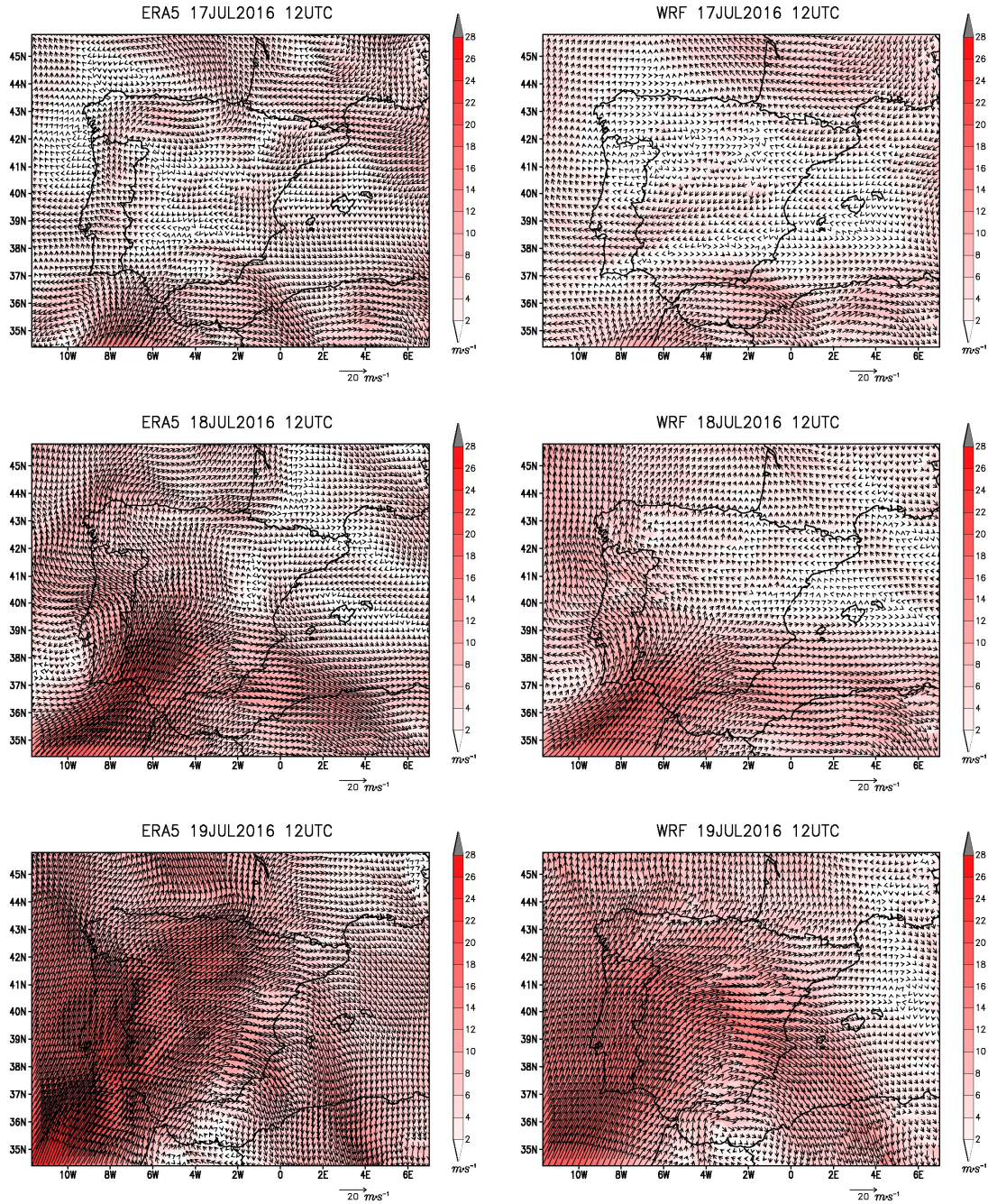


Figura 4-7. Igual que la Figura 4-4 para los días 17,18 y 19 de julio de 2016.

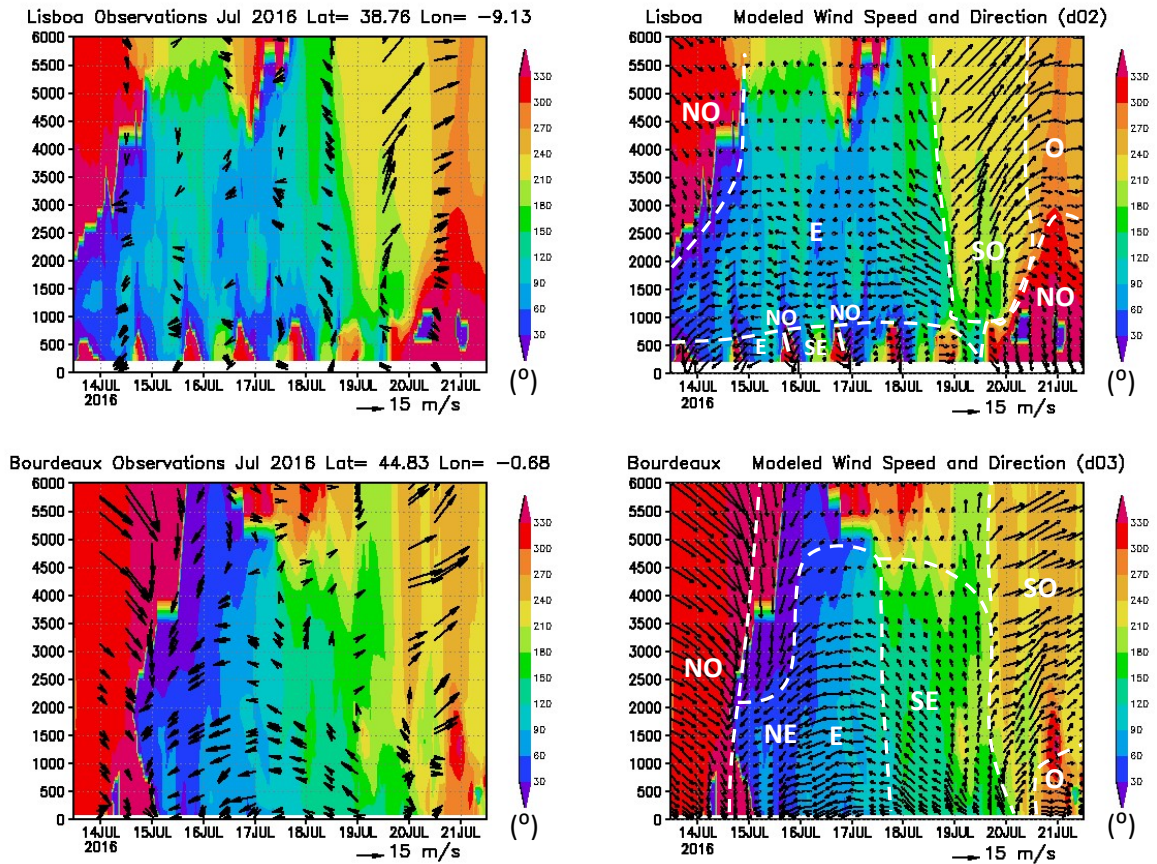


Figura 4-8. Vectores de viento registrados en radiosondeos (izquierda) y simulaciones WRF (derecha) para el periodo 14-21 de julio de 2016. La gama de colores representa en todos los gráficos la simulación de la dirección del viento y el tamaño de los vectores su intensidad. Estación de Lisboa (paneles superiores) y Burdeos (paneles inferiores).

En la Figura 4-8 se muestran los datos disponibles de radiosondeos realizados en Lisboa y Burdeos y los resultados de la simulación meteorológica sobre esas dos localizaciones. Esta comparación permite la evaluación de los resultados del modelo WRF con observaciones efectuadas a distintas alturas de la atmósfera. WRF ha reproducido adecuadamente la serie temporal de vientos observada durante este episodio. En el caso particular de Lisboa, se han reproducido adecuadamente los ciclos de brisas durante el periodo 14-17 de julio, con vientos del NO por la tarde y vientos del E-SE durante la noche y primeras horas de la mañana por debajo de los 1000 m s.n.m. Tanto en Lisboa como en Burdeos, se observa la influencia anticiclónica que produce vientos predominantes de componente E en altura, dando paso a componente SO el día 19 de julio en Lisboa, y posteriormente el 20 de julio en Burdeos. Estos cambios muestran la progresión de la entrada del frente por la Costa Atlántica de Francia y la PI en su paso hacia el E.

El análisis de los datos experimentales mostrados junto con los resultados de la modelización meteorológica a lo largo de este apartado ha demostrado la buena reproducción del modelo meteorológico.

Modelización fotoquímica

Descripción general

En la Figura 4-9 se muestran las concentraciones de ozono simuladas a nivel de superficie para los días de transcurso de este episodio. Se han representado las concentraciones de las 16 UTC, hora a la que se simulan las concentraciones máximas diarias en superficie. Los valores máximos se localizan a lo largo de la Costa Atlántica, Cornisa Cantábrica, zonas próximas a Madrid, y zonas próximas a Barcelona, con valores superiores a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días mostrados (15-19 de julio). En el resto de la PI, las concentraciones máximas simuladas fueron inferiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Las concentraciones de ozono simuladas en superficie se incrementaron progresivamente los días 16, 17 y 18 de julio, a la par del incremento de temperaturas (Figura 4-2 y Figura 4-3). Estas concentraciones alcanzaron su máximo en la Costa Atlántica el día 17 de julio y en la Cornisa Cantábrica los días 18 y 19 de julio. Posteriormente, el paso progresivo del frente provocó la disminución de concentraciones de Oeste a Este el 19 de julio. La aproximación de esta masa aérea más fría produjo vientos de componente SO, tanto en superficie como en altura, que dieron lugar al arrastre de contaminantes desde el SO-O de la PI hasta la Cornisa Cantábrica. El sistema de modelización WRF-CAMx ha reproducido este proceso durante el día 19 de julio, simulando concentraciones de ozono elevadas en el Mar Cantábrico, con masas de aire contaminado que son introducidas en el mar, y también en la Cornisa Cantábrica, con valores superiores a los $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El paso del frente frío dio lugar a vientos superficiales de componente NO en la Costa Atlántica y Cornisa Cantábrica y una disminución significativa de las temperaturas (Figura 4-3). Asimismo, produjo una disminución notable en las concentraciones de ozono. Así, el día posterior, el 20 de julio, las zonas que mostraban mayor afección por ozono los días previos mostraron concentraciones más bajas de ozono. Estas concentraciones descendieron hasta valores cercanos a los $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, que son concentraciones propias del aire limpio o de fondo en el hemisferio Norte (The Royal Society, 2008).

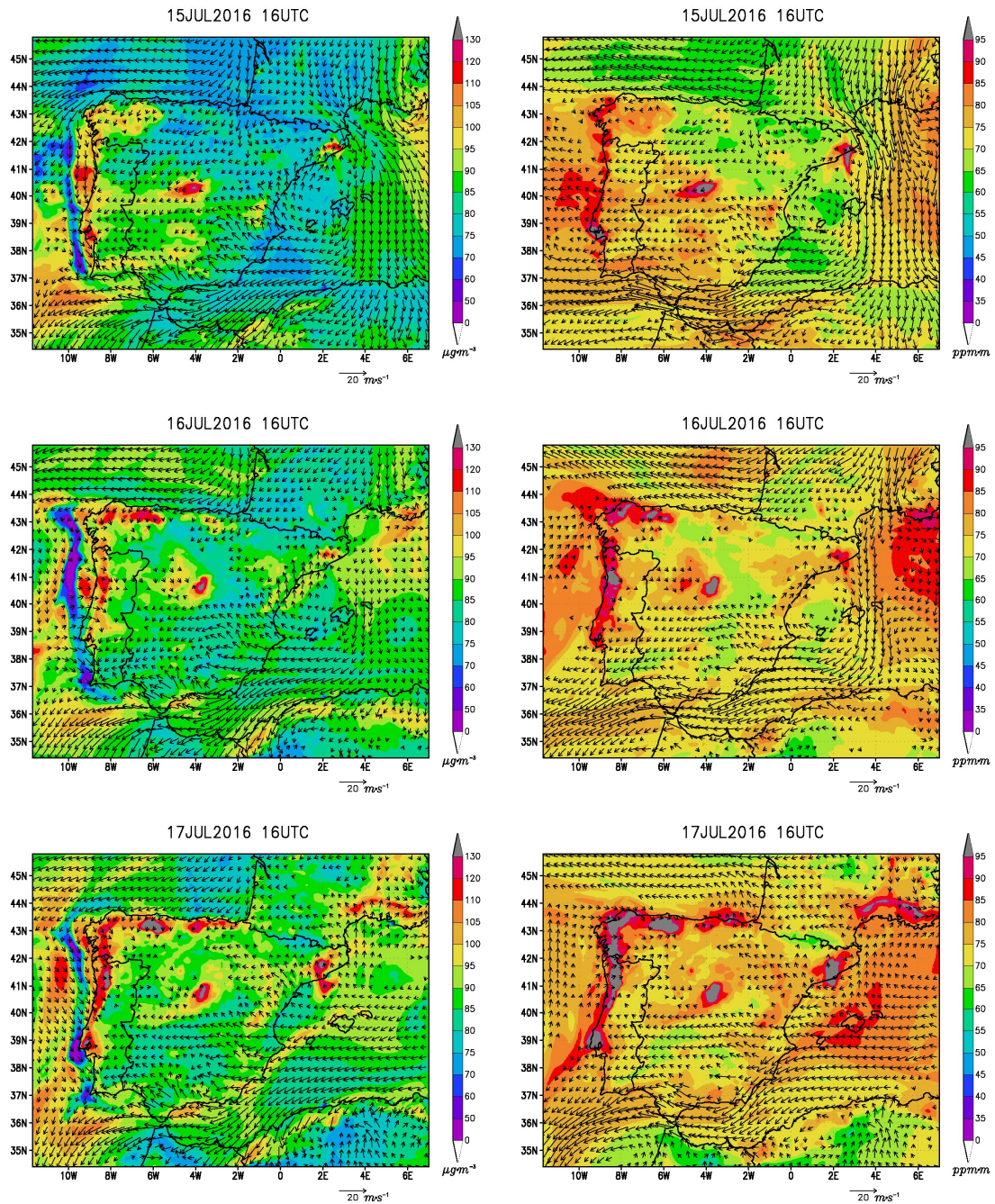


Figura 4-9. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado por WRF-CAMx en dO_2 para las 16 UTC de los días 15, 16 y 17 de julio de 2016. Los paneles izquierdos muestran la concentración de ozono y viento en superficie y los paneles derechos la concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. Vientos inferiores a $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se omiten gráficamente.

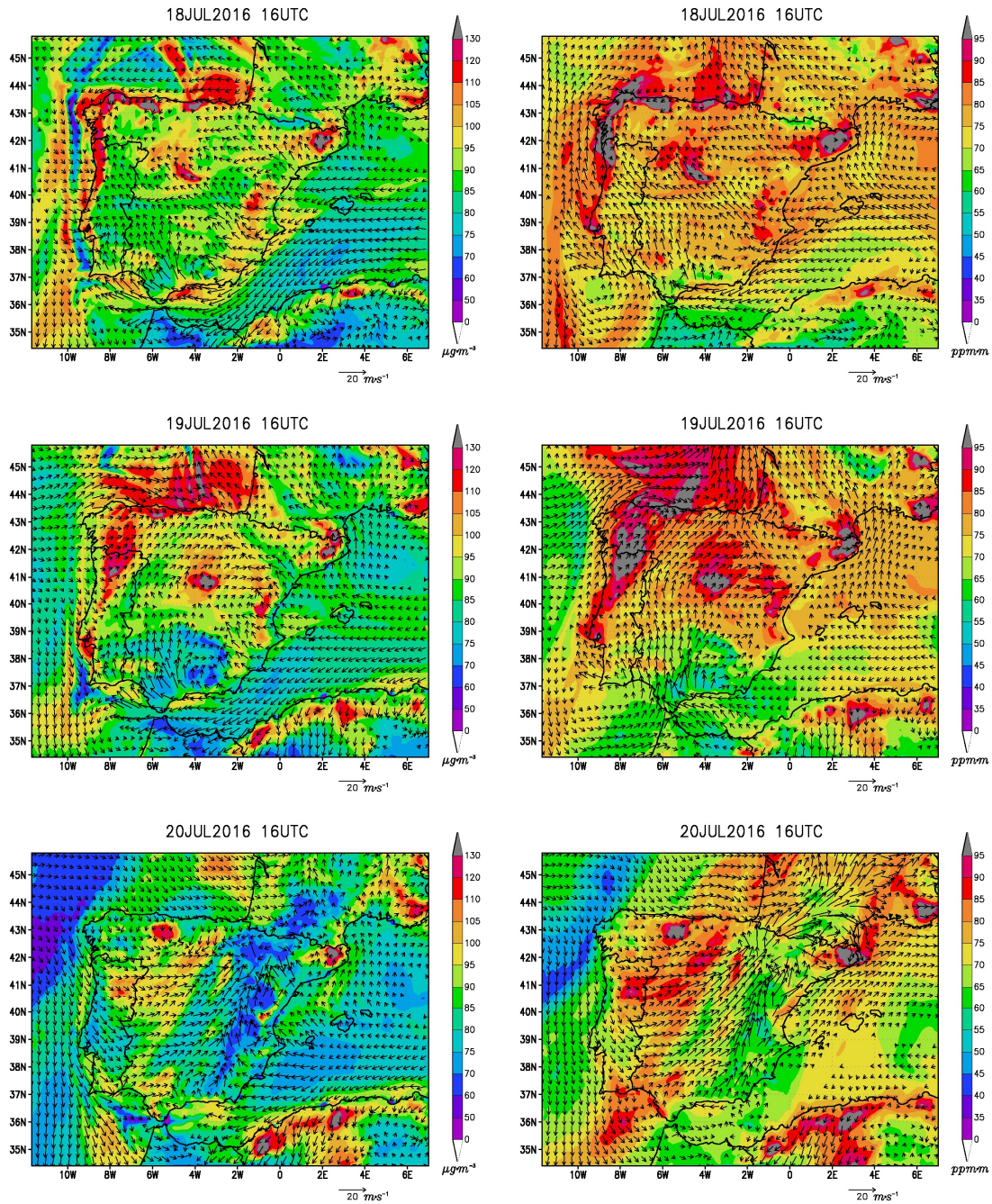


Figura 4-10. Igual que la Figura 4-9 para los días 18, 19 y 20 de julio de 2016.

Análisis por cuencas aéreas

En este subapartado se analizan en profundidad los resultados de la modelización para cada cuenca aérea seleccionada en la PI.

Cuenca del Duero



En esta cuenca y durante este episodio se superaron los valores octohorarios (no se muestran) del VL fijados por la Directiva Europea durante el día 15 de julio en las estaciones de Estarreja (EST) y Medina del Campo (MCA), y durante el día 16 de julio, además de en las dos anteriores, en las estaciones de Espinho (ESP) y en Peñaseunde (PEN). Adicionalmente, en Peñaseunde, situado a 850 m s.n.m., las concentraciones durante los días 17-19 de julio se mantuvieron elevadas superando el valor de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ recomendado por la OMS.

Las concentraciones en la cercanía de la desembocadura del Duero, cerca de Oporto, mostraron sus máximas concentraciones los días comprendidos entre el 15 y 17 de julio, siendo las concentraciones mayores en EST debido a la mayor lejanía con Oporto que ESP, alejándose de la principal fuente de emisiones de NO_x que produce el consumo de ozono en la ciudad de Oporto. Las concentraciones en las estaciones de ESP y EST disminuyen notablemente el día 19 de julio, en particular, hasta los $70\text{-}80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono (Figura 4-11).

En la parte más alta de la cuenca, en la Meseta Norte, las concentraciones no disminuyeron tan drásticamente como en la zona portuguesa y se mantuvieron elevadas hasta el día 20 de julio, observándose una disminución de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante el día 20 en PEN (Figura 4-11).

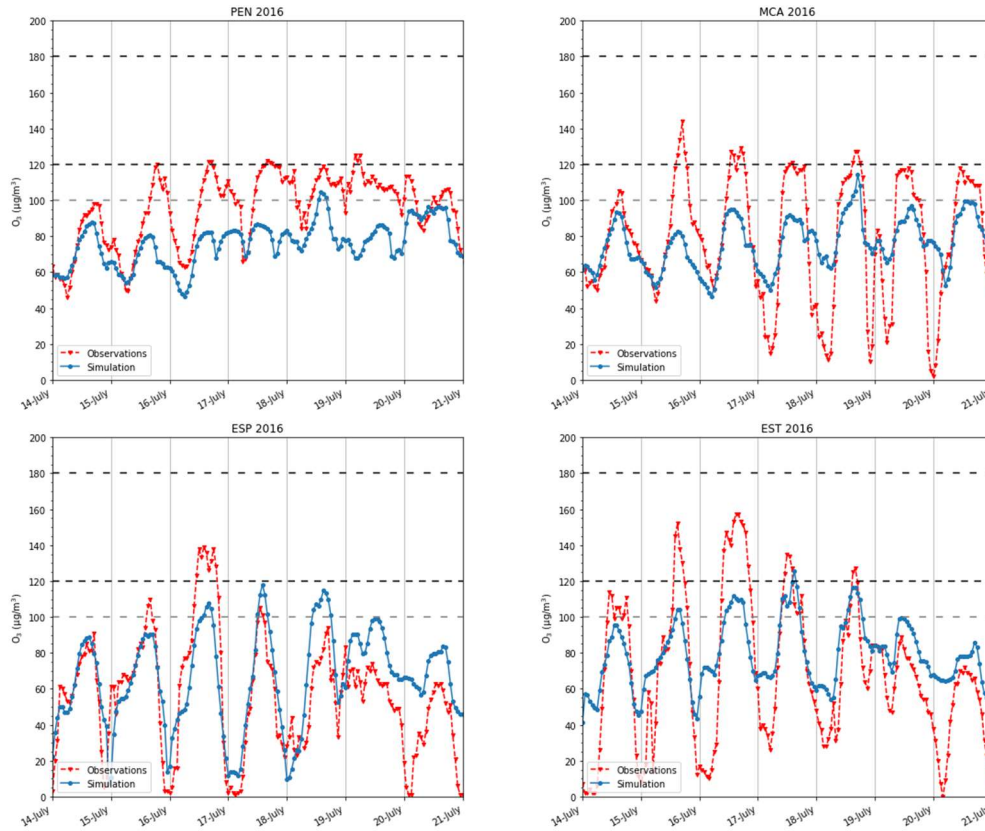


Figura 4-11. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones de la Cuenca del Duero para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

Las concentraciones simuladas de ozono para la malla d02 durante los días del episodio en la Cuenca del Duero reproducen adecuadamente las tendencias observadas (Figura 4-11), a pesar de mostrar una infraestimación general sobre las concentraciones de ozono. El día previo al comienzo del episodio, el 14 de julio, los resultados del modelo se ajustan adecuadamente y lo hacen de igual manera en su finalización, el día 20 de julio. En Medina del Campo (MCA), se registra la oscilación característica del ozono para zonas urbanas, lo cual indica la existencia de importantes fuentes de emisión de precursores en esta zona, procesos de fumigación de ozono, o ambos fenómenos. El modelo reproduce esta oscilación, pero no su amplitud. En Peñaseunde (PEN), donde las emisiones de precursores no ejercen una influencia tan notable como en MCA por ser una estación de fondo, se observa un buen acuerdo en la simulación de ozono, pero la misma infraestimación sistemática durante los días del episodio, cercana a los $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de diferencia. La simulación sugiere el transporte de ozono desde Madrid hacia la Meseta Norte y la cuenca occidental del Duero durante el día 16 de julio con vientos de componente SE (Figura 4-13). La noche del 18 al 19 de Madrid la observación de elevadas concentraciones de ozono también se correspondería con el transporte del penacho de Madrid hacia esta zona (Figura 4-18).

En ESP y EST los días con mayores concentraciones, los días 15 y 16 de julio, son coincidentes con los días en los que se produjeron vientos de drenaje del valle hacia el mar (Figura 4-12 y Figura 4-13), con vientos predominantes de componente NE paralelos al valle. Este flujo podría haber transportado contaminantes desde la Meseta Norte de la península o incluso Cornisa Cantábrica hasta la Costa Atlántica. Los resultados de la simulación muestran concentraciones inferiores en estas estaciones durante los días en los que se produjo dicho drenaje, lo que podría inferir una infraestimación de la contaminación de fondo estimada por el modelo fotoquímico.

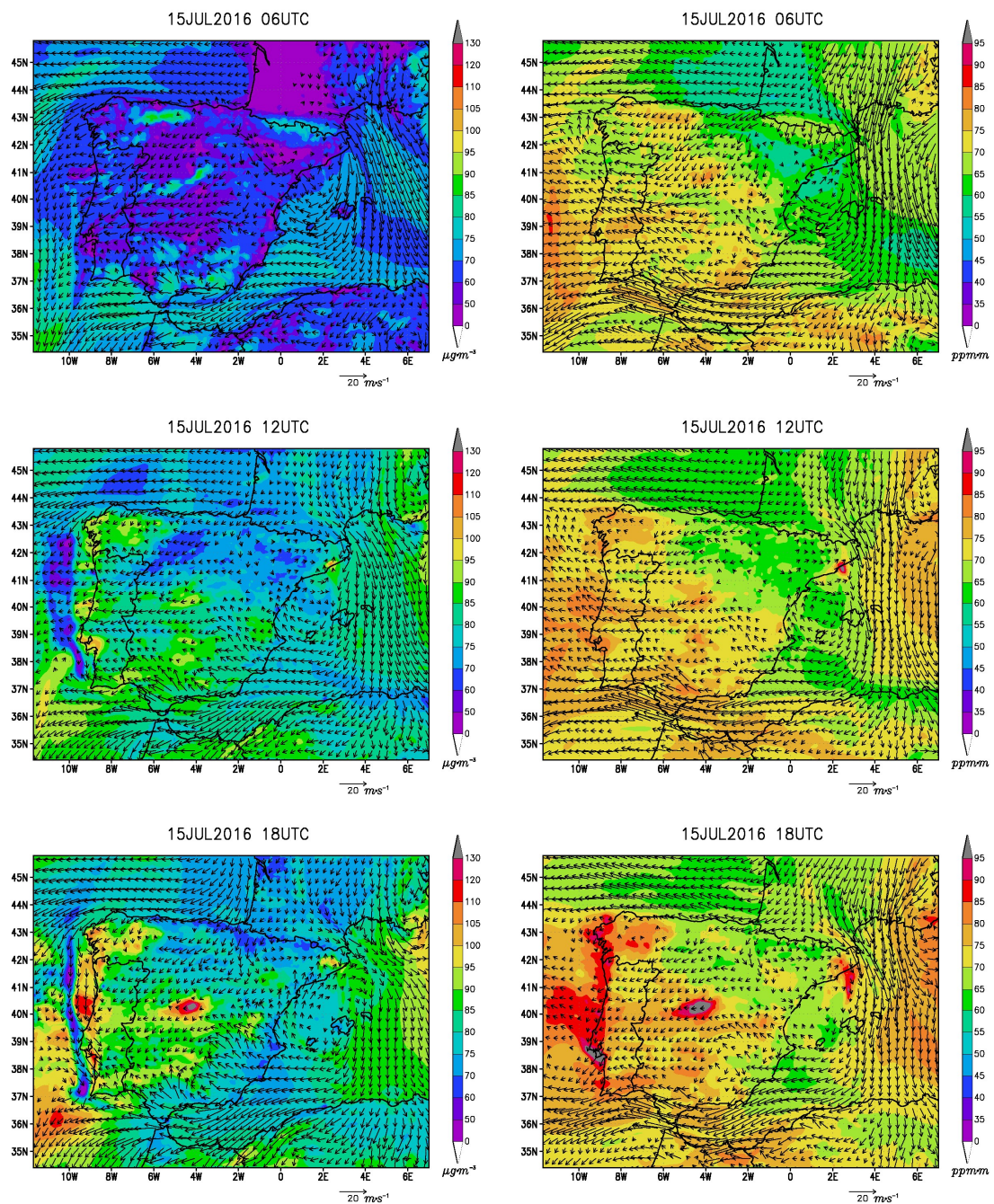


Figura 4-12. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 para las 06, 12 y 18 UTC del día 15 de julio de 2016. Leyenda de la Figura 4-9.

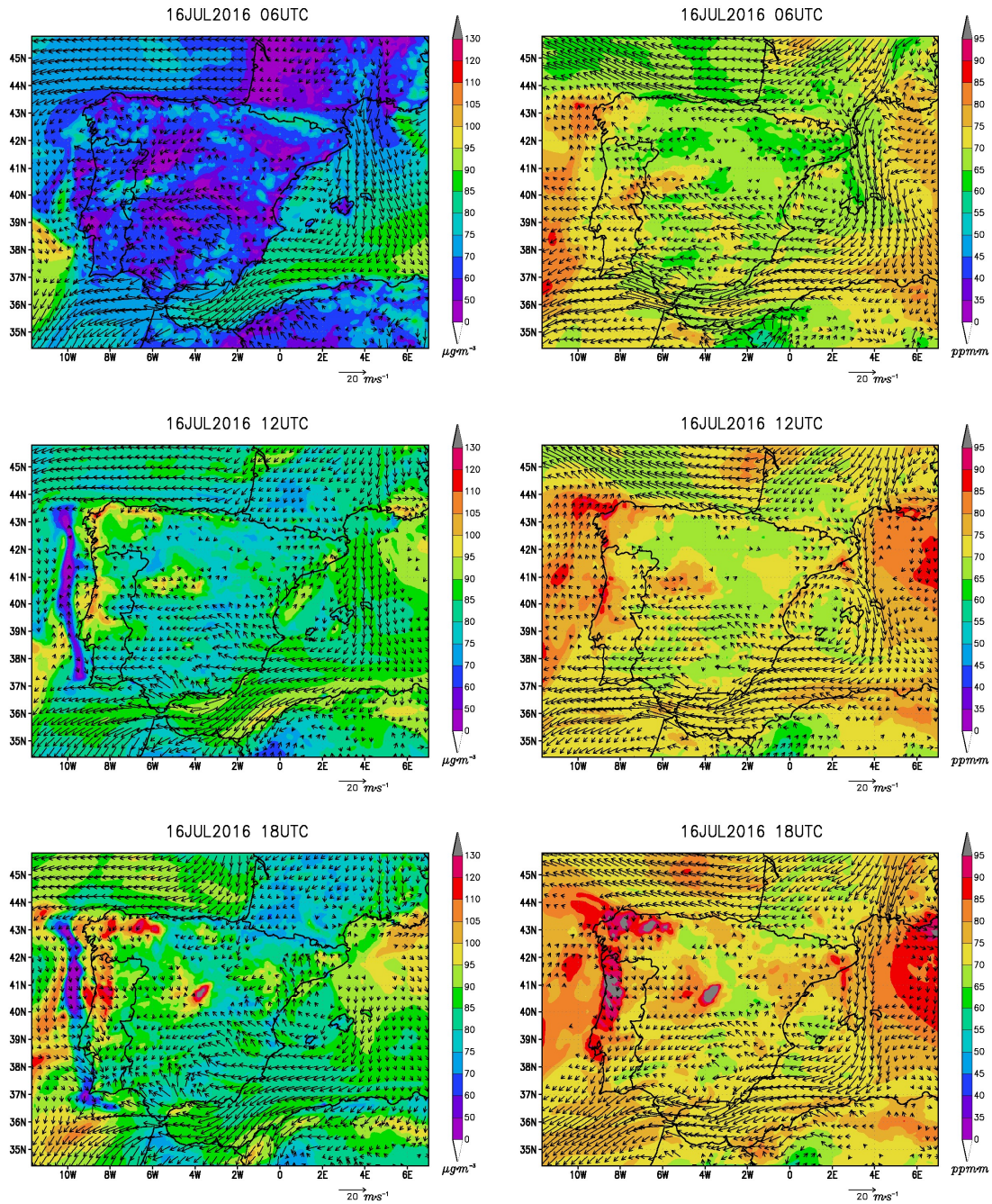


Figura 4-13. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 16 de julio.

Interior de Portugal



Para este episodio se ha tomado la estación de Fornelo do Monte (FRN), a 730 m s.n.m. como representativa de la contaminación en las zonas de interior de Portugal. En este caso, las concentraciones máximas se registran los días 17 y 18 de julio, superándose el valor octohorario del VL durante los tres días. El día 19 de julio comenzó la disipación del episodio y el día 20 de julio las concentraciones fueron inferiores, con máximos horarios cercanos a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a diferencia de los $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observados los días previos (Figura 4-14).

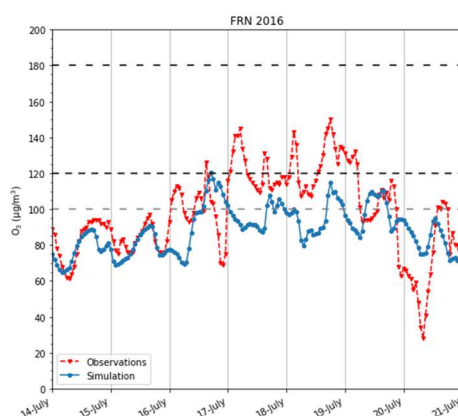


Figura 4-14. Igual que la Figura 4-11 para la estación ubicada en el interior de Portugal, Fornelo do Monte (FRN).

La estación de FRN muestra un patrón similar al que muestra la estación de PEN en la Cuenca del Duero. Destacan las elevadas concentraciones de ozono durante las noches del 17 al 19 de julio (Figura 4-14), comportamiento que también se registra en la estación de PEN. En FRN, las máximas concentraciones de ozono simuladas se dieron durante las tardes del 16, 17 y 18 de julio. Estos incrementos de concentración han sido reproducidos adecuadamente por el modelo fotoquímico.

Las elevadas concentraciones de ozono registradas durante la tarde en el interior de Portugal, así como en zonas ubicadas en altura se asocian a la entrada de masas de aire contaminadas desde la Costa Atlántica hacia el interior. Ante esta evolución sinóptica en la Costa Atlántica se acumulan contaminantes de la recirculación local y de la fumigación de masas de aire enriquecidas con ozono situadas en los niveles altos de la atmósfera. También podría contribuir a la acumulación de contaminantes el transporte de largo recorrido de ozono desde la Costa Atlántica Francesa hacia la Costa Atlántica Portuguesa. Se ha evidenciado que la entrada de brisas durante la tarde

transporta todos los contaminantes acumulados en la Costa Atlántica añadiendo los recién emitidos hacia las zonas del interior de Portugal (Monteiro et al., 2012).

El modelo ha sido capaz de reproducir estas incursiones de tipo local reproduciendo los tres máximos de ozono de forma simultánea a las observaciones. Sin embargo, la distribución de máximos difiere de las observaciones, donde también se han observado máximos relativos durante las madrugadas de los días 17 y 18 de julio. En general, el modelo ha infraestimado nuevamente las concentraciones durante los días con mayores concentraciones, si bien ha reproducido su evolución y los cambios diarios en las concentraciones.

Costa Atlántica



En la zona centro del litoral de Portugal se superaron concentraciones horarias de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todos los primeros cinco días analizados, esto es, hasta el 19 de julio, momento en el que el paso del sistema frontal produjo la disipación (Figura 4-15). En ambas estaciones se superó el VL durante todos los días en el periodo del 15 al 19 de julio y las concentraciones horarias máximas superaron los $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

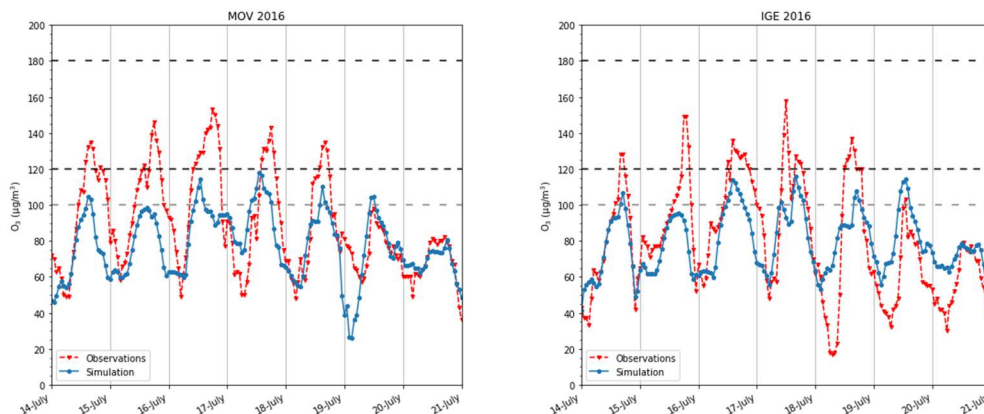


Figura 4-15. Igual que la Figura 4-11 para para las estaciones de la costa atlántica.

La oscilación diaria del ozono ha sido reproducida con infraestimaciones en las concentraciones máximas registradas ($> 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La aproximación del modelo durante la disipación del episodio ha sido correcta, lo cual indica que en el transcurso del episodio el modelo carece de concentraciones elevadas de ozono de fondo que podrían ocasionar los valores elevados observados. El análisis meteorológico mostrado

en este apartado sugiere el transporte de ozono desde la Cornisa Cantábrica y Meseta Norte hacia el litoral portugués a través de los vientos del E-NE que serían incorporados a través de los procesos recirculatorios costeros presentes en esta zona. Este tipo de procesos y mecanismos de transporte ya han sido documentado previamente (Valdenebro et al., 2011).

Cuenca del Tajo



En la cuenca del Tajo también se presenta un episodio de contaminación por ozono con altas concentraciones en Lisboa, en Cáceres y en Madrid. Fue en Lisboa (OLI y QMA) donde se observaron las mayores concentraciones de ozono, con valores cercanos e incluso superando los $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 15 y 16 de julio. En Cáceres, los valores superaron todos los días el VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y se superaron los $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en más de 4 días. En el lado opuesto de la cuenca, en Madrid, también se registraron concentraciones elevadas de ozono superando los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días del 15 al 19 de julio.

Esta cuenca se caracteriza por disponer de dos grandes fuentes emisoras de contaminantes como son Madrid y Lisboa: Madrid ubicada al inicio de la cuenca y Lisboa en su desembocadura.

En el caso de la ciudad de Madrid, la comparación del ozono simulado se ha realizado con la estación ubicada en el parque del Retiro. Se ha escogido esta estación a fin de minimizar el efecto de las emisiones de tráfico sobre las observaciones. El modelo ha reproducido satisfactoriamente el ciclo urbano del ozono en esta estación, en la que se registraron superaciones horarias del VL $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono durante los días del episodio (Figura 4-16). El patrón meteorológico observado durante estos días es coincidente con los patrones típicos de aparición de episodios de contaminación por ozono previamente ya documentados en Madrid (Querol et al., 2018). Este tipo de episodios en la cuenca aérea de Madrid comienzan con vientos de escasa intensidad de componente NE, acompañados por procesos recirculatorios diarios en la cuenca aérea, que producen un giro en el transporte del penacho de Madrid, que es desplazado

hacia el NE durante las mañanas y hacia el S-SO durante las tardes. Este tipo de episodios terminan con vientos generalizados del SO como los registrados durante el 20 de julio.

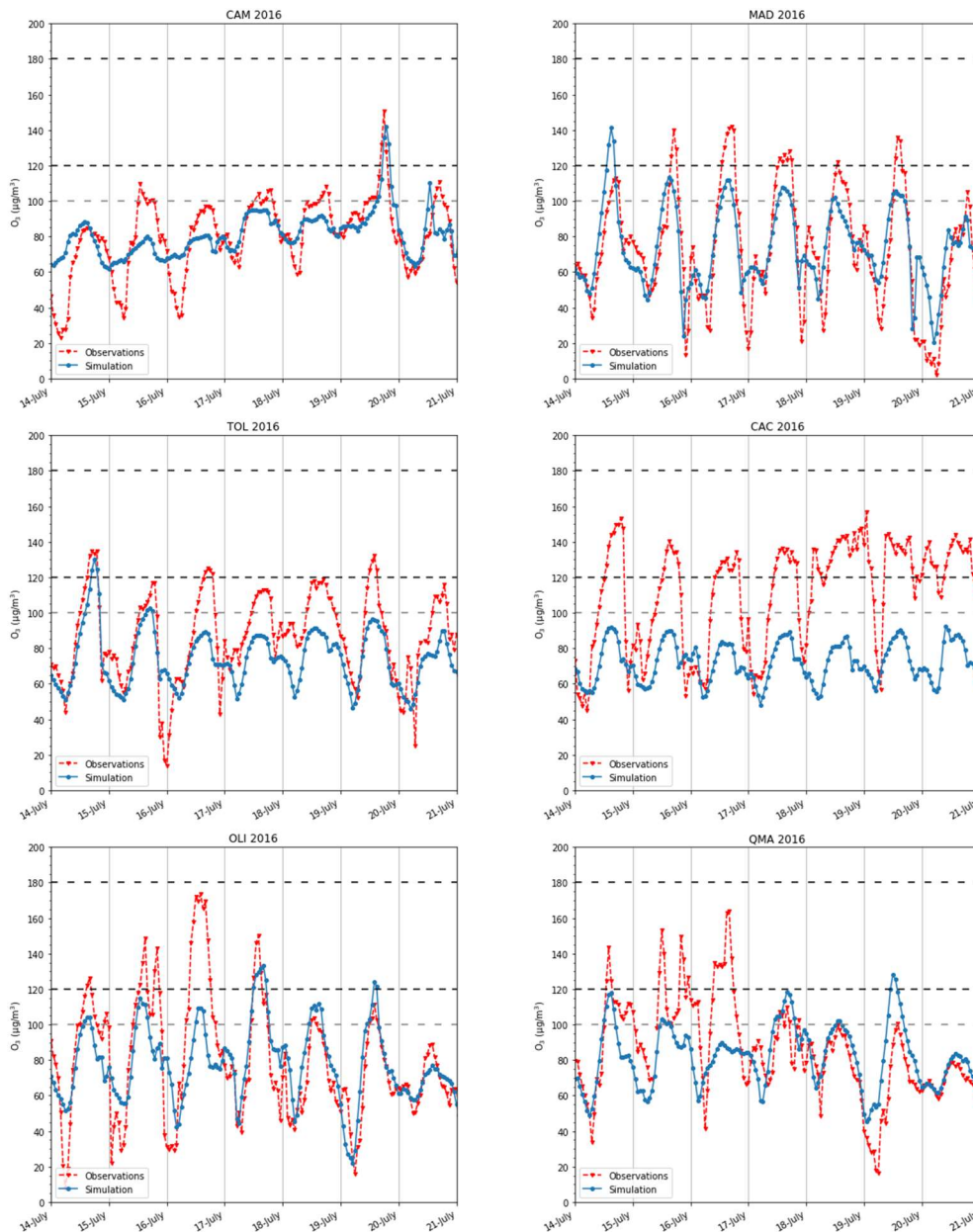


Figura 4-16. Igual que la Figura 4-11 para para las estaciones de la Cuenca del Tajo.

La estación de Campisábalos (CAM) se encuentra localizada en el Norte de Guadalajara y NE de Madrid, en el límite del Sistema Central, limitando con la Cordillera Ibérica. Esta estación está ubicada en altura (1.360 m s.n.m.). Tal y como se puede comprobar en la Figura 4-16, los resultados de la modelización se aproximan correctamente a las concentraciones registradas durante el episodio, mostrando una menor variabilidad diaria que en el resto de las estaciones y con concentraciones máximas de ozono sobre los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El día 19 de julio se produjo el transporte de

toda la masa de aire contaminada localizada en el Oeste peninsular hacia el Este, transportada por el frente atlántico. Este transporte provocó un incremento súbito de la concentración de ozono ese día, incremento que ha sido recogido en su misma intensidad y duración por el modelo CAMx.

En Toledo, al S de Madrid, se registraron máximas concentraciones de ozono ligeramente superiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sin mostrar evolución en estos registros a lo largo de todo el episodio. Si bien no se dieron superaciones del VL durante los días analizados, sí se superó durante todos los días el valor límite recomendado por la OMS. Los días previos y posteriores al episodio han sido simulados de forma correcta, mientras que, durante los días del episodio, el modelo fotoquímico ha infraestimado nuevamente las concentraciones de ozono (Figura 4-16). El día 15 de julio, el penacho de Madrid fue transportado a media tarde hacia Toledo (Figura 4-12).

En Cáceres (CAC) se superaron los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ todos los días estudiados en este episodio (Figura 4-16). Sin embargo, los resultados de la modelización distan mucho de simular concentraciones tan elevadas como las observadas. Los elevados valores de ozono en Extremadura en verano ya han sido documentados por otros autores (Diéguez et al., 2009). No obstante, el origen y los procesos desencadenantes de estos episodios todavía no han sido descritos con detalle. Los altos valores de ozono en esta región se han asociado a la acumulación de ozono durante varios días en la zona, con la aportación de contaminantes procedentes de Madrid con vientos del E-NE, y aportes desde la costa atlántica de Portugal con vientos del O-SO (Diéguez et al., 2009). En vista de los resultados de la modelización obtenidos para los días 18 y 19 de julio (Figura 4-18 y Figura 4-25) se infiere otra vía de transporte de contaminantes desde el Valle del Guadalquivir hacia la Cuenca del Tajo con vientos que de componente SE.

En Lisboa tanto la estación OLI como QMA se localizan fuera del núcleo urbano de la ciudad: OLI se sitúa al inicio del estuario del Tajo y QMA hacia el final del estuario. Durante los días 15 y 16 de julio, en los que se superaron los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-16), el comportamiento registrado y simulado es muy similar a las estaciones de la Costa Atlántica. Este hecho infiere una posible aportación de masas de aire contaminado desde el centro peninsular y más concretamente desde Madrid hacia Lisboa. Este mecanismo, unido al transporte de largo recorrido (desde Cornisa Cantábrica y Costa Atlántica francesa) y a la recirculación costera (brisas) provocaría el registro de concentraciones elevadas de ozono en esta zona ($> 140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 15 y 16 de julio).

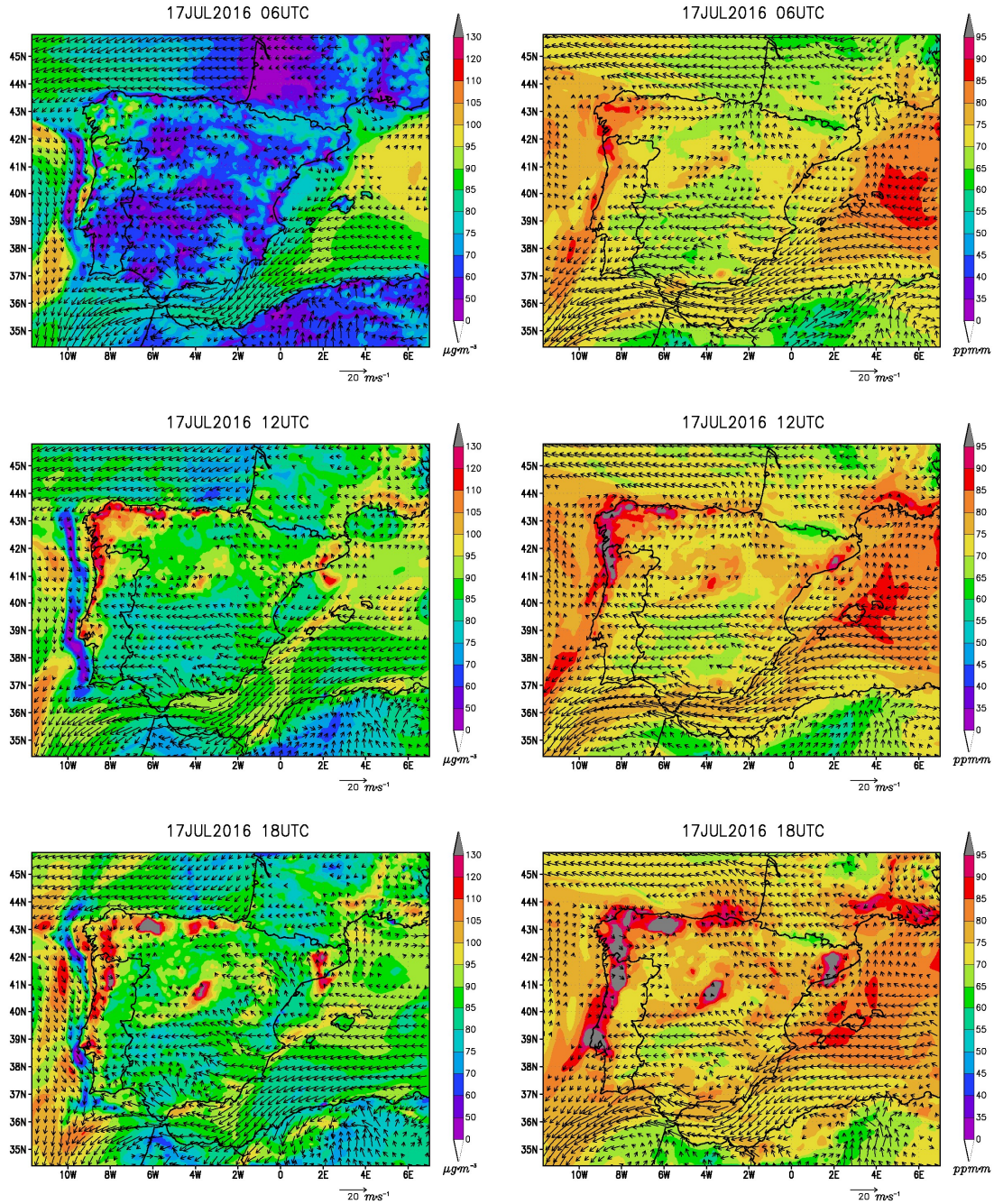


Figura 4-17. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 17 de julio de 2016.

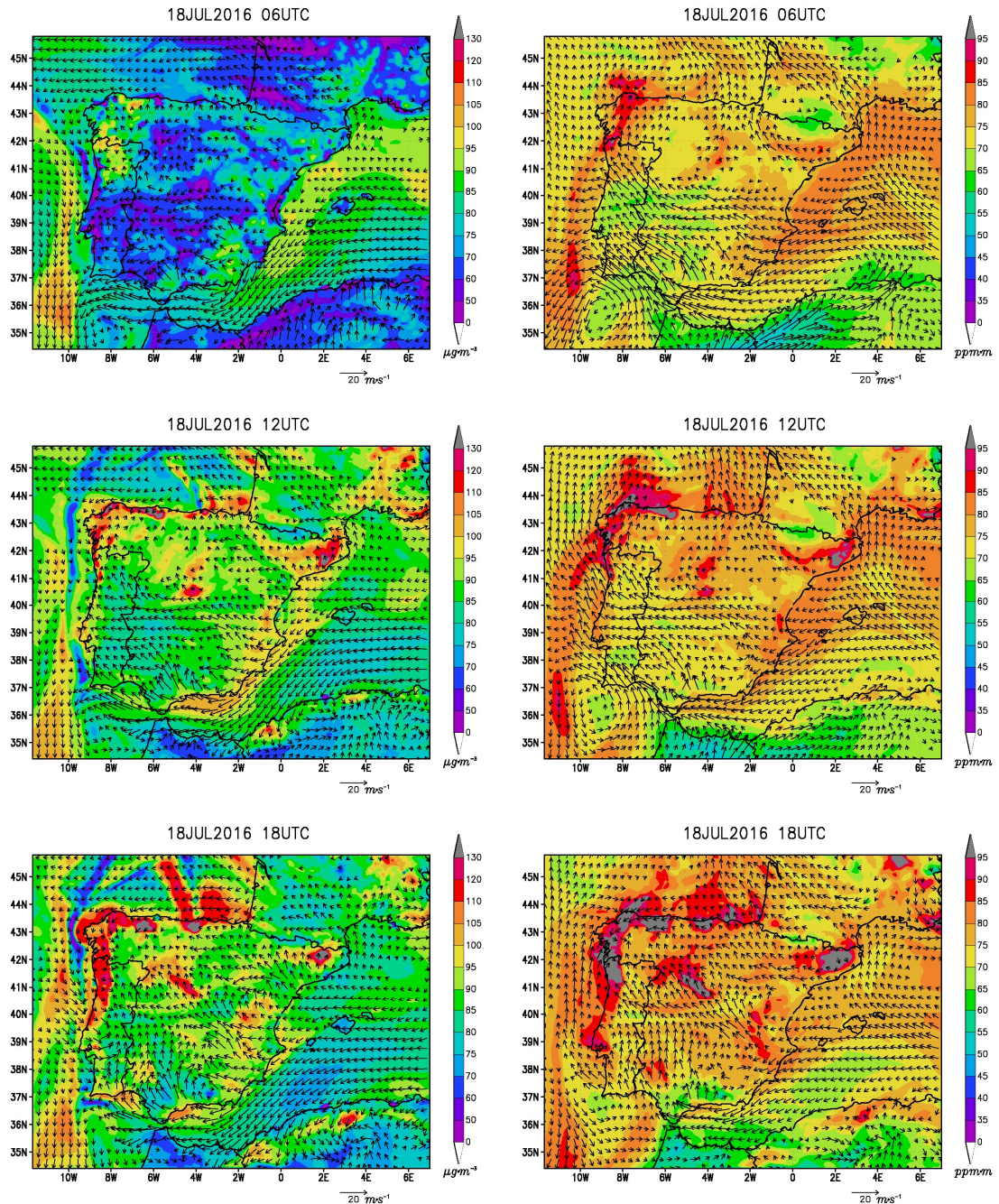
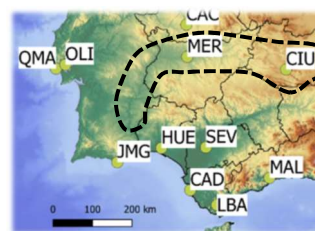


Figura 4-18. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 18 de julio de 2016.

Cuenca del Guadiana



En la cuenca del Guadiana las superaciones más significativas se observaron en Mérida (MER), superando el VL todos los días del episodio analizado y registrando concentraciones máximas cercanas a los $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En la parte más alta de la cuenca, en Ciudad Real (CIU) las concentraciones no fueron tan altas y no se superaron los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Esta zona no guarda continuidad con la zona Mediterránea y se encuentra a sotavento de la cuenca alta del Guadalquivir. Destaca el comportamiento homogéneo del ozono en la estación de MER a diferencia de la de CIU donde sí se observa una reducción en las concentraciones de ozono los días 19 y 20 de julio.

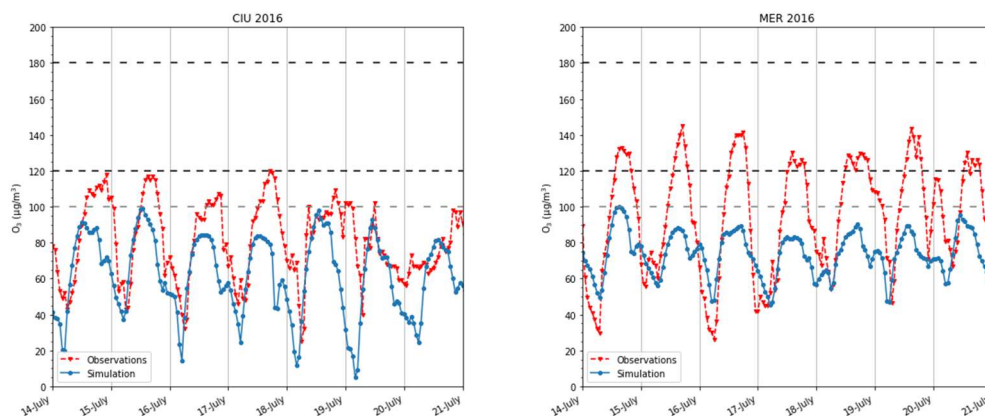


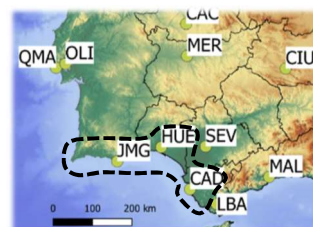
Figura 4-19. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de la Cuenca del Guadiana.

Ciudad Real (CIU) es una ciudad con elevada actividad industrial y, en consecuencia, con cantidades significativas de emisiones antropogénicas. Por ello el ozono es consumido durante las noches. Este comportamiento cíclico, en el que el ozono aumenta durante el día y disminuye durante la noche, se refleja tanto en las observaciones como en los resultados de la simulación (Figura 4-19). No obstante, la estimación realizada por el modelo es inferior a las observaciones, en línea con lo que se ha visto en otras estaciones del Oeste de la península.

Las observaciones y simulaciones de Mérida (MER) resultan análogas a las de Cáceres (CAC) (Figura 4-16). En Extremadura la aportación de ozono desde distintos orígenes es continua a lo largo de este episodio. En superficie y en altura, la aportación de ozono se produce a través de vientos de componente E-NE durante los días 15, 16 y

17 de julio y, posteriormente, los días 18 y 19 de julio, a través de vientos de componente S-SE procedentes del valle del Guadalquivir.

Litoral Atlántico de Andalucía y Algarve



En esta zona geográfica no se observaron superaciones del VL que dieran lugar a un episodio moderado de ozono. Sin embargo, destaca la estación de Cádiz (CAD), alejada del núcleo urbano, y la estación de Huelva (HUE), cuyos valores octohorarios (no mostrados) superaron la recomendación de la OMS durante los días 15 a 19 de julio.

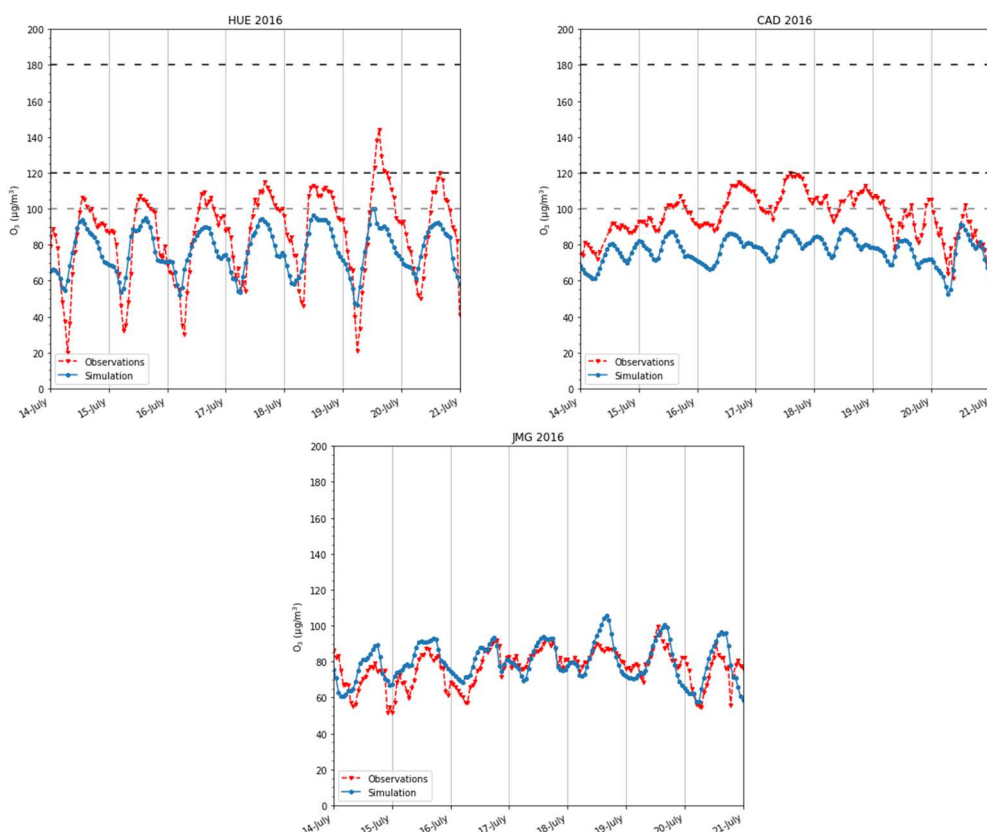
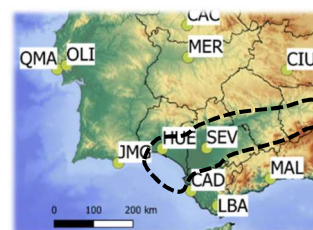


Figura 4-20. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Litoral Atlántico Andaluz y Algarve.

La intensidad del viento de Levante, de componente E, durante los días del episodio a lo largo de toda la Costa Atlántica de Andalucía y Algarve inhibió la acumulación de concentraciones elevadas de ozono. Bajo este tipo de situaciones, la costa sur peninsular no presenta problemas de superaciones del límite legal de ozono (Diéguez et al., 2009). Las observaciones así lo reflejan y el modelo lo ha reproducido adecuadamente (Figura 4-20), destacándose la infraestimación en CAD.

En el caso concreto de Huelva (HUE), las concentraciones fueron mayores debido a la aportación local de emisiones. Es una ciudad que tiene una elevada actividad industrial y que, por lo tanto, presenta ciclo diario. El modelo ha reproducido adecuadamente el ciclo urbano de Huelva, con una moderada infraestimación.

Cuenca del Guadalquivir



En el Valle del Guadalquivir se superó el VL todos los días del episodio, a excepción de los días 16 y 19. Este valle tiene un comportamiento singular de regímenes de brisas y derrames que están desacoplados del viento sinóptico bajo este tipo de condiciones meteorológicas. En el interior del valle se han documentado grandes cantidades de emisiones de quema de biomasa cuya época y/o frecuencia de emisión se desconocen (in 't Veld et al., 2021). Estas emisiones no se contemplan en los inventarios de emisión de EDGAR y, por tanto, las altas concentraciones observadas se justificarían por este tipo de emisiones que emiten precursores de ozono que son recirculados en el valle. Así, en Sevilla se superaron ampliamente concentraciones de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono hasta el 18 de julio (Figura 4-21). El 19 de julio se produjo un forzamiento sinóptico que inhibió este tipo de recirculaciones y dio lugar a una disminución leve de los valores observados de ozono troposférico. La simulación del modelo fotoquímico ha representado adecuadamente el ciclo registrado de ozono. Sin embargo, no ha reproducido ni su amplitud ni intensidad durante los días del episodio, infiriendo una infraestimación de emisiones específicas producidas a lo largo del valle.

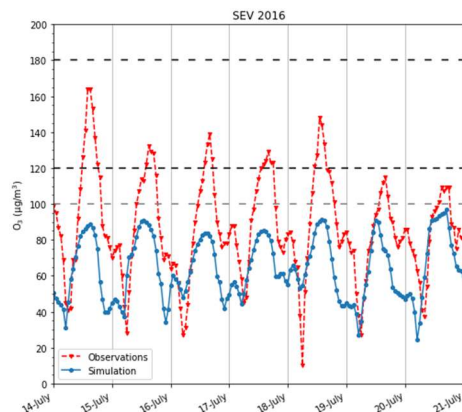


Figura 4-21. Igual que la Figura 4-11 para la estación de Sevilla.

Litoral Mediterráneo de Andalucía



En el litoral mediterráneo de Andalucía, el modelo también ha reproducido vientos de Levante durante todo el episodio haciendo que las concentraciones simuladas de ozono hayan sido inferiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en el periodo estudiado (Figura 4-22). Los resultados de la modelización muestran buen acuerdo con las observaciones en todos los casos. Más aun, en el caso concreto de Málaga (MAL) donde se ha reproducido adecuadamente el ciclo urbano del ozono producido por la emisión local de sus precursores.

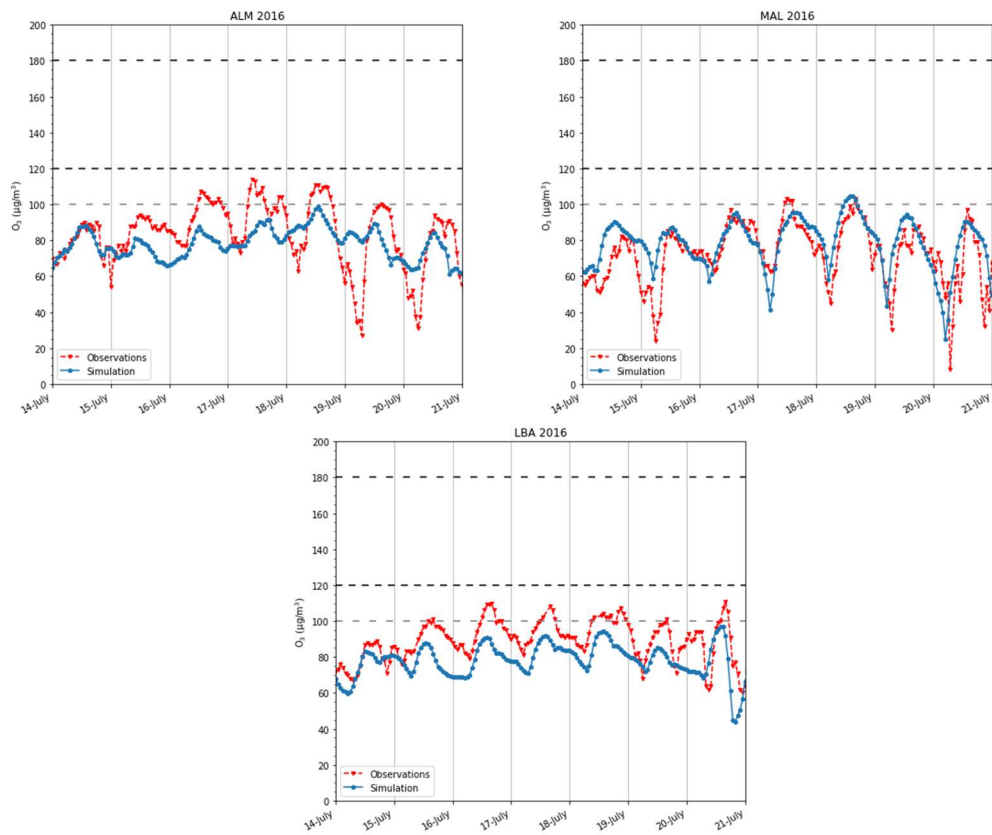


Figura 4-22. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Litoral Mediterráneo Andaluz.

Islas Baleares – Mar Mediterráneo



Sobre las Islas Baleares, durante los días 14 y 15 de julio prevaleció el viento intenso de tramontana, de componente N. Bajo este tipo de situaciones, la tramontana introduce "aire limpio" desde el Océano Atlántico hacia el Mar Mediterráneo a través del Golfo de León y no se suelen registrar superaciones del VL de ozono troposférico en este archipiélago (Diéguez et al., 2009). Las observaciones de las estaciones localizadas en Ibiza (IBI) y en Menorca (CTD) así lo reflejan (Figura 4-23).

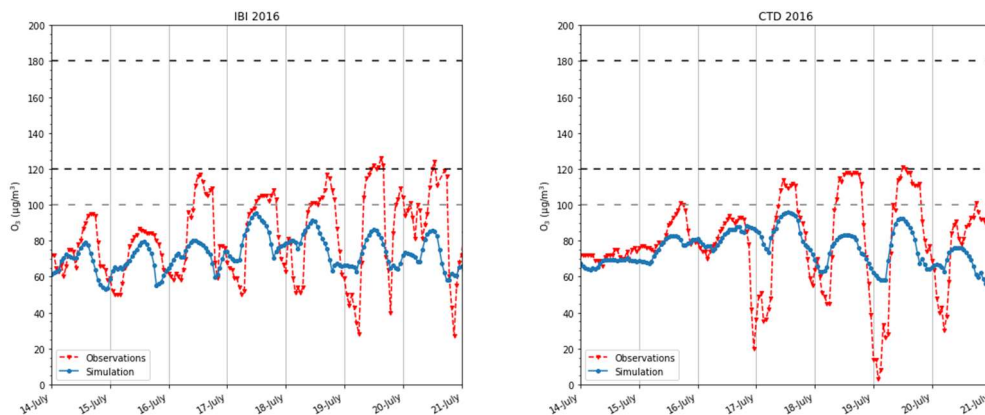


Figura 4-23. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de las Islas Baleares.

A partir del 16 de julio, el viento de tramontana cesó y la situación en el mediterráneo se caracterizó por altas presiones relativas con vientos menos intensos. A partir de ese día, las concentraciones de ozono presentaron el ciclo diurno derivado de la influencia de las emisiones locales que no se encuentran representadas en esta modelización.

Cataluña y Comunidad Valenciana



Bajo la situación sinóptica de este episodio, la Costa Mediterránea Norte no suele registrar superaciones significativas de ozono troposférico (Diéguez et al., 2009; Querol et al., 2016). A modo de ejemplo, se representan la evolución de las concentraciones de ozono en Valencia (VAL) y en Barcelona (BAR) en la Figura 4-24. En ambas estaciones se observaron concentraciones de ozono por debajo de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todos los días del episodio. En VAL y BAR los resultados del modelo se ajustan correctamente al comportamiento de las observaciones.

Las estaciones de Montseny (MON) y Vic (VIC) se emplean habitualmente para la monitorización del penacho de Barcelona y, es por ello por lo que presentan ciclos y perfiles distintos a las dos estaciones urbanas anteriores. En ambos casos, destaca la correcta aproximación del modelo, tanto en la intensidad como en la coincidencia de los valores máximos de ozono (Figura 4-24). En el caso concreto de MON, destacan las elevadas concentraciones registradas de más de $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días 19 y 20 de julio como consecuencia del transporte de la masa aérea contaminada desde Barcelona hacia el interior, producido por la entrada de las brisas que se muestra en la Figura 4-25 y Figura 4-26. Este fenómeno ya ha sido documentado por otros autores (Querol et al., 2016; Querol et al., 2017). El impacto del penacho de Barcelona fue registrado todos los días en VIC y lo hizo con mayor intensidad los días 19 y 20 de julio. El frente atlántico afectó al Oeste de la PI y la zona NE no se vio afectada. Los días finales del episodio se superaron valores incluso más elevados que los primeros días, alcanzando los $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

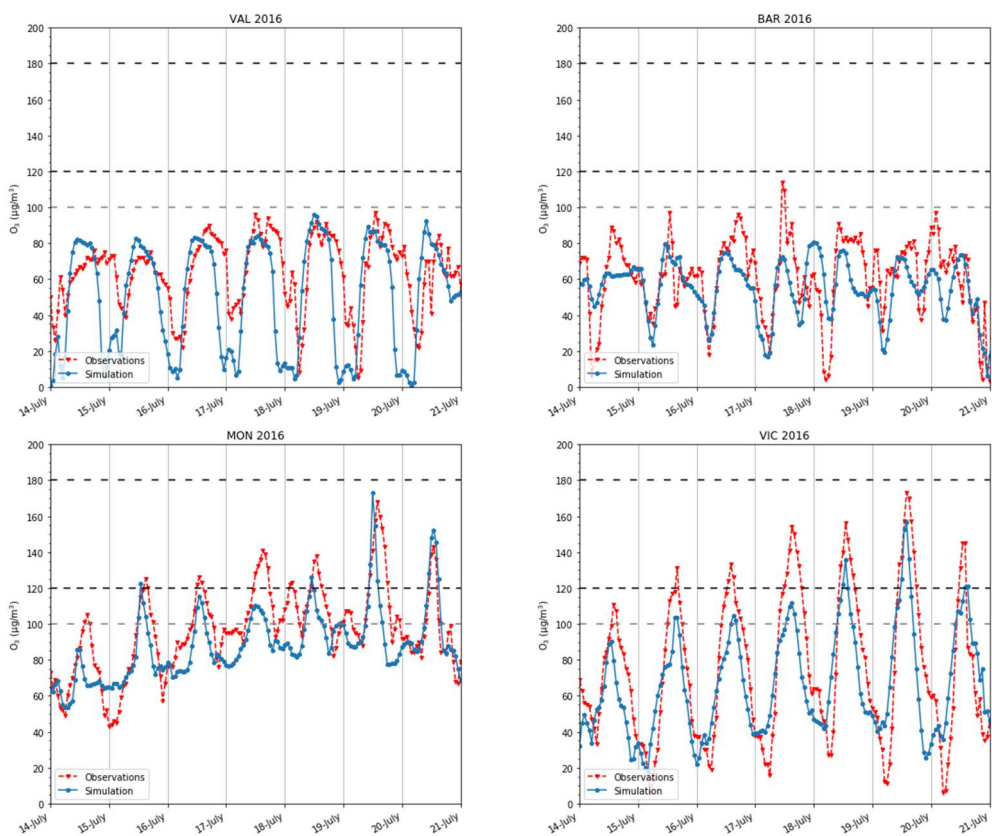


Figura 4-24. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de Cataluña y Comunidad Valenciana.

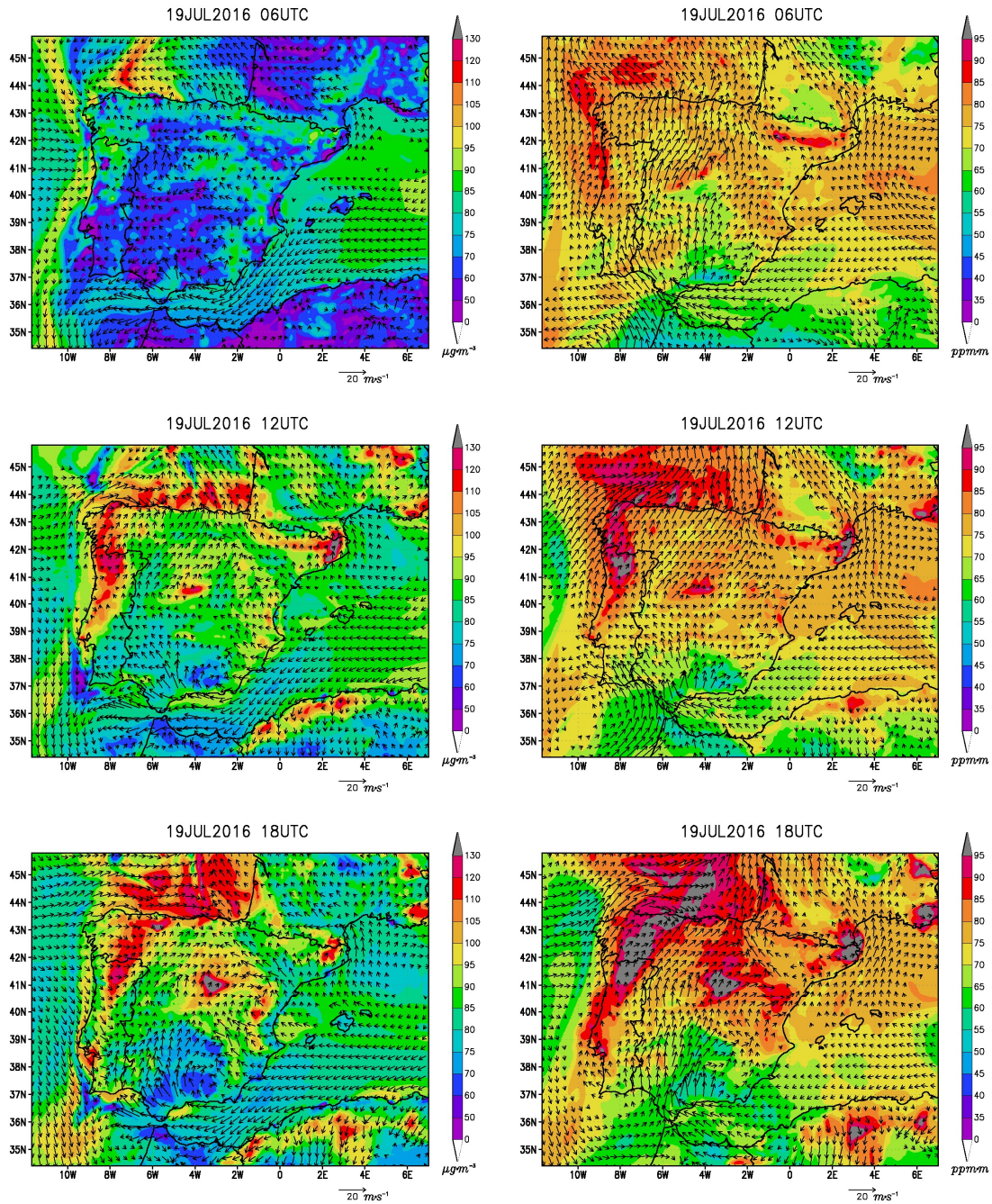


Figura 4-25. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 19 de julio de 2016.

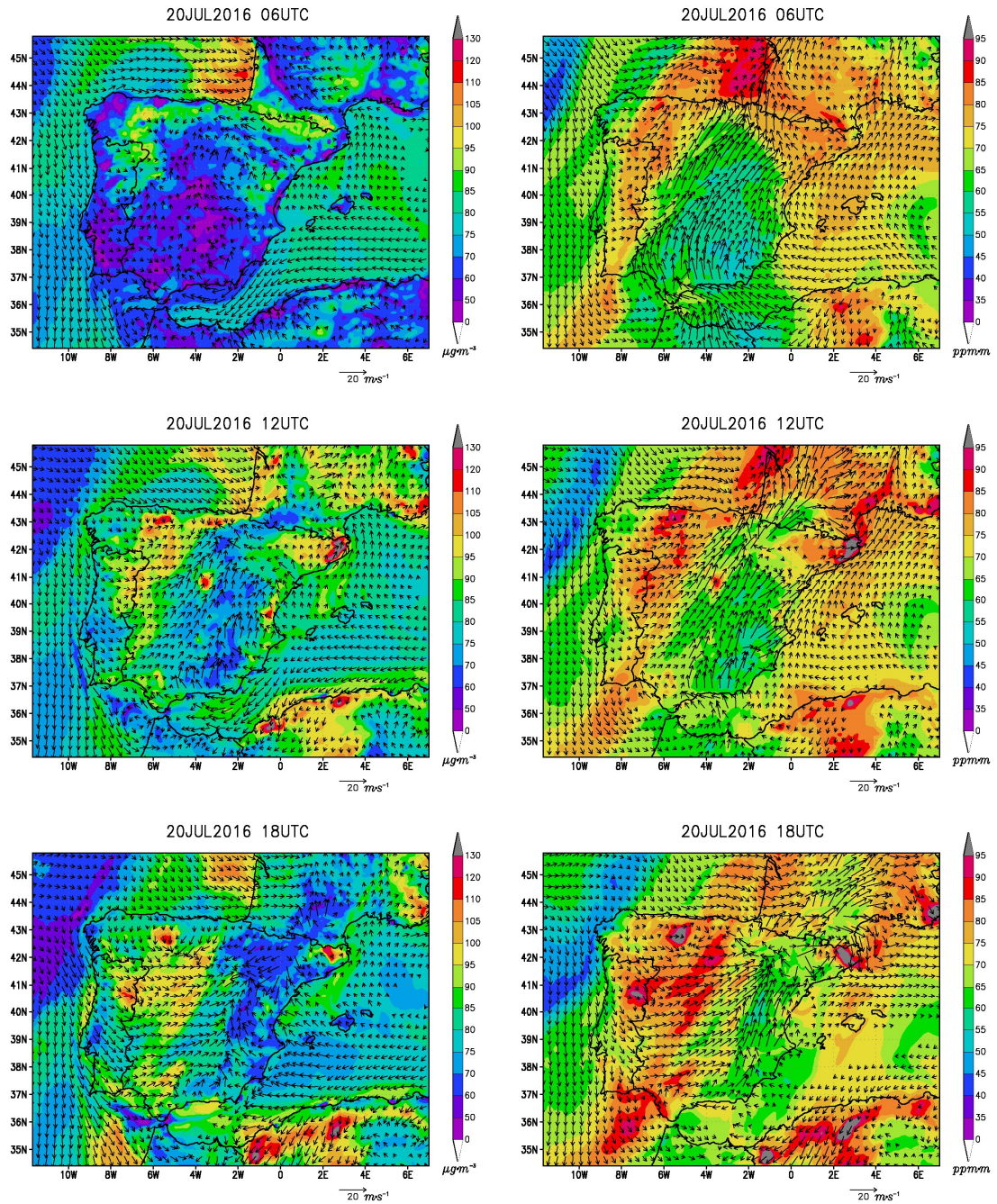


Figura 4-26. Igual que la Figura 4-12 para las 06, 12 y 18 UTC del día 20 de julio de 2016.

Valle del Ebro



El Valle del Ebro se ha identificado como una vía de transporte de contaminantes hacia la CAV, especialmente relevante en los días de registros de máximas concentraciones. Por ello en este apartado se realiza un análisis en mayor profundidad de esta zona.

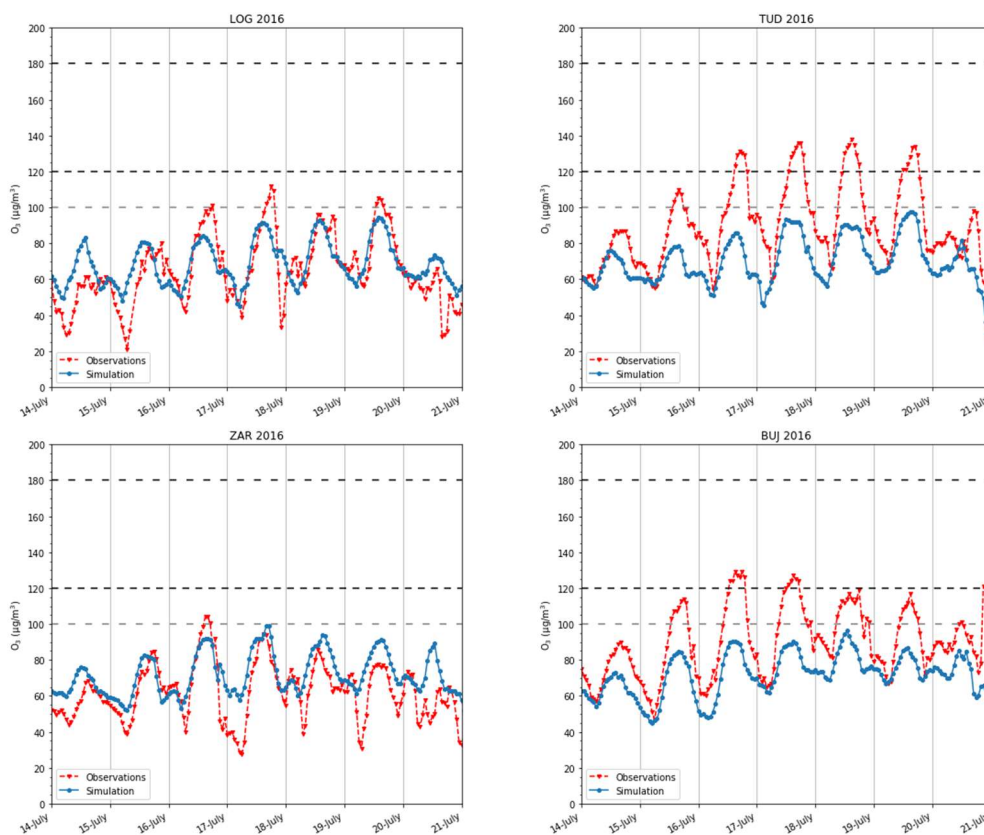


Figura 4-27. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones del Valle del Ebro.

En el valle del Ebro se destacan dos situaciones diferenciadas.

- Por un lado, en las ciudades como Logroño (LOG) y Zaragoza (ZAR), que no mostraron valores elevados de concentración de ozono durante el episodio de contaminación. El modelo ha reproducido con un grado elevado de precisión las concentraciones registradas en estas estaciones. Los ciclos día-noche en estas concentraciones se deben en gran medida a la eliminación del ozono por efecto de los NO_x de las emisiones antropogénicas locales.

- Por otro lado, las estaciones de Bujaraloz (BUJ) y Tudela (TUD) experimentaron concentraciones superiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todo el episodio. La estación de Tudela registró valores ligeramente más altos que Bujaraloz, con un patrón que se asemeja más al que mostraron las estaciones de la Cornisa Cantábrica (véase más adelante el análisis de esta zona), registrándose los valores máximos de concentración de ozono los días 18 y 19 de julio. En contraposición, en las partes más bajas del Valle del Ebro, en BUJ, las concentraciones más altas se registraron con anterioridad, concretamente los días 16 y 17 de julio. No obstante, las concentraciones de ozono simuladas por el modelo son notablemente inferiores a las concentraciones observadas. Así, el ciclo diario del ozono ha sido reproducido pero su amplitud no alcanza los valores máximos y mínimos de los registros. El carácter marcado del ciclo del ozono podría sugerir una infraestimación de las emisiones en las proximidades de TUD y BUJ que podrían tener una considerable influencia en los niveles de ozono durante los días del episodio.

Con el fin de evaluar la importancia de las aportaciones desde este valle hacia la Cornisa Cantábrica, y más concretamente hacia la CAV, durante los días de registros de mayor concentración de ozono, se ha representado un corte vertical a lo largo del valle (Figura 4-28, corte A-A'). La extensión de este plano va desde el inicio del valle del Ebro en el Mediterráneo (A'), hasta el Sur de la CAV (A'), concretamente hasta la localización de la estación de medición de fondo de Valderejo.

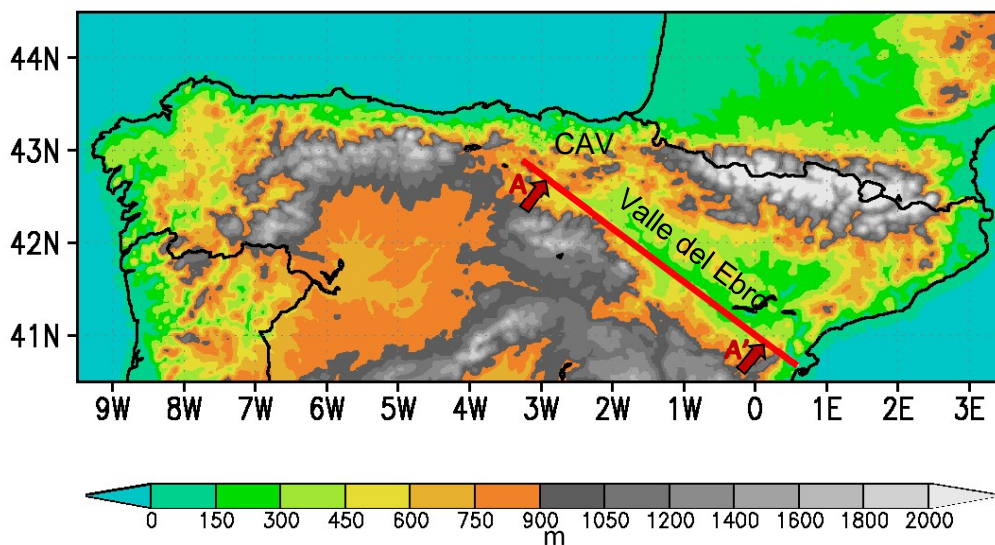


Figura 4-28. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d03 para el análisis de los procesos atmosféricos y mecanismos de transporte de contaminantes en el Valle del Ebro para el episodio de julio de 2016.

Durante el día 16 los vientos en el valle los vientos en el valle fueron de escasa intensidad, tanto en superficie como a 800 m s.n.s. (Figura 4-13). Ha de tenerse en cuenta que los vientos mostrados en las representaciones verticales de la atmósfera son vientos proyectados, es decir, los vientos de componente O-SO se muestran de izquierda a derecha, mientras que los vientos de componente SE-E se muestran de derecha a izquierda. En la Figura 4-29 se muestran las concentraciones de ozono simuladas en ppb ($1 \text{ ppb O}_3 \approx 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ O}_3$) y los vientos simulados para los días en los que se produjo el transporte de contaminantes desde el Valle del Ebro hacia la CAV. Las concentraciones de la simulación se obtienen en ppm y se muestran en ppb para simplificar los cálculos que implicaría calcular los $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para diferentes presiones y temperaturas.

Durante el día 16 de julio se han simulado concentraciones de ozono superiores a 48 ppb en la mitad oriental del valle, valores que se extienden desde la superficie hasta los 1400 m s.n.s. Mientras tanto, en la mitad oriental no se han simulado concentraciones elevadas a excepción de las concentraciones superiores a 50 ppb en el extremo más occidental del valle que se extienden hasta los 800 m s.n.s.

Durante el día 17 de julio los vientos en superficie en el Valle del Ebro fueron de componente SE (Figura 4-17). En el plano vertical se observa la convergencia de vientos de NE y SE por encima de la capa límite que, durante las primeras horas de este día, se situó aproximadamente a unos 800 m s.n.s. Por debajo de esta capa predominó el viento ascendente del valle, esto es, viento del SE. A partir de las 12 UTC la capa límite ascendió hasta aproximadamente 1400 m s.n.s (Figura 4-29), y las masas de aire hasta esa altura estuvieron bien mezcladas en la mayor parte del valle, tal y como lo reflejan las concentraciones elevadas de ozono (46-50 ppb) que fueron transportadas progresivamente hacia la CAV durante la tarde.

Durante el día 18 de julio, en la mitad occidental del Valle del Ebro se produjeron vientos intensos del SE durante toda la jornada (Figura 4-18). En la CAV estos vientos convergieron con vientos de componente SO en su parte más occidental, de lo que también podría desprenderse el transporte de ozono desde Madrid hacia las zonas altas del Valle (Figura 4-18). En la Figura 4-29 se puede comprobar cómo durante este día nuevamente se transportaron masas de aire con concentraciones elevadas de ozono desde el Valle del Ebro hacia la CAV.

El día 19 de julio, cuando comenzó la aproximación del frente frío a la Cornisa Cantábrica, se observó un cambio de patrón en la dirección del viento del valle simulado

por encima de los 1000 m s.n.s. que coincide con el empuje producido por la masa atlántica. Este frente dio lugar al giro del viento en altura de SE a SO-O (Figura 4-30). En las capas cercanas a la superficie persistió el viento del SE, produciendo transporte de ozono hacia la CAV. A las 16 UTC del día 19 las concentraciones simuladas fueron superiores a 50 ppb en la parte alta del valle (Figura 4-32) que serían concurrentes con la entrada del penacho de Madrid hacia la zona alta del valle (Figura 4-25).

El descenso de concentraciones de ozono producida por la masa de aire atlántica se ve reflejada en la Figura 4-30 durante el día 20 de julio. A las 12 UTC en altura por encima de los 1200 m s.n.s. todo el valle mostró una disminución drástica de concentraciones, alrededor de 36-40 ppb frente a las 46-50 ppb del día previo. En superficie, en cambio, se mantuvieron los vientos de componente SE en la mitad inferior del valle originando concentraciones elevadas de ozono de 44-46 ppb. Durante este día la banda frontal afecta la zona del Golfo de Bizkaia y la zona alta del valle, pero no así a su zona inferior. Los vientos del NO producidos en el Golfo de Bizkaia transportaron los contaminantes desde Bilbao tierra adentro hacia el valle, provocando un penacho de concentraciones el día 20 a las 12 UTC en el extremo oeste del Valle con concentraciones superiores a las 54 ppb. A las 16 UTC la banda frontal se situó sobre el resto de valle provocando precipitaciones contribuyendo a la disminución de las concentraciones de ozono.

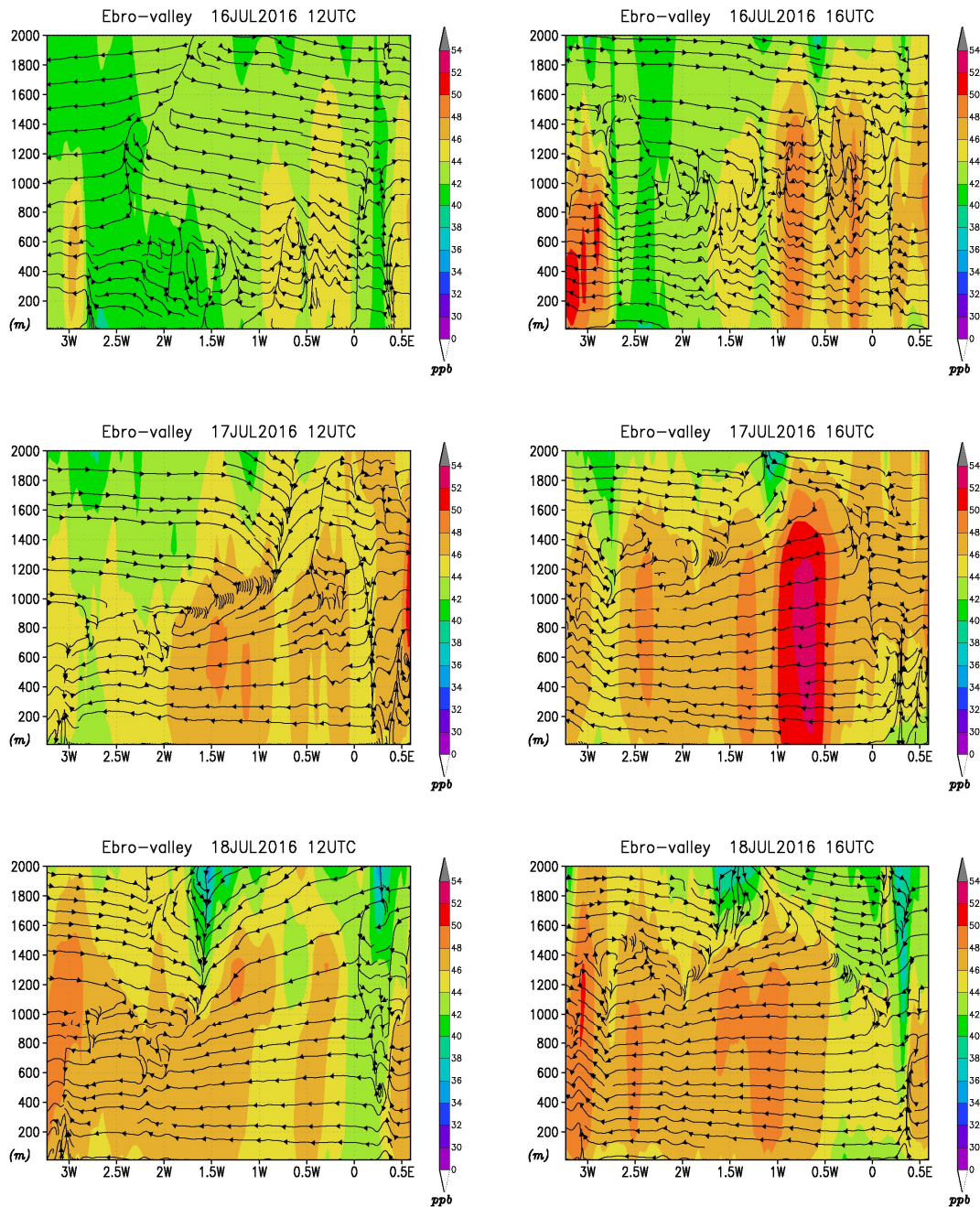


Figura 4-29. Cortes verticales a lo largo del Valle del Ebro de las concentraciones de ozono simuladas (escala de colores) y corrientes del viento horizontal (líneas) proyectado junto con el viento vertical amplificado (x10) en altura sobre la superficie, los días 16, 17 y 18 de julio de 2016 a las 12 y 16 UTC.

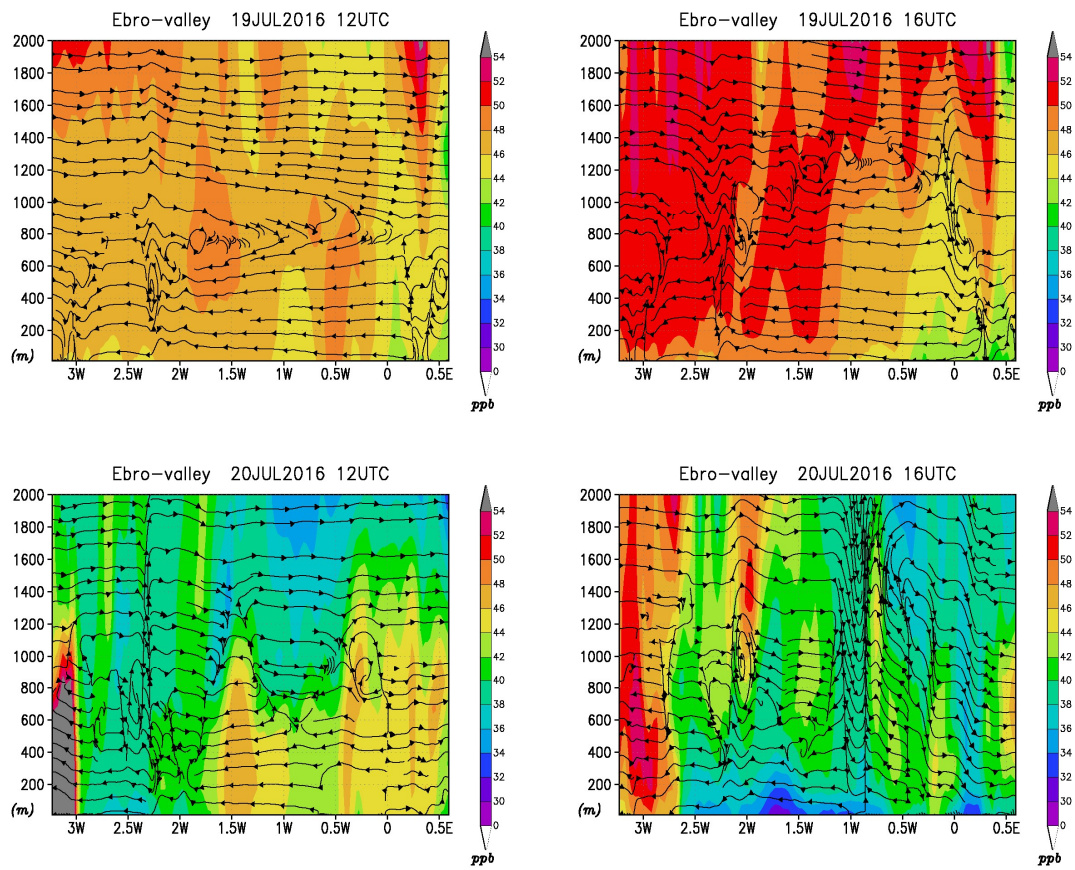
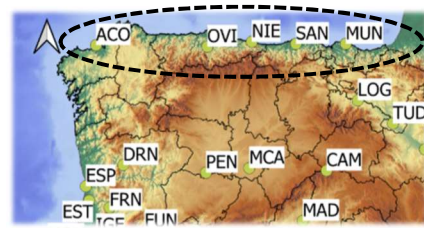


Figura 4-30. Igual que la Figura 4-29 para los días 19 y 20 de julio de 2016 a las 12 y 16 UTC.

Cornisa Cantábrica



En la Cornisa Cantábrica el episodio comenzó simultáneamente a lo largo de toda su geografía. En la Figura 4-31 se muestra la evolución de las observaciones de la concentración de ozono para las estaciones de A Coruña (ACO), Niembro (NIE) y Mundaka (mund).

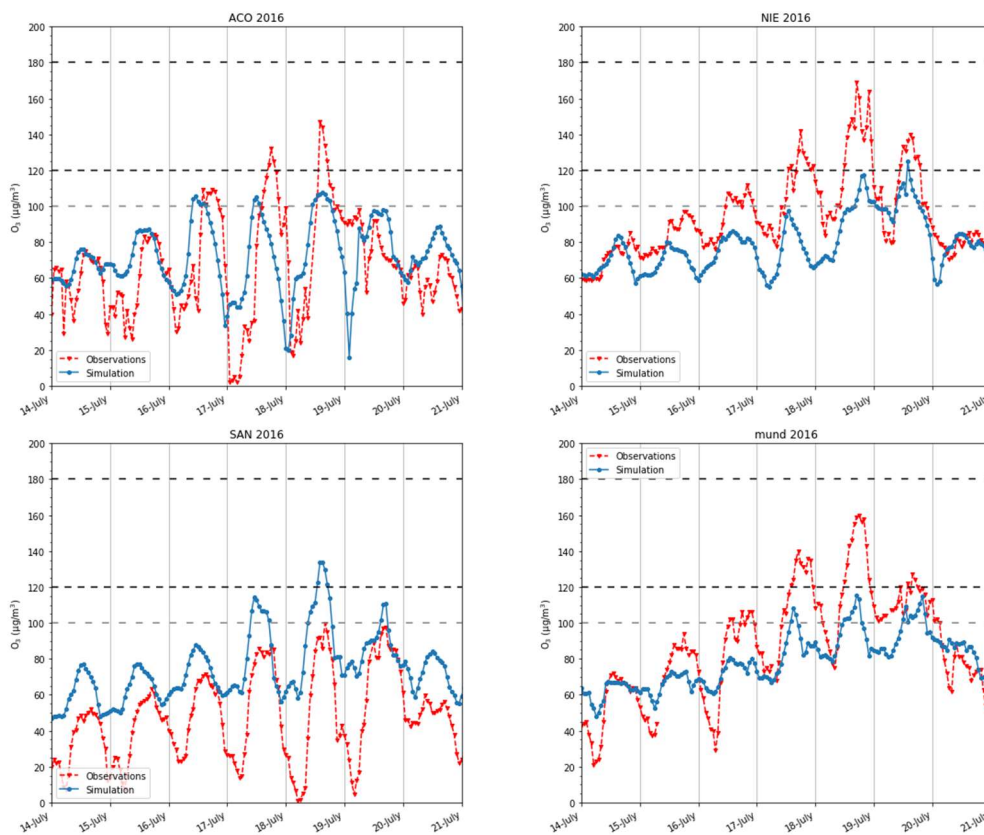


Figura 4-31. Igual que la Figura 4-11 para las estaciones de la Cornisa Cantábrica.

Los días 15 y 16 de julio tuvo lugar el inicio de la fase de acumulación con la entrada de masas de aire contaminadas desde la costa francesa y Canal de La Mancha a través del Golfo de Bizkaia (Figura 4-12 y Figura 4-13). Las concentraciones máximas de ozono se registraron los días 17 y 18 de julio, superándose los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, y coincidente con la transición hacia vientos de componente SE y S. El día 19 de julio, con el paso del frente atlántico, las concentraciones bajaron significativamente en su extremo occidental, tal y como puede comprobarse en la estación de ACO. Sin embargo, la concentración no descendió en el resto de las estaciones situadas en el centro y

extremo oriental, en las que durante este día todavía se superó el VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono coincidiendo con el arrastre prefrontal del ozono acumulado los días previos con vientos de componente SO.

Los resultados de la simulación fotoquímica han reproducido adecuadamente la evolución de este episodio en esta región, que es la región diana de este estudio. Los resultados muestran el ascenso progresivo de las concentraciones de ozono hasta su disminución con el paso del frente atlántico. También se ha reproducido adecuadamente el ciclo diario de formación y consumo del ozono, de la cual se deduce una buena aproximación de la estimación de las emisiones.

A nivel cuantitativo, de forma general, los resultados de la simulación infraestiman las observaciones de las concentraciones de ozono. La excepción es la estación de Santander (SAN), donde la baja resolución de la malla en esa zona puede que conlleve una menor titración del ozono por los NO_x y que podría explicar la sobreestimación del ozono simulado. La infraestimación de ozono en la Costa Cantábrica, a excepción de Santander, sugiere una aportación adicional de ozono de fondo a esta región, ya sea desde el mar en su fase de acumulación o desde el Valle del Ebro y/o Madrid en su fase de máximos, que el modelo no capta. Este hecho también podría deberse a causa de una infraestimación general de las emisiones, tal y como ya señalan otros estudios (Oikonomakis et al., 2018).

La modelización fotoquímica en este episodio reitera la evidencia científica ya existente sobre la evolución de este tipo de episodios en la Cornisa Cantábrica previamente realizados por el GIA (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro, 2007; Valdenebro et al., 2011) y confirma los procesos de formación y mecanismos de transporte en esta zona, en este caso empleando modelos fotoquímicos. Adicionalmente, para la región de la CAV se ha realizado una cuantificación de estos aportes a través de la herramienta IPR del CAMx que se detalla en el subapartado 4.1.2. de este capítulo.

Evaluación estadística de las concentraciones de ozono

En esta evaluación se presentan los índices estadísticos enumerados en el Anexo II que permiten analizar el grado de corrección de la modelización fotoquímica. Se ha realizado esta evaluación para todas las estaciones de la PI mostradas en la evaluación de la modelización fotoquímica previa.

De acuerdo con los índices estadísticos mostrada en la Tabla 4-1, la simulación realizada para la PI supera ampliamente los parámetros de calidad aceptables para este tipo de simulaciones fotoquímicas. Los índices estadísticos obtenidos en esta simulación fotoquímica se han comparado con los de otros estudios de similar naturaleza (Nopmongcol et al., 2012; Giordano et al., 2015; Bessagnet et al., 2016; Oikonomakis et al., 2018). Bajo el criterio aplicado en estos estudios se considera que el valor de los índices obtenido en esta simulación fotoquímica ha sido razonablemente bueno, con coeficientes r superiores a 0,7 e IOA superiores a 0,7.

La simulación destaca por su buena correlación con las observaciones para las estaciones de Madrid (MAD) y Vic (VIC), con un IOA de 0,86, y r superiores a 0,8 en ambos casos. Para las estaciones ubicadas en la cercanía de la costa de Portugal (ESP, EST, MOV, IGE, QMA y OLI), en las que se superó ampliamente el límite legal octohorario de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante varios días del episodio, el IOA es cercano a 0,8 y r superiores a 0,7. La infraestimación de las concentraciones de ozono simuladas que ha sido mencionado a lo largo de este análisis queda patente en los valores negativos del MB y NMB.

Tabla 4-1. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire de la PI durante el episodio del 14 de julio al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
ACO	4	21	6%	27	0,45	0,64	98%
NIE	-16	18	-17%	23	0,71	0,68	100%
SAN	26	27	56%	31	0,75	0,66	99%
mund	-9	17	-10%	21	0,79	0,86	98%
LOG	4	11	5%	14	0,72	0,79	99%
TUD	-20	20	-22%	24	0,83	0,66	100%
ZAR	10	12	16%	15	0,69	0,72	100%
BUJ	-18	18	-20%	21	0,86	0,69	100%
PEN	-19	20	-20%	24	0,64	0,65	100%
MCA	-2	21	-3%	27	0,69	0,67	99%
ESP	14	21	30%	25	0,77	0,80	100%
EST	13	22	23%	27	0,86	0,79	100%
MOV	-9	15	-11%	20	0,79	0,82	100%
IGE	2	16	3%	20	0,81	0,83	100%
QMA	0	14	0%	19	0,72	0,81	100%
OLI	0	15	0%	20	0,79	0,84	99%
FRN	-5	16	-5%	20	0,71	0,75	100%
FUN	-5	14	-6%	17	0,65	0,69	100%
MER	-20	26	-22%	31	0,78	0,66	100%
CAC	-39	41	-35%	46	0,63	0,55	100%
MAD	2	17	2%	20	0,80	0,86	99%
CAM	1	13	1%	16	0,69	0,76	98%
TOL	-11	16	-13%	19	0,81	0,80	99%
CIU	-18	22	-23%	28	0,55	0,65	100%
ALB	-8	13	-10%	16	0,67	0,73	100%
ALM	-5	13	-6%	16	0,47	0,56	99%
MAL	6	11	9%	15	0,65	0,77	100%
LBA	-12	13	-13%	14	0,69	0,65	97%
HUE	-9	16	-10%	18	0,80	0,77	100%
CAD	-20	20	-20%	21	0,66	0,53	97%
JMG	3	7	4%	9	0,82	0,89	100%
SEV	-23	26	-26%	31	0,71	0,65	100%
VAL	-13	24	-21%	31	0,48	0,63	100%
BAR	-6	15	-10%	19	0,59	0,72	100%
MON	-9	14	-9%	18	0,77	0,83	100%
VIC	-8	22	-11%	25	0,82	0,86	100%
IBI	-9	17	-11%	22	0,51	0,58	99%
CTD	-4	16	-5%	21	0,55	0,58	100%

Emisiones biogénicas mejoradas y su impacto en la evaluación de ozono

En este apartado se muestran las diferencias de las concentraciones de ozono simuladas para este episodio empleando dos inventarios distintos de emisiones de origen biogénico. La simulación empleada en este trabajo incluye las emisiones biogénicas mejoradas derivadas de emplear el Inventario Forestal Nacional de España en MEGAN. Se han comparado los resultados de esta simulación con los correspondientes al empleo de bases de datos (BBDD) de usos de suelo que son los suministrados por defecto por el modelo MEGAN.

En la Figura 4-32 se muestran las diferencias de ozono simuladas empleando ambos inventarios: IFN-MEGAN y BBDD-MEGAN, Las diferencias corresponden a la resta IFN-MEGAN – BBDD-MEGAN, lo que da lugar a diferencias positivas cuando el ozono simulado es mayor con IFN-MEGAN que con BBDD-MEGAN. La utilización de IFN-MEGAN supone un ligero incremento de concentraciones de ozono sobre la Cornisa Cantábrica y sobre el Océano Atlántico y Mar Cantábrico. La Cornisa Cantábrica es una de las zonas con más vegetación de la Península Ibérica y por tanto presenta mayor emisión de COV que en otros lugares. Así, las principales diferencias entre ambas simulaciones se muestran en este lugar y en sus regiones limítrofes.

Las máximas diferencias sobre el ozono simulado empleando los dos inventarios de emisiones han sido de aproximadamente $+12,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en línea con el valor de $+14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que muestran otros estudios que han documentado la sensibilidad a la mejora de este tipo de emisiones utilizando bases de datos de usos de suelo mejoradas para su aplicación en simulaciones fotoquímicas (Jiang et al., 2019). En futuros estudios sobre Aerosoles Orgánicos Secundarios u otros contaminantes secundarios, la importancia de la mejora de estas emisiones será determinante en regiones como la que es objeto de estudio de esta tesis, a pesar del efecto reducido que tienen estas emisiones “mejoradas” sobre las concentraciones de ozono troposférico.

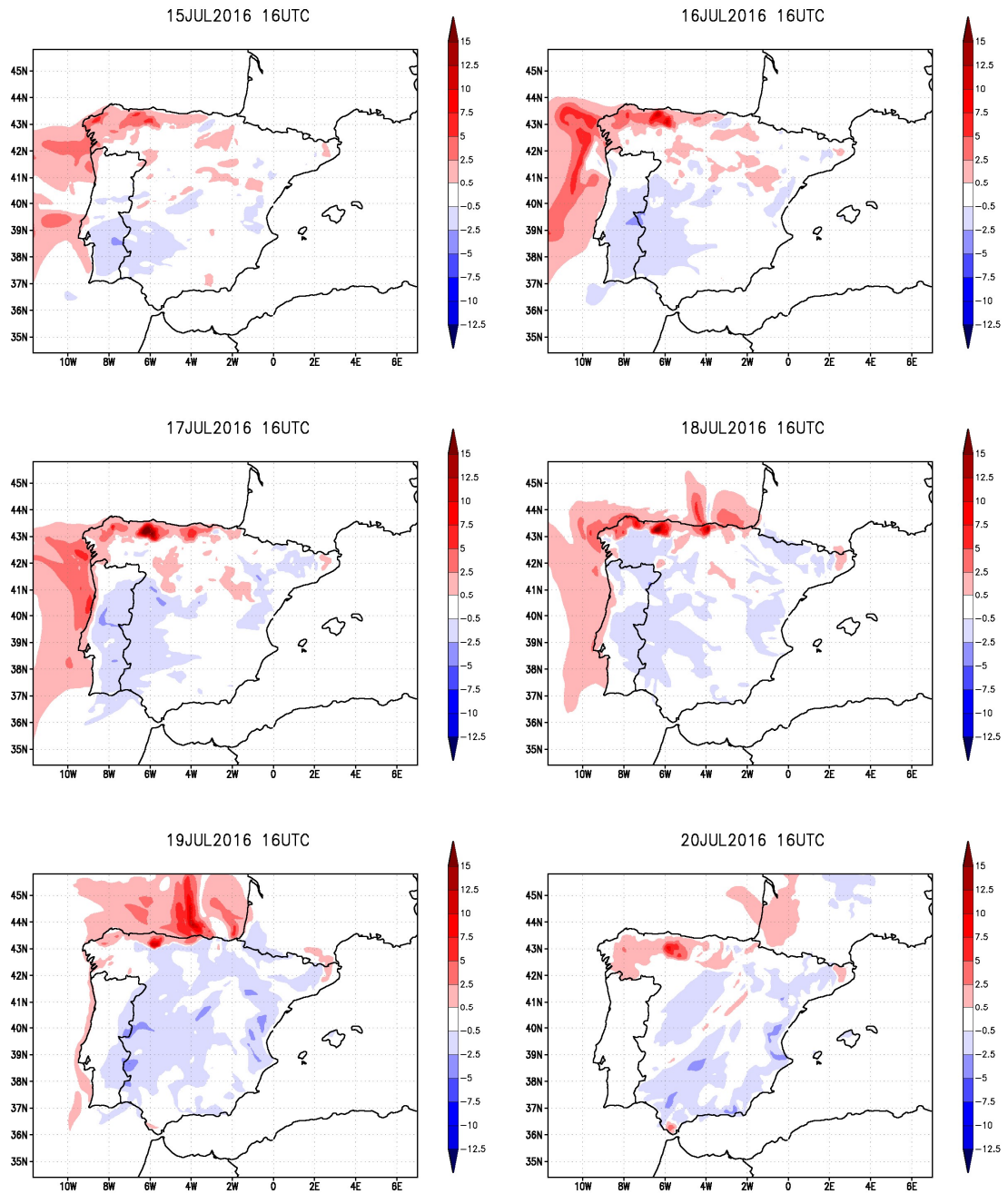


Figura 4-32. Diferencia de concentraciones de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) simuladas en superficie empleando MEGAN con dos inventarios de usos de suelo diferentes: Representación gráfica de diferencia entre MEGAN (alimentado con IFN) y MEGAN (alimentado por defecto con BBDD de MEGAN) para los días del episodio (15-20 de julio 2016) a las 16 UTC.

Recapitulación del episodio

La situación sinóptica durante los días 15-19 de julio de 2016 propició la superación de concentraciones horarias de ozono de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ principalmente en la mitad Noroeste Peninsular, mientras que en la mitad Sureste Peninsular no se registraron eventos de contaminación por este contaminante. Las superaciones se produjeron en la Cornisa Cantábrica, Costa Atlántica (O y NO de la PI), Cuenca del Duero, Cuenca del Tajo y en las ciudades de Madrid y Sevilla, así como en Vic, estación situada al Norte de Barcelona.

El sistema de modelización WRF-CAMx ha demostrado que en las ciudades de Madrid y Barcelona se generan masas de aire contaminado con concentraciones de ozono superiores a $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estas masas se transportaron por la Cuenca del Tajo con vientos del NE al comienzo del episodio y hacia la Meseta Norte con vientos del Sur al final del episodio para el caso de Madrid y hacia Vic para el caso de Barcelona, con las brisas características de la zona.

En el resto de las regiones las superaciones se debieron a la suma de las aportaciones locales-cercanas y de otras regiones próximas por transporte. En la Costa Atlántica y en la Cornisa Cantábrica el episodio comenzó casi de forma simultánea, con concentraciones más elevadas durante los primeros días (15 y 16 de julio) en la Costa Atlántica y posteriormente (17, 18 y 19 de julio) en la Cornisa Cantábrica. En ambas regiones, los resultados de la simulación muestran un patrón de transporte de ozono procedente del NE durante los días 15 y 16, mientras que los días 17 y 18 muestra un patrón procedente del SE desde del Valle del Ebro y del S procedente de Madrid. La disipación del episodio se produjo por la entrada de un frente frío atlántico. Esta disipación ocurrió de manera gradual de O a E de la PI, simulándose una bajada de concentraciones en primer lugar el día 18 de julio en la Costa Atlántica, coincidente con las observaciones y, posteriormente, el día 19 de julio a lo largo de la Cornisa Cantábrica. Ante esta situación, las masas de aire contaminadas fueron arrastradas de O a E en la zona prefrontal, dando lugar a concentraciones máximas de ozono en su desplazamiento para introducir aire “más limpio” por la parte trasera del frente.

Destaca el caso de Extremadura, donde las estaciones muestran concentraciones elevadas y persistentes a lo largo de todo el episodio. En las estaciones de Cáceres (CAC) y Mérida (MER), se registraron concentraciones de ozono superiores a $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todos los días analizados. De acuerdo con los resultados expuestos, esta región podría haber recibido contribuciones adicionales de ozono,

superiores a $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, procedentes tanto de la ciudad de Madrid y Toledo como de la costa atlántica al inicio del episodio y de la Cuenca del Guadalquivir hacia el final del episodio.

4.1.2. Comunidad Autónoma Vasca

Modelización meteorológica

Este subapartado está dedicado a una evaluación detallada de la modelización meteorológica en la CAV. Se muestra el análisis de la evolución general de temperaturas y vientos modelizados en superficie, representando y validando los resultados del modelo con las observaciones realizadas en una selección de estaciones representativas de la meteorología de la CAV. Finalmente, se incluye el análisis de los índices estadísticos calculados para las estaciones para las que se disponen de datos meteorológicos. Las estaciones seleccionadas para este análisis se muestran en la Tabla A-5 y Tabla A-6 del Anexo IV.

Evaluación cualitativa de la meteorología

En la Figura 4-33 se muestran las temperaturas superficiales simuladas con el modelo WRF para la malla de la CAV (d04). Los resultados de la simulación muestran el aumento progresivo de las temperaturas con el transcurso del episodio, observándose los valores máximos en la costa, en los valles cantábricos en el Valle del Ebro durante los días 17 a 19 de julio. Los días 18 y 19 de julio, en los que predominó el viento de componente S en superficie, las temperaturas en la costa se incrementaron hasta superar los 34° C. Finalmente, el día 20 de julio, con la entrada del frente frío y vientos de componente NO en la mitad norte del territorio (litoral y valles cantábricos), se produjo la bajada drástica de temperaturas, de más de 10°C respecto al día previo.

Las estaciones ubicadas en la franja costera de la CAV siguen un patrón muy similar a las mostradas en la Figura 4-34, que corresponde a la estación de Algorta. Los cambios en la dirección y velocidad del viento durante los regímenes de brisas registrados en las observaciones han sido reproducidos adecuadamente por el modelo, orientándose en cada caso con el sentido del valle (en este caso, en sentido NO-SE).

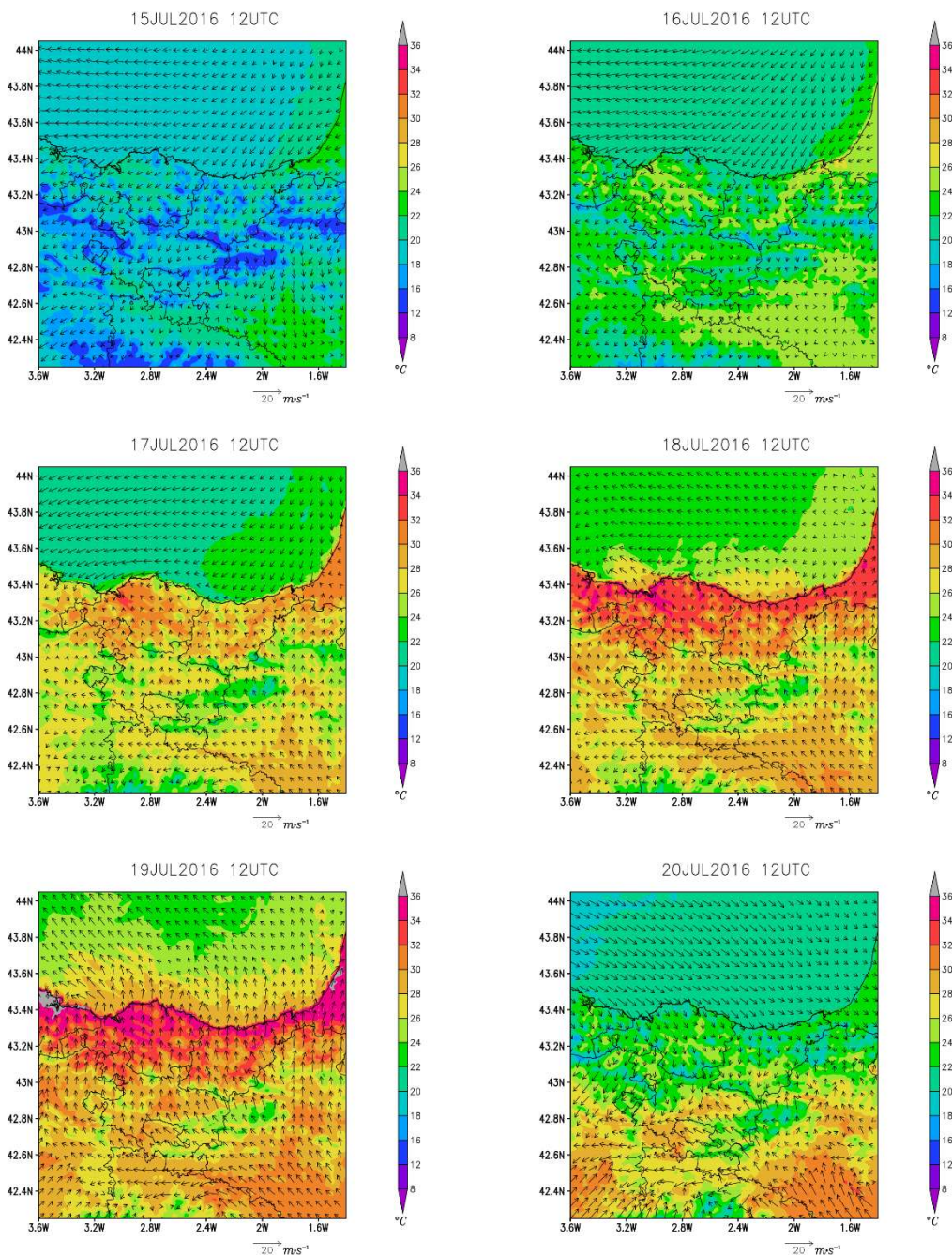


Figura 4-33. Campos de viento (vectores) y temperatura en superficie (escala de colores) de la modelización WRF en la malla de la CAPV (d04) para los días 15-20 de julio de 2016 a las 12 UTC.

Durante los días 15, 16 y 17 de julio se produjo el derrame nocturno de los valles, con vientos de componente SE en el caso de la estación de Algorta, ubicada en el estuario del Nervión, concretamente en la zona externa del puerto. Los días 15 y 16 de julio, durante el día, se produjo el acoplamiento del viento en superficie con el viento sinóptico de componente NE y E. El día 17 de julio comenzó a cambiar la situación meteorológica y se produjeron brisas marinas que sucedieron al derrame nocturno del SE. El día 18 de julio, con el inicio del viento del S, se inhibió la brisa de mar, y estos vientos se mantuvieron hasta el mediodía del 19, elevando las temperaturas por encima

de los 40° C. A mediodía del día 19 se produjo la entrada del frente atlántico y, como consecuencia, un cambio brusco en la dirección del viento de S a NO, que hizo disminuir la temperatura en más de 10°C en menos de 24 horas. El modelo ha reproducido satisfactoriamente toda la evolución y ha reproducido la entrada del frente 6 horas más tarde que en la observación de la estación (coincidente con la resolución temporal del anudado de WRF).

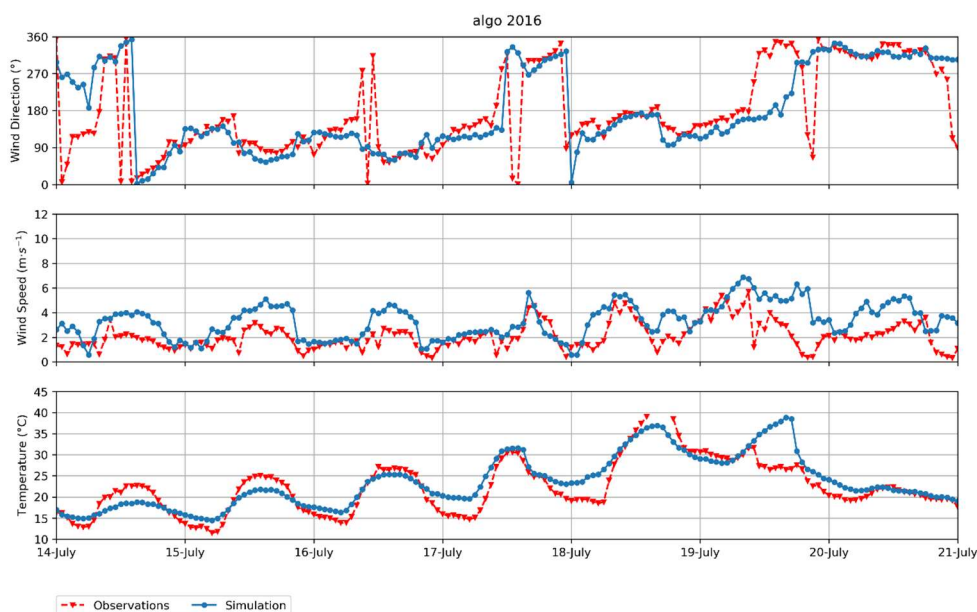


Figura 4-34. Comparación de las series temporales de dirección de viento, velocidad de viento y temperatura observadas (rojo) y simuladas (azul) para la estación de Algorta para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

La estación de Deusto en Bilbao muestra un comportamiento similar a la estación de Algorta, donde se observaron los derrames nocturnos durante los días 15, 16 y 17 de julio, de componente S (Figura 4-35). Fue el día 18 de julio, día en el que se registraron los valores máximos de ozono, en el que se registró la máxima temperatura de todo el episodio (40°C) con vientos sinópticos de componente S. Posteriormente, el día 19 de julio, con el paso del frente a mediodía, la temperatura disminuyó significativamente. Una vez más, el modelo meteorológico ha reproducido adecuadamente estos cambios, incluido el paso del frente, con el retraso de varias horas mencionado anteriormente.

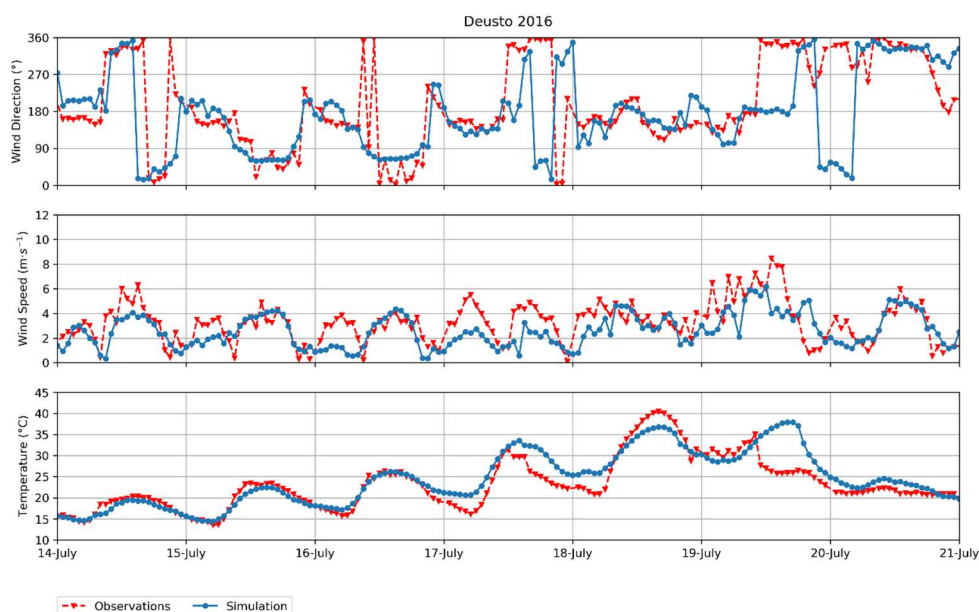


Figura 4-35. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Deusto.

Los resultados de la simulación meteorológica en los valles cantábricos reproducen un patrón similar al mostrada para el litoral. En esta zona, predominaron los vientos anabáticos durante el día (de componente N en el caso de Azpeitia), y los vientos catabáticos durante la noche (de componente O-SO). Este ciclo se puede comprobar en las observaciones de la estación de Azpeitia correspondientes a los días 15, 16 y 17 de julio (Figura 4-36). La simulación meteorológica en el interior de los valles resulta menos precisa ya que está condicionada por su compleja orografía. Por ello, los resultados de la modelización presentan una mayor desviación respecto a las observaciones en comparación con otras estaciones.

En las estaciones de observación en altura, el comportamiento registrado difiere del que muestran otras estaciones en la CAV. El comportamiento de la estación de Jaizkibel (Figura 4-37), debido a su ubicación en altura, a 510 m s.n.m difiere del que muestran otras estaciones del litoral. En Jaizkibel el viento sinóptico fue del E-NE durante los días 15, 16 y 17 de julio. El 18 de julio se produjo un cambio en la dirección del viento y, tal y como sucedió en el resto de las estaciones, el paso del frente se ha reproducido con un retraso de aproximadamente 6 horas. A diferencia de lo que ocurre en las estaciones de superficie, en altura la temperatura aumentó gradualmente según avanzó el episodio, alcanzándose 30°C la noche del 18 al 19 de julio.

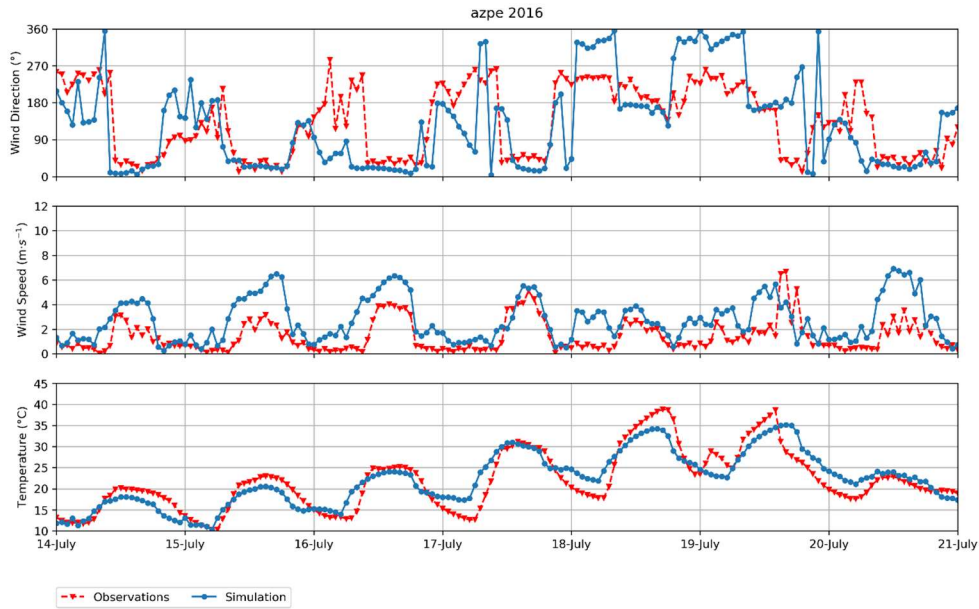


Figura 4-36. Igual que la Figura 4-34 para para la estación de Azpeitia.

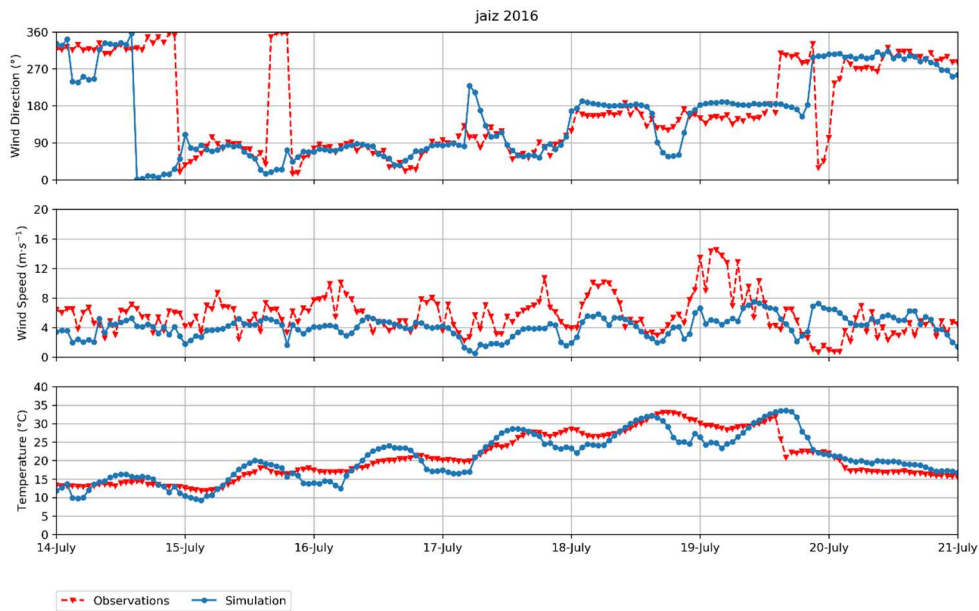


Figura 4-37. Igual que la Figura 4-34 para para la estación de Jaizkibel (510 m s.n.m.).

La estación de Oiz, que se ubica a 980 m s.n.m. permite evaluar la situación sinóptica desacoplada con los procesos en la costa y en el fondo de los valles. Su comportamiento es muy similar al mostrado para Jaizkibel: predominaron los vientos del E durante los días 15 y 16 de julio, mientras que el 17 de julio, comenzó a cambiar la dirección del viento, girando a componente S hacia el final del día y, posteriormente, el día 18 a NO con el paso del frente atlántico (Figura 4-38). En general, el modelo ha reproducido los cambios de dirección de viento y de temperatura. No obstante, puede observarse una infraestimación de la intensidad del viento, más evidente en la noche del 18 al 19 de julio.

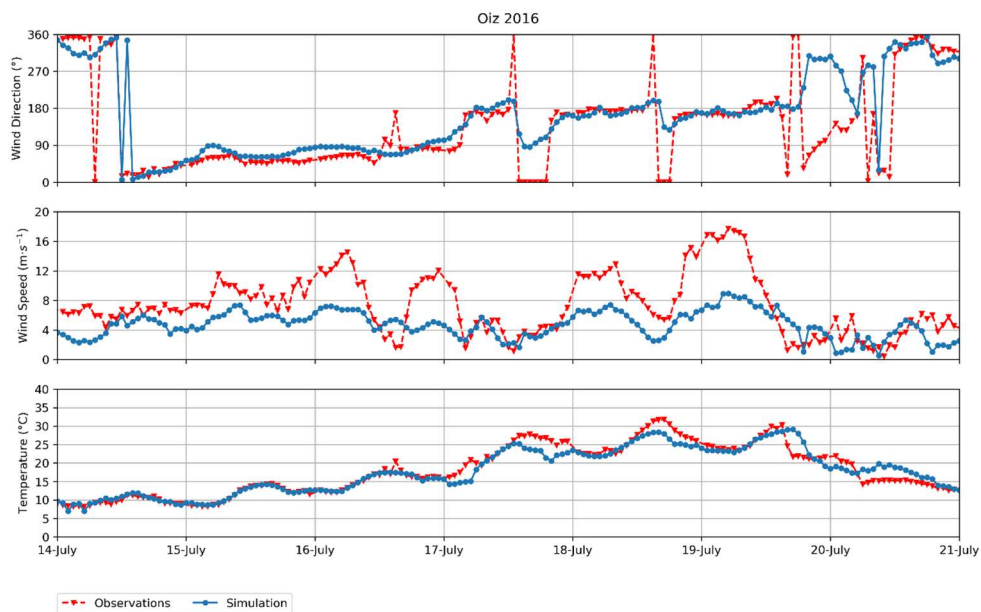


Figura 4-38. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Oiz (980 m s.n.m.)

Para el análisis de las cuencas interiores, se han analizado las estaciones de Valderejo y Elciego. En Valderejo, tanto los resultados de la simulación meteorológica como las observaciones en la estación destacan por sus bajas intensidades de viento (Figura 4-39). Durante los días 15 y 16 de julio el viento predominante fue del E, mientras que el modelo simula vientos de componente NE. Durante los días 17, 18 y 19 el modelo simula drenajes nocturnos con vientos de componente NO y vientos del S durante el día, mientras que las observaciones de viento siguen siendo de componente E, con ligeras variaciones a S. Estas desviaciones respecto a las observaciones se deben a la complejidad del terreno en el entorno de este parque natural y a la ubicación de la estación de medida, que se ubica al NO de una colina adyacente. Esta ubicación propicia que el viento que debiera orientarse con el valle sea obstaculizado por la colina y se desvíe hacia componente E en la estación de medida. Este efecto es más evidente en los flujos de derrame nocturnos con estabilidad atmosférica. Las temperaturas diarias

modelizadas siguen los ciclos observados y presentan diferencias máximas en los picos de 5°C con los vientos del S.

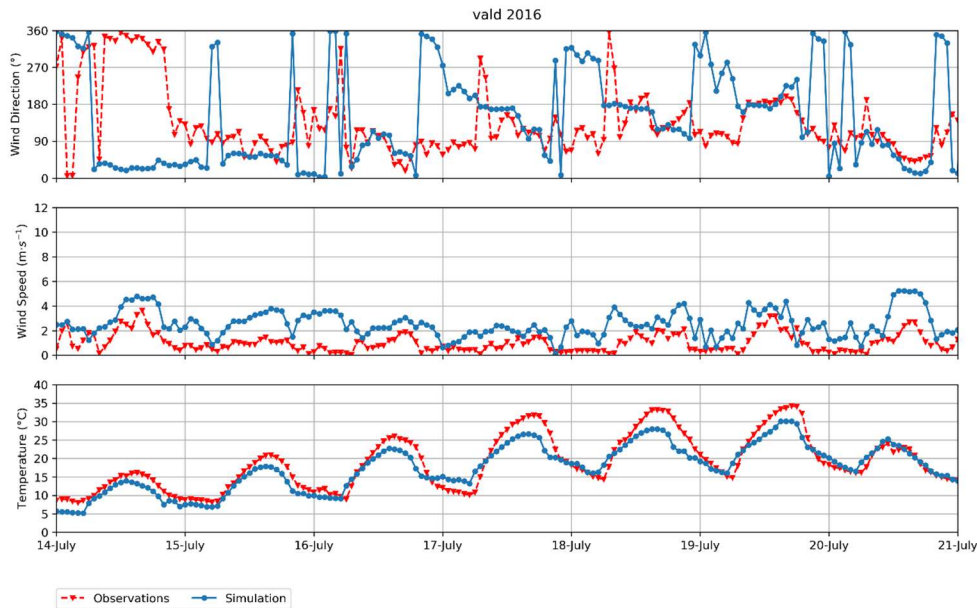


Figura 4-39. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Valderejo.

En la estación de Elciego, ubicada al Sur de Álava, en el Valle del Ebro, la situación meteorológica observada y simulada difiere a lo acontecido en el resto de la CAV, en gran medida debido a su localización en otra cuenca aérea y a la orientación del valle en el que se localiza (O-E). Las observaciones muestran el predominio de vientos de componente O desde el día 15 de julio y hasta el mediodía del 16 de julio, que son paralelos al valle, mostrando un ligero cambio a N a partir del mediodía del día 16 de julio (Figura 4-40). A partir del mediodía del día 17, la dirección del viento pasó a ser de componente E hasta el final del episodio. El modelo ha reproducido la transición del día 17, tanto la dirección como en la intensidad de viento. La entrada de vientos del E procedentes de la parte oriental del Valle del Ebro refuerza la hipótesis expuesta previamente sobre el transporte de contaminantes procedentes de la Cuenca Mediterránea Occidental a través de este valle hacia la Cornisa Cantábrica.

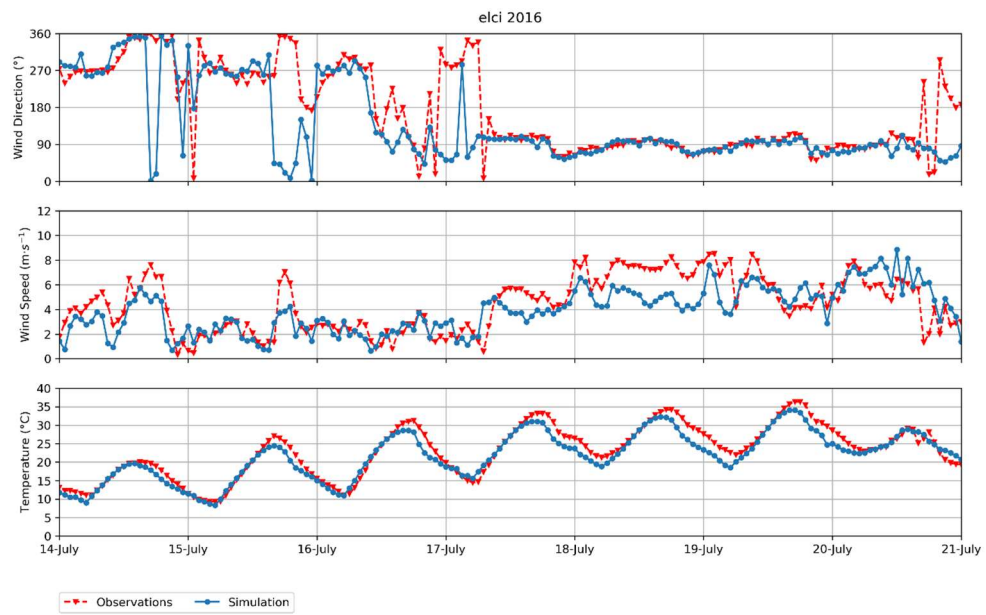


Figura 4-40. Igual que la Figura 4-34 para la estación de Elciego.

Evaluación estadística de la meteorología

En el Anexo IV se ha recogido la estadística pormenorizada para las 19 estaciones de observación meteorológica en superficie de la CAV para este episodio. El promedio de los parámetros estadísticos se muestra en la Tabla 4-2. La modelización meteorológica cumple con los criterios aceptables de desempeño sugeridos por Emery et al. (2001), a excepción de los siguientes valores:

- ME para la temperatura, que sobrepasa ligeramente ($0,3^{\circ}\text{C}$) el criterio de $2,0^{\circ}\text{C}$ fijado por estos autores.
- MB de la velocidad del viento cuyo criterio máximo está fijado en $+0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La dirección del viento muestra un error medio (ME) elevado ($47,3^{\circ}$) que se justifica por la ubicación de las estaciones de la RCAPV, que como en el caso de Valderejo, se encuentran ubicadas en zonas donde se producen reorientaciones del viento debidos a la elevada complejidad de la orografía. Este hecho queda demostrado por la mejora del ME en las estaciones que se ubican en altura y por encima de la capa límite como la de Oiz. Adicionalmente, la intensidad de los vientos registrados es muy baja, por lo que el sensor de medición puede mostrar mayores variaciones. El predominio de vientos suaves durante el episodio también justifica que el valor del MB sea ligeramente superior al recomendado, ya que en valores bajos la desviación media puede verse amplificada significativamente.

Tabla 4-2. Evaluación estadística del desempeño del modelo meteorológico WRF para los índices estadísticos del episodio de ozono de 2016.

<i>Variable / Índice estadístico</i>	<i>MB</i>	<i>ME</i>	<i>IOA</i>
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-0,1	2,3	0,9
Velocidad del Viento ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,8	1,8	0,6
Dirección del Viento ($^{\circ}$)	-3,5	47,3	-

Modelización fotoquímica

Descripción general

Los resultados de la modelización realizada para la CAV se muestran en las Figuras 4-41 a 4-44. En esta serie de ilustraciones se observa el progresivo aumento de las concentraciones de ozono simuladas para los días 15-20 de julio a la misma hora (16 UTC).

Durante la fase de acumulación del episodio, 15 y 16 de julio (Figura 4-41 y Figura 4-42), el viento predominante fue de componente E, de componente NE en superficie siguiendo la convergencia hacia el interior de la CAV y acoplado con el viento en E en altura. Durante estos días, las máximas concentraciones de ozono se registraron a sotavento de la línea costera, en el S del territorio. Estos días se produjo el aporte de ozono procedente de la costa atlántica de Francia y el Canal de la Mancha.

Siguiendo con la fase de acumulación del episodio, el día 17 de julio predominaron las brisas en la vertiente norte de la CAV. Estos flujos provocaron el aumento de las concentraciones de ozono en el litoral y en los Valles Cantábricos, con valores superiores a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-42). En el interior del territorio el viento fue de poca intensidad y de componente S, mientras que en altura se ha reproducido un giro de componente NE a S.

El día 18 de julio comenzó la fase de máximas concentraciones. En esta fase, en superficie predominó el viento de componente S en todo el territorio, lo hizo también en altura en el interior de la CAV, mientras que en la superficie del mar predominó el viento de componente NE (Figura 4-43). Esta situación dio lugar a la acumulación de ozono sobre el litoral y sobre toda la superficie del mar cantábrico, desencadenando un incremento en las concentraciones de ozono ($> 110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Adicionalmente, durante este día se produjo el transporte de ozono desde el Valle del Ebro hacia la CAV.

El día 19 de julio comenzó la fase de disipación del episodio. Al inicio del día, ante la aproximación del frente, el viento giró de S a SO tanto en altura como en superficie (Figura 4-43). La simulación ha reproducido la entrada del frente a las 18 UTC y los vientos simulados giraron de SO a NO a lo largo de todo el litoral y en los Valles Cantábricos. Esta situación particular provocó concentraciones de ozono elevadas ($>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en el litoral tanto a mediodía como por la tarde. Durante este día se ha simulado una aportación de ozono desde Madrid y desde el Valle del Ebro. El paso del frente forzó el arrastre de contaminantes de O a E del territorio, lo que dio lugar a la

simulación de valores máximos de concentraciones durante esta tarde y a su posterior disminución drástica con el paso del frente, con reducciones en las concentraciones cercanas a $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En el litoral y en los Valles Cantábricos, el día 20 de julio el viento predominante en superficie y en altura fue de componente NO, no así en los valles interiores y el Valle del Ebro, que fue de componente variable y S durante la mañana y NO durante la tarde (Figura 4-44). Este hecho provocó una disminución notable de concentraciones de ozono, con concentraciones máximas simuladas de $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la vertiente norte. El día 20 por la tarde, los resultados de la modelización muestran un penacho procedente de Bilbao con una concentración de ozono del orden de $105 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, que se desplazó hacia el SO del territorio.

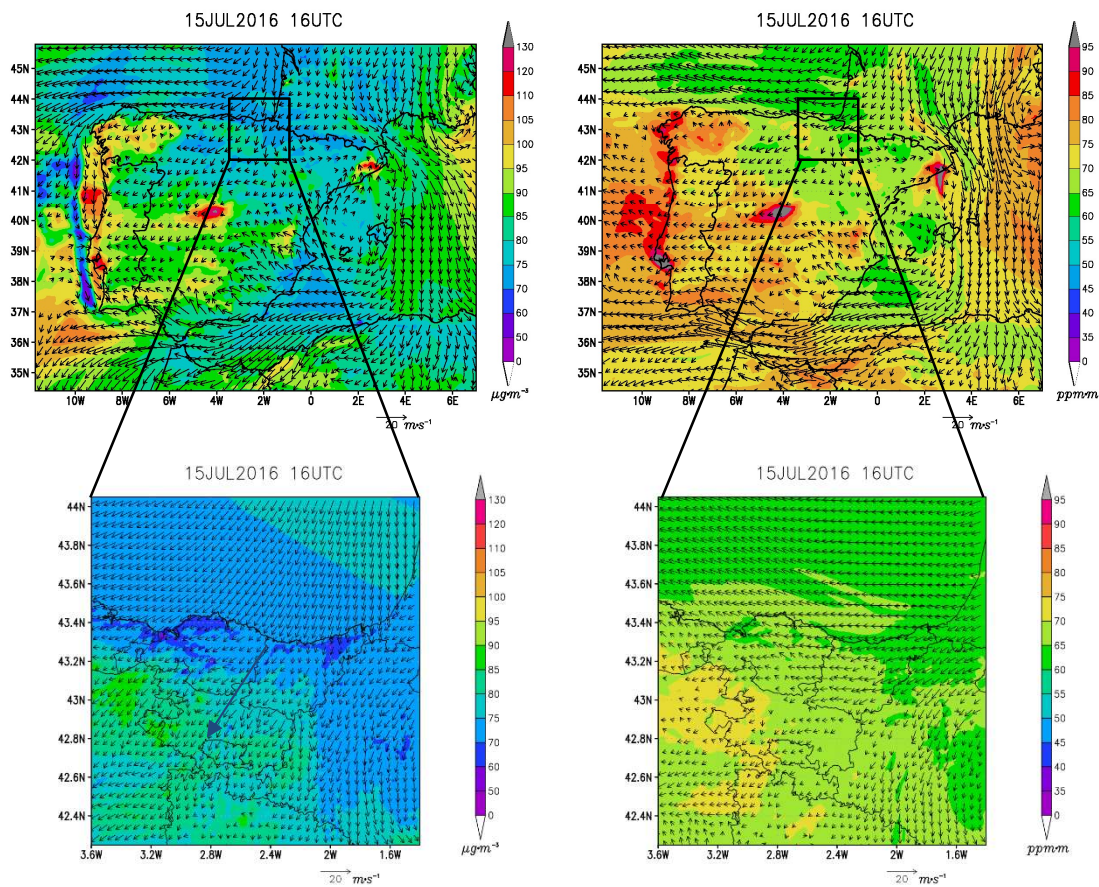


Figura 4-41. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 y d04 para las 16 UTC el día 15 de julio de 2016. Ozono y viento en superficie (paneles izquierdos) y concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. (paneles derechos). Vientos inferiores a $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se omiten gráficamente.

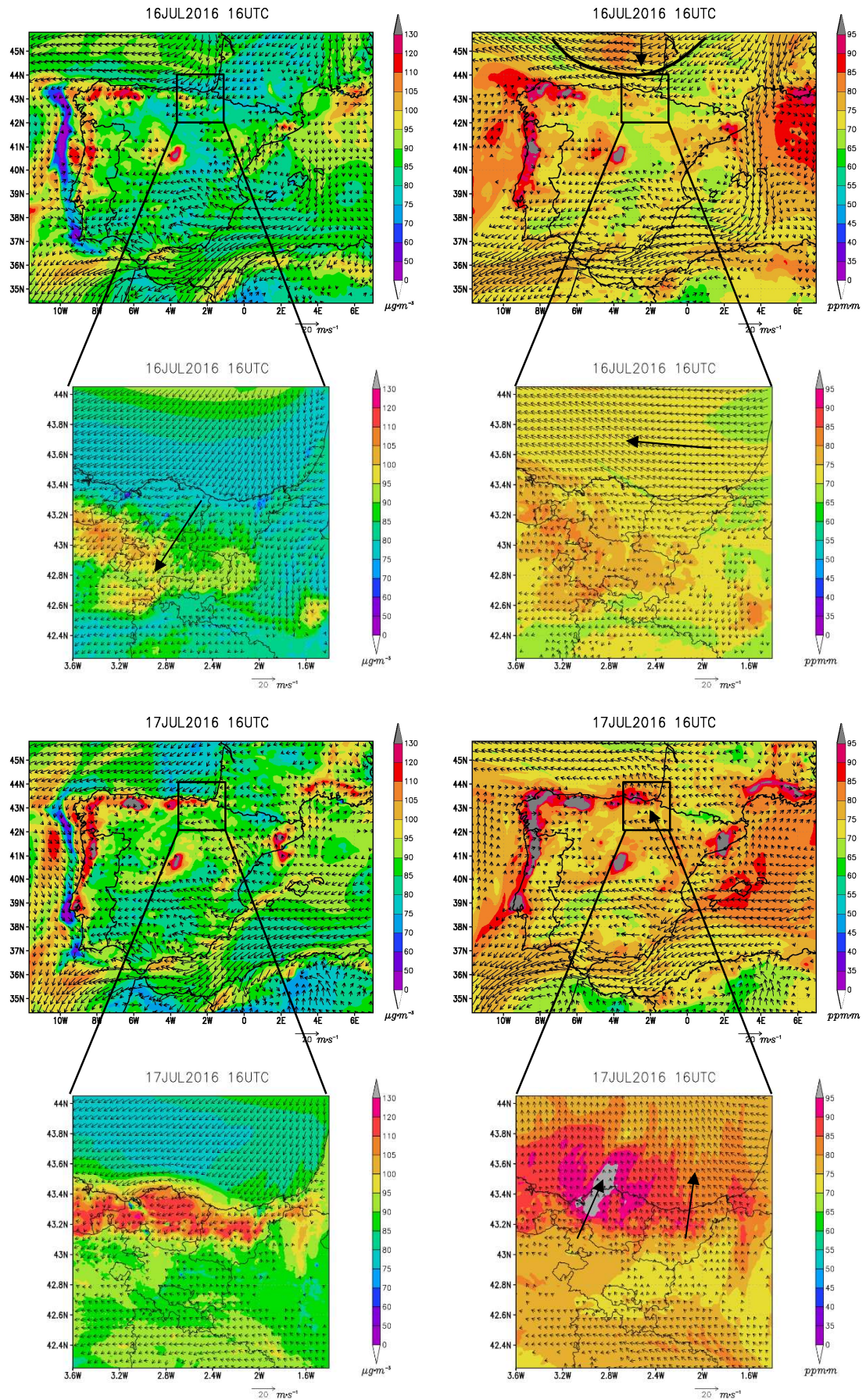


Figura 4-42. Igual que la Figura 4-41 para los días 16 y 17 de julio de 2016.

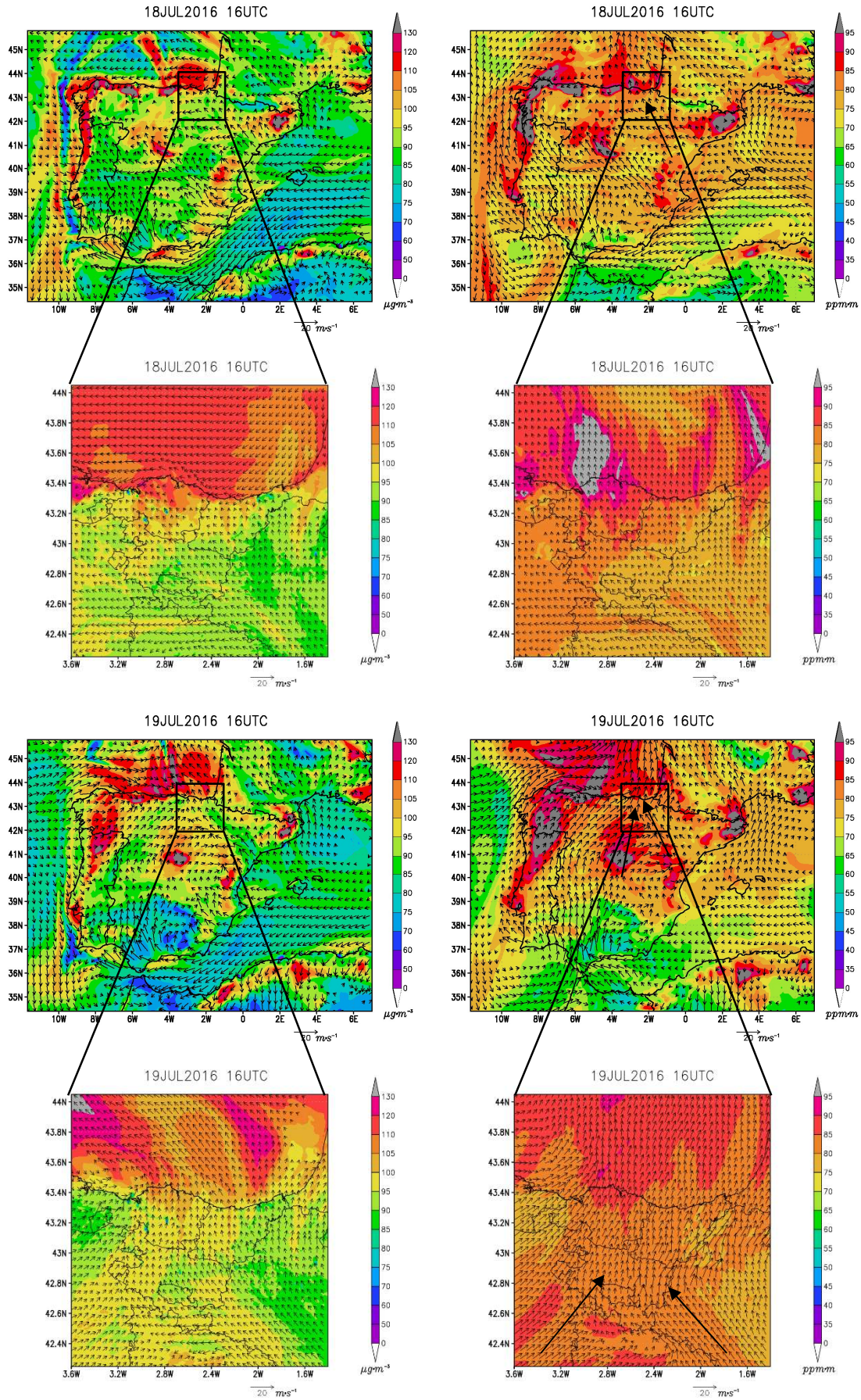


Figura 4-43. Igual que la Figura 4-41 para los días 18 y 19 de julio de 2016.

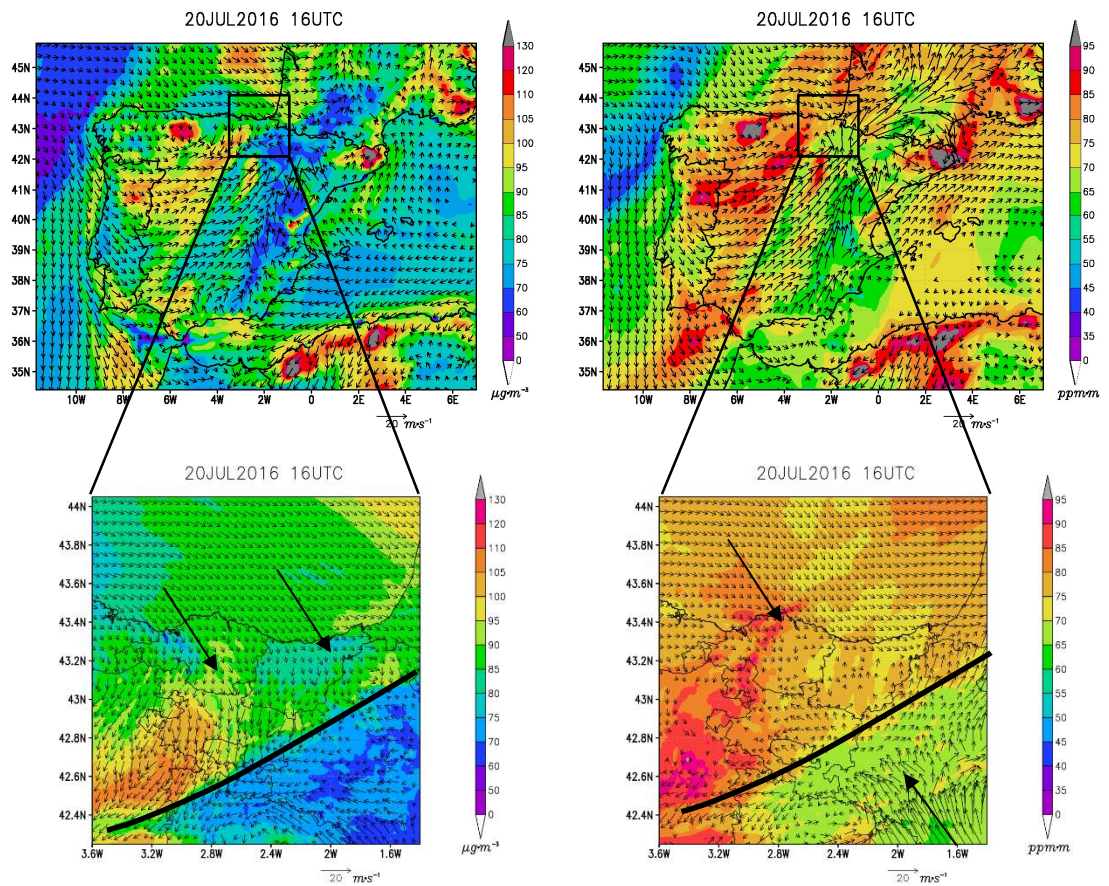


Figura 4-44. Igual que la Figura 4-41 para el día 20 de julio de 2016.

Descripción por zonas

Litoral

Las estaciones de fondo situadas en el litoral como Mundaka, Pagoeta y Jaizkibel (Figura 4-45) muestran un comportamiento muy similar a lo largo de todo el episodio. En las tres estaciones se superaron concentraciones de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono durante los días 17, 18 y 19 de julio. Además, durante la noche del 18 al 19 de julio, se mantuvieron concentraciones muy elevadas, del orden de $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con temperaturas cercanas a los 30°C con vientos del SE. Las simulaciones del modelo han replicado adecuadamente el comportamiento registrado por las observaciones, en particular los tres máximos registrados durante el episodio (17, 18 y 19 de julio). No obstante, esta réplica se ha producido con una leve infraestimación de los valores de las concentraciones.

El primero de los incrementos de ozono, el día 17 de julio, derivó de la entrada de ozono y precursores de ozono con las brisas locales (Figura 4-47). El segundo máximo, el 18 de julio, se debió a la acumulación de contaminantes en el mar y, el tercer máximo, al paso de la masa área contaminada que fue empujada por el frente que atravesó la CAV el 19 de julio. Se observa como Mundaka, al localizarse más al O que las otras dos estaciones, registró el último máximo de ozono con anterioridad a Pagoeta y Jaizkibel. Asimismo, el modelo ha reproducido el transcurso de esta fase de disipación con un retraso aproximado de 6 horas, coincidente con el retraso en la reproducción del paso del frente del modelo meteorológico (Figura 4-45).

El caso concreto de Muskiz (Figura 4-45) y San Julián, ambas localizadas al lado de una refinería, destacan por superar $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono durante los días 17, 18 y 19 de julio (no se muestran). En este caso, el modelo no ha reproducido correctamente este incremento debido a que las emisiones modelizadas en esta área se han emitido a nivel de superficie, contrariamente a lo que sucede en la realidad de esta gran instalación, que se emiten a la altura de las chimeneas, aproximadamente 200 m s.n.s. La simulación de estas emisiones en superficie deriva en grandes consumos de ozono ocasionados por los NO_x simulados por el modelo, pero que no representan la realidad de la zona. Por ello, dado el carácter industrial de esta localización, en el futuro se deberá optar por la modelización de la emisiones en altura en este tipo de emisiones puntuales de relevancia para los episodios de contaminación en la CAV.

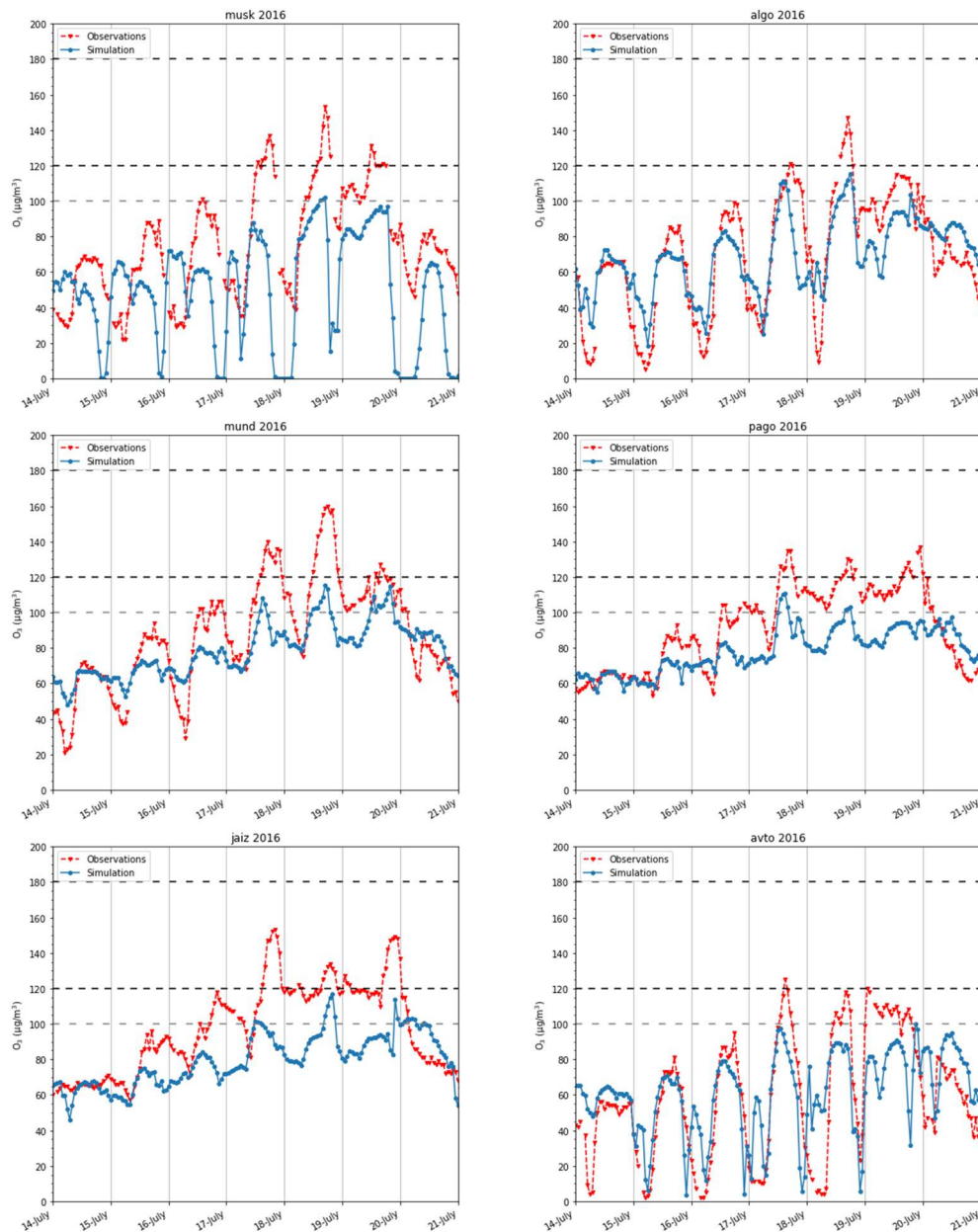


Figura 4-45. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones del Litoral de la CAV para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016 para el dominio de la CAV: Muskiz (musk), Algorta (algo), Mundaka (mund), Pagoeta (pago), Jaizkibel (jaiz) y Avenida Tolosa en Donostia / San Sebastián (avto).

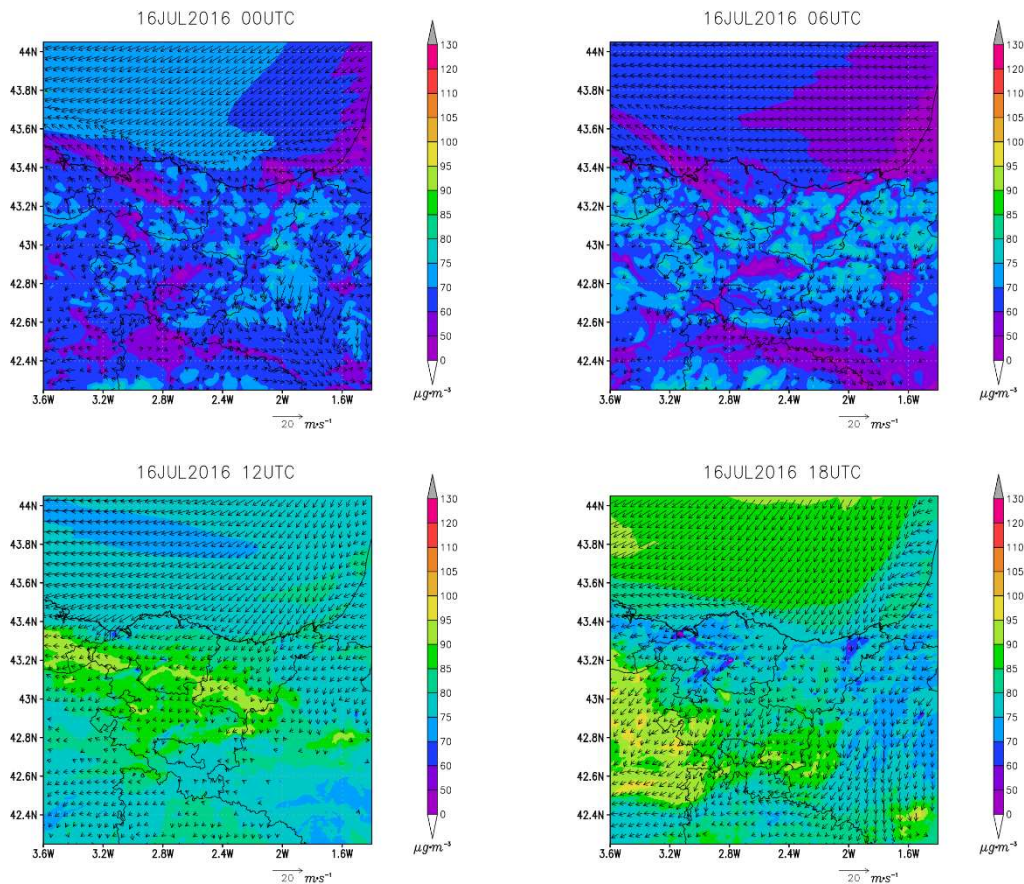


Figura 4-46. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 16 de julio de 2016.

Tanto la estación de Algorta como las de Donostia / San Sebastián, ubicadas en Avenida de Tolosa (Figura 4-45) y Puio, registraron máximos que alcanzaron valores de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono los días 17, 18 y 19 de julio. En la ubicación de la estación de Algorta, que es de tipo industrial, y en las dos estaciones de Donostia / San Sebastián, que son de tipo urbano, el ozono fue consumido en gran medida por las emisiones locales. El modelo ha reproducido los ciclos diarios del ozono durante todo el episodio, a pesar de la infraestimación de los máximos registrados por las observaciones. Asimismo, el consumo nocturno producido por dichas emisiones se ha simulado adecuadamente, como puede comprobarse durante las 00 y 06 UTC de los días mostrados en la Figura 4-47.

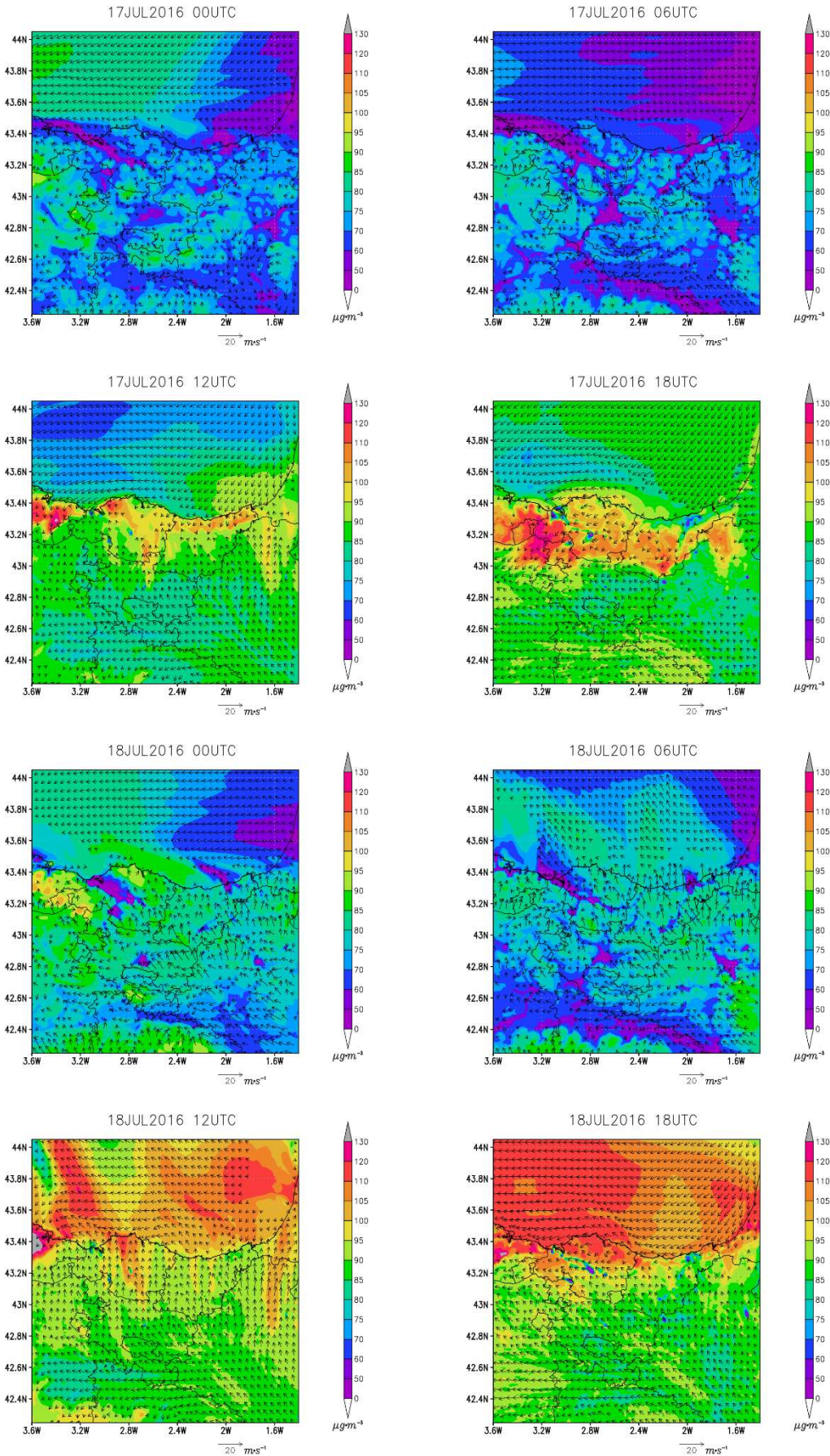


Figura 4-47. Igual que la Figura 4-46 para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 17 y 18 de julio de 2016.

Bilbao

En el caso de Bilbao, destaca el alto grado de correlación del modelo con las observaciones, tanto para la estación del Parque Europa (Figura 4-48) como de M^a Díaz de Haro (no se muestra). Ambas estaciones están ubicadas dentro de la ciudad y son de carácter urbano, con clara influencia de las emisiones del tráfico rodado. En ambas estaciones se registraron superaciones de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono durante los días 17, 18 y 19 de julio. A pesar de la acumulación general de ozono que se observa en la CAV (Figura 4-41 y Figura 4-43), en el área del Gran Bilbao las concentraciones de ozono disminuyeron drásticamente durante las noches, hasta valores cercanos a $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ debido a la eliminación por las emisiones del tráfico rodado.

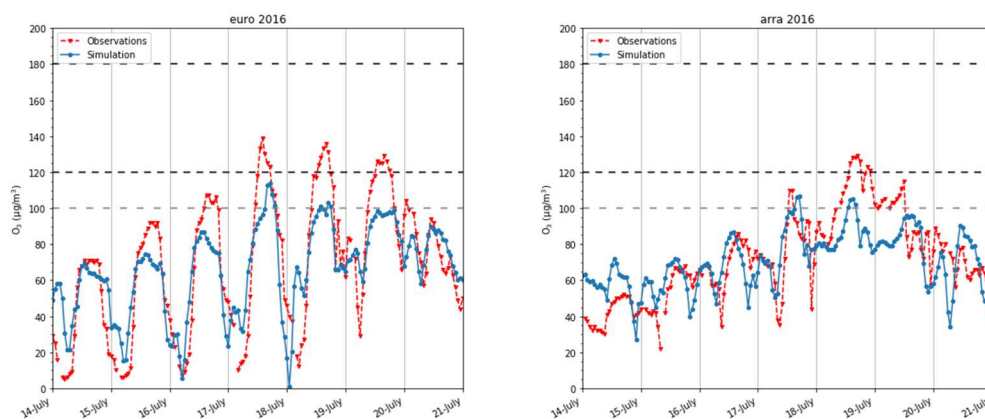


Figura 4-48. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de Bilbao: Parque Europa (euro) y Arraiz (arra).

Arraiz es un monte ubicado en el SO de Bilbao, con una altura de 360 m s.n.m. En la estación localizada en este monte sólo se superó el VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ el día 18 de julio. Se ha podido comprobar que, dada su ubicación a mayor altura, esta estación estuvo menos influenciada por las emisiones derivadas de la ciudad, mostrando una menor ciclicidad sus concentraciones de ozono. De hecho, el ozono fue acumulándose en esta estación durante las noches con el transcurso del episodio. El modelo meteorológico ha reproducido adecuadamente el régimen de brisas y derrames asociados a los Valles del Gran Bilbao, por lo que las disminuciones de ozono registradas en esta estación se asocian con la mezcla de contaminantes de la ciudad recién emitidos y que fueron transportados hacia esta estación. Por las noches se observaron concentraciones de ozono elevadas y crecientes que señalan un incremento gradual del ozono de fondo en la ciudad de Bilbao.

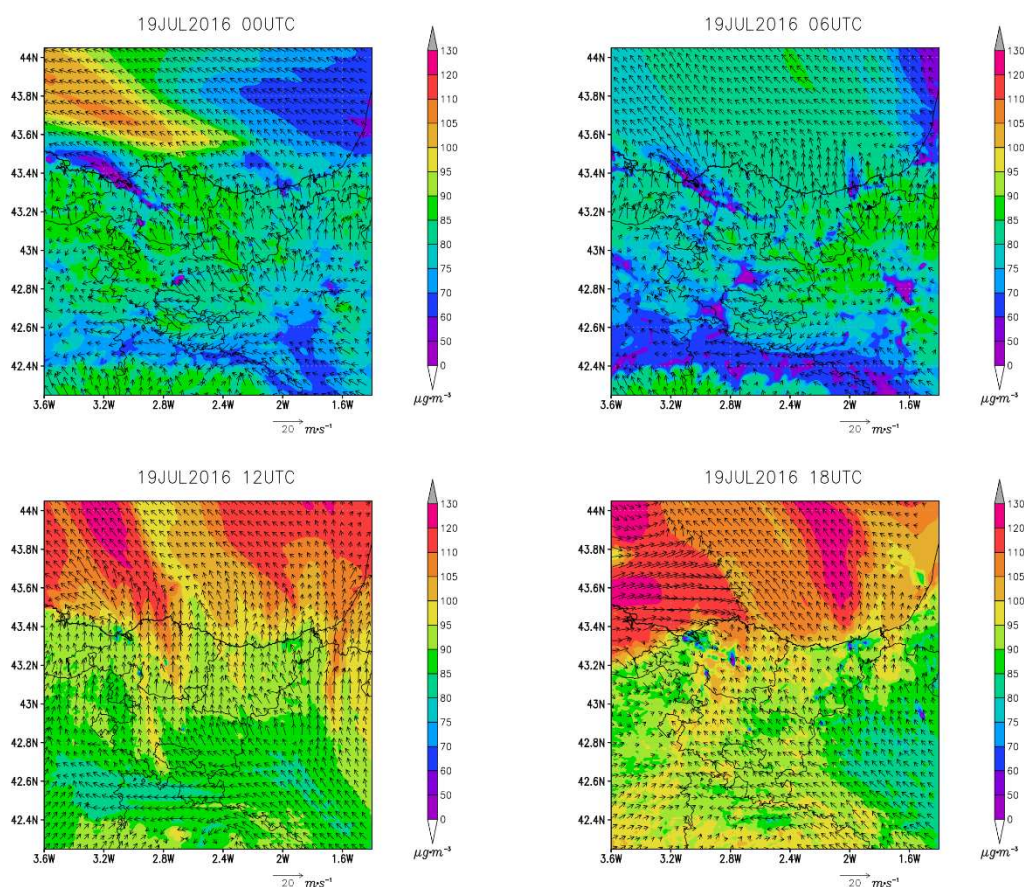


Figura 4-49. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 19 de julio.

Valles Cantábricos

En los Valles Cantábricos, la influencia de las emisiones antropogénicas queda evidenciada por el ciclo que presenta el ozono en la mayoría de sus estaciones, a excepción de Urkiola “, que se encuentra ubicada en altura, concretamente a 752 m s.n.m. Las máximas concentraciones de ozono en los valles cantábricos se registraron al igual que en el resto de las estaciones los días 17, 18 y 19 de julio, si bien no se produjeron superaciones significativas por encima de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con excepción de Urkiola (Figura 4-50).

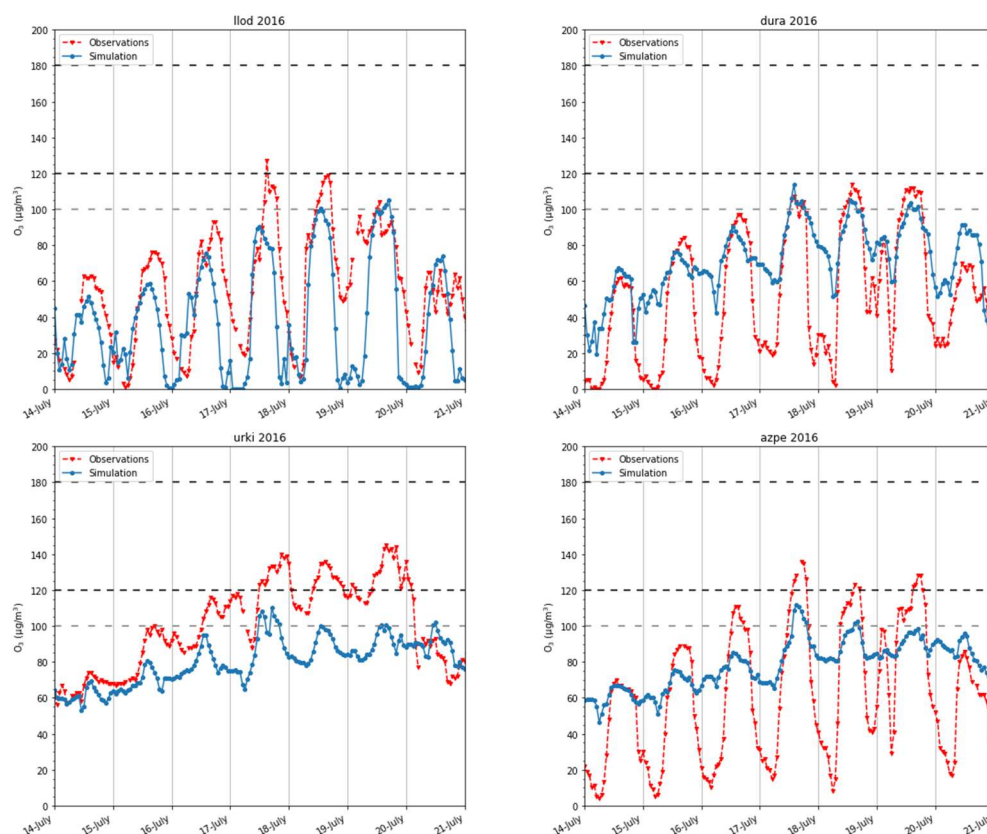


Figura 4-50. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de los Valles Cantábricos de la CAV: Llodio (llod), Durango (dura), Urkiola (urki) y Azpeitia (azpe).

En el caso concreto de la estación de Llodio (Figura 4-50), se observa una gran amplitud del ciclo del ozono, con concentraciones muy bajas de ozono tanto simulado como observado durante la noche y elevadas durante el día, presentando variaciones intradía de $60\text{-}80\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En esta estación concreta, es significativa la buena reproducibilidad del modelo, más aun teniendo en cuenta que se trata de una zona donde las características son complejas debido a la existencia de un gran volumen de emisiones atmosféricas y de origen variado (industriales y tráfico rodado), la exposición al penacho del Gran Bilbao con la entrada de las brisas y su compleja orografía.

Las características de otros valles cantábricos en la CAV son muy similares a las de Llodio, es el caso de la estación de Durango, Azpeitia y Zumárraga. Sin embargo, en estas últimas y en vista de los resultados, las emisiones antropogénicas introducidas al modelo son menores que las emisiones reales, y el modelo no ha podido reproducir apropiadamente los ciclos de ozono registrados en estas localidades. A pesar de ello, los momentos en los que se produjeron los máximos de ozono han sido simulados adecuadamente y, en el caso de Durango, los valores máximos de concentración cercanos a los $100\text{-}120\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ también se han reproducido adecuadamente.

En el caso de Urkiola, al tratarse de una estación en altura, tiene un comportamiento muy similar al del resto de estaciones de fondo en altura como son Jaizkibel y Pagoeta. En esta estación, puede comprobarse también la infraestimación del modelo sobre las concentraciones de fondo en la CAV durante los días en los que se registraron los valores máximos de ozono (17 a 19 de julio).

Valles Interiores

En Vitoria-Gasteiz, concretamente en la estación ubicada en la Facultad de Farmacia, se superaron concentraciones de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 18 y 19 de julio. El modelo ha infraestimado los valores máximos de ozono en esta ciudad, $20\text{-}40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ menos que respecto a las observaciones (Figura 4-51). La ciclicidad del ozono muestra el carácter urbano de esta estación: con grandes consumos durante la noche, que el modelo es capaz de reproducir, y gran acumulación durante el día, que el modelo no reproduce tan adecuadamente. La acumulación producida durante la noche del 18 al 19 de julio tampoco ha sido reproducida por el modelo fotoquímico. La constante infraestimación durante los días de mayores concentraciones sugiere, una vez más, una carencia de ozono de fondo en la simulación fotoquímica.

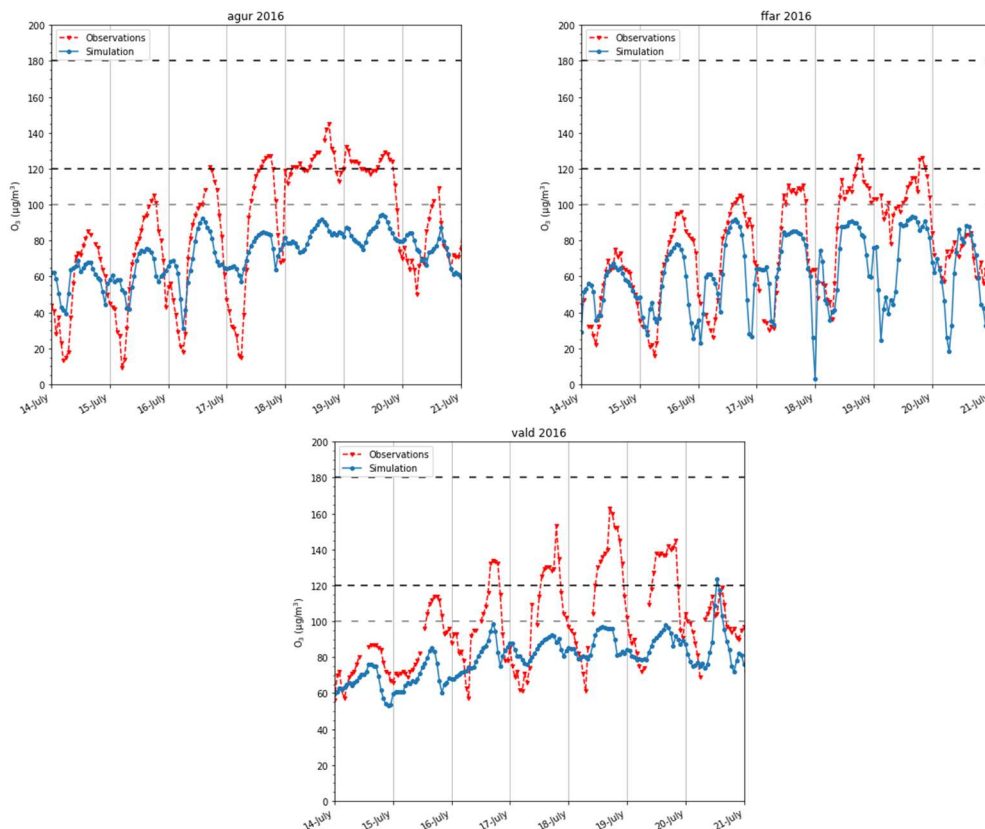


Figura 4-51. Igual que la Figura 4-45 para las estaciones de los Valles Interiores de la CAV: Agurain (agur), Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz (ffar) y Valderejo (vald).

En Agurain se superaron concentraciones de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los tres días de concentraciones máximas (Figura 4-51). El modelo fotoquímico ha infraestimado las concentraciones de ozono en la fase de máximos en aproximadamente $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respecto a las observaciones, por lo que serían $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ más de diferencia respecto a la infraestimación general ya observada del ozono de fondo en la CAV ($20\text{-}40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Durante los días 18 y 19 de julio, la dirección del viento predominante tanto simulado como observado en Agurain fue del SE. Sin embargo, la intensidad del viento simulada fue mayor a la observada (no se muestra), lo cual también podría justificar la infraestimación del modelo durante estos dos días.

Fue en la estación de Valderejo en la que se registraron las máximas concentraciones de ozono de toda la CAV durante este episodio, con superaciones del VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 16, 17, 18 y 19 de julio. Durante estos cuatro días, se registraron dos máximos relativos, uno hacia las 13 UTC y otro hacia las 16 UTC. Durante los días 17 y 18 de julio el primer máximo registró un valor cercano a los $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, asociado a la degradación de los BVOC emitidos en esta zona, y el segundo, cercano a los $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, debido a la entrada de masas contaminadas desde los valles cantábricos hacia esta zona con la entrada de las brisas (de Blas et al., 2019; Gómez et al., 2020). El rápido ascenso de las concentraciones de ozono durante la mañana (hasta alcanzar el primer máximo) no ha sido correctamente reproducido adecuadamente por el modelo.

En la representación gráfica mostrada en la Figura 4-46 y Figura 4-47 se observa el transporte del penacho de Bilbao hacia el S durante los días 16 y 17 de julio, con concentraciones simuladas más próximas a las registradas en la estación de Valderejo ($\approx 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Sin embargo, en las simulaciones el impacto de este penacho no ha llegado a alcanzar la zona de Valderejo, situándose al N u O de Valderejo. El día 18 de julio las observaciones de la estación registraron un segundo máximo. No obstante, en este caso el penacho de Bilbao fue arrastrado hacia el N por el efecto de los vientos del S durante dicho día (Figura 4-47), con lo que el segundo máximo estuvo producido por la incursión de masas de aire contaminadas originadas desde zonas ubicadas al S de Valderejo en lugar de desde zonas ubicadas al N de Valderejo.

Debido al interés de esta estación, se ha representado el siguiente corte vertical (Figura 4-52, corte B-B') para analizar las interacciones entre la zona rural, o de interior, con la costa cantábrica. El corte se ha realizado longitudinalmente coincidiendo con la ubicación de la estación de calidad de aire de Valderejo.

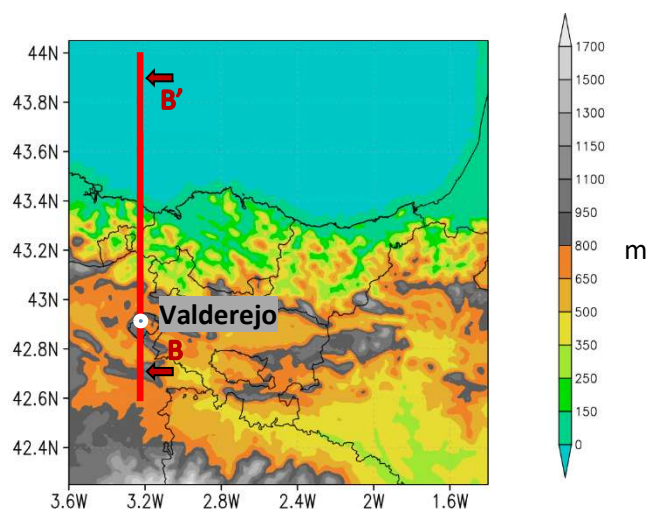


Figura 4-52. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d04 para el análisis de las dinámicas del interior y del litoral de la CAV para el episodio de julio de 2016.

Los días 15 (no mostrado) y 16 de julio (Figura 4-53) las masas de aire contaminadas procedentes de la costa se introdujeron tierra adentro. Estas masas se incorporaron a las celdas circulatorias de viento de los Valles Interiores produciendo concentraciones elevadas en su superficie (>50 ppb), e inyectando el ozono en las capas superiores de la atmósfera, entre 1000 y 1800 m s.n.m.

Durante el día 17 de julio prevalecieron los regímenes de brisas en la costa, mientras que en el S del territorio predominaron los vientos de componente S. En esta ocasión, los contaminantes emitidos en la costa no avanzaron tanto hacia el interior como durante los días previos. Tras alcanzar los valles Cantábricos fueron inyectados hasta 800 m s.n.m incorporándose a los flujos de retorno de la brisa hacia el mar, devolviendo el ozono y otros contaminantes a la zona del litoral.

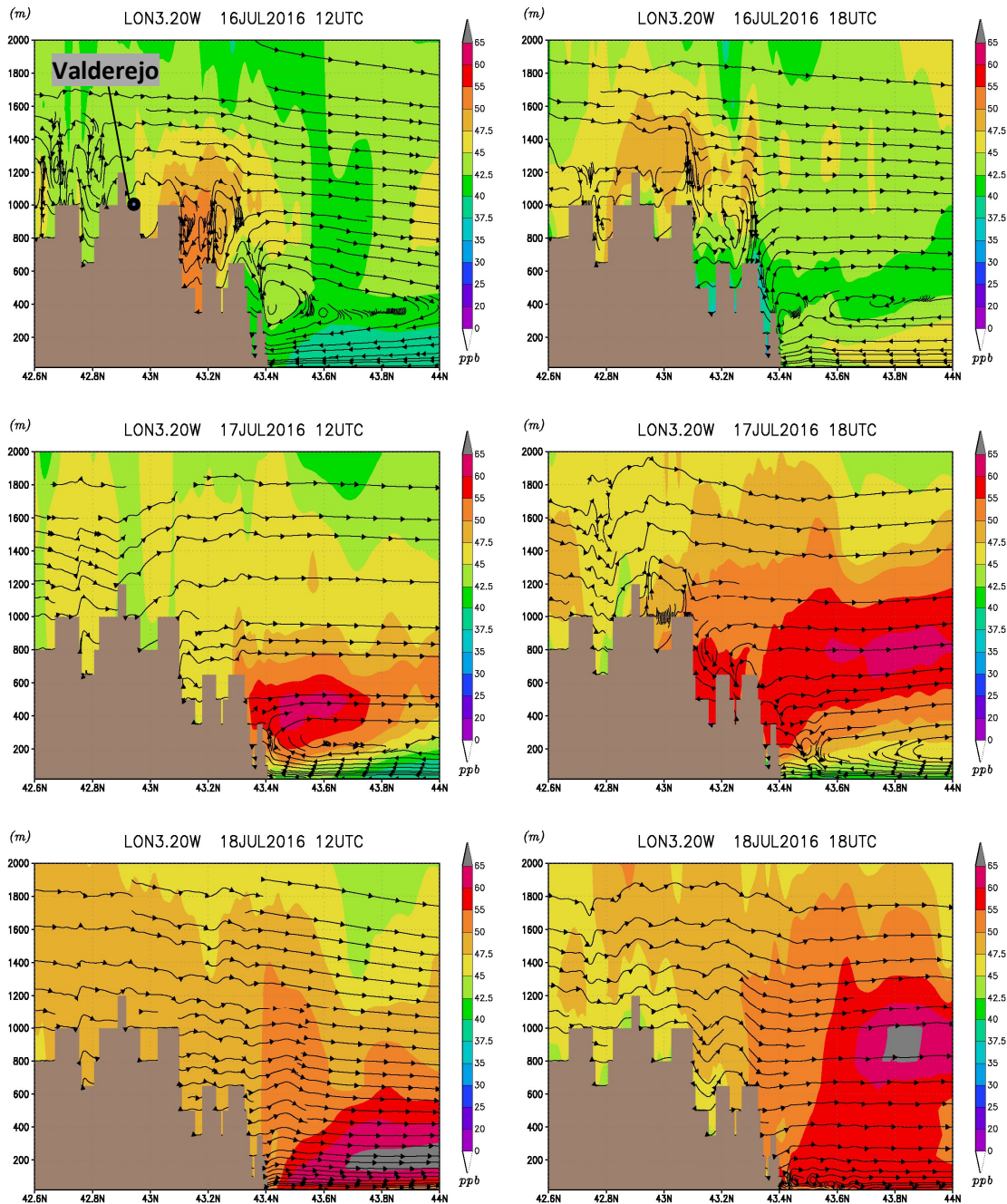


Figura 4-53. Cortes verticales de la atmósfera basados en la Figura 5-51 con las concentraciones de ozono simuladas y corrientes del viento horizontal junto con el viento vertical amplificado (x10) en altura sobre el nivel del mar, los días 16, 17 y 18 de julio de 2016 a las 12 y 18 UTC.

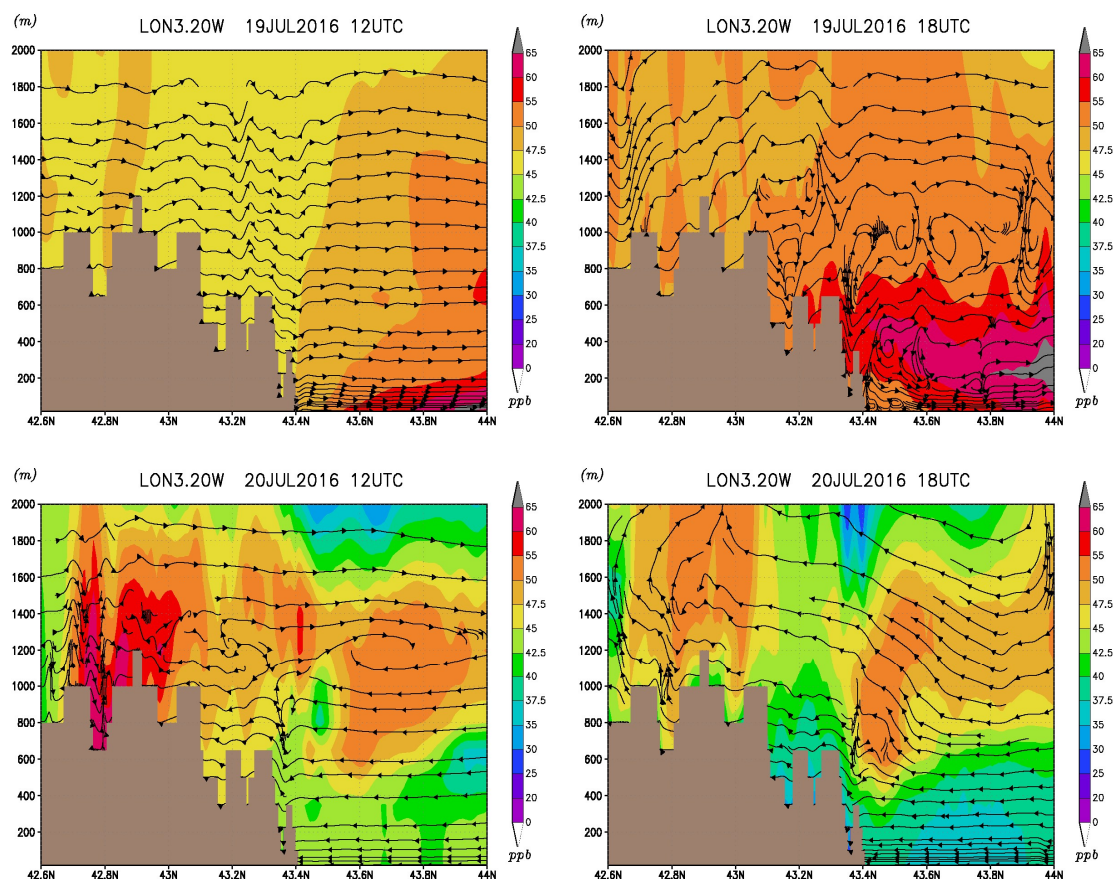


Figura 4-54. Igual que la Figura 4-54 para los días 19 y 20 de julio de 2016.

El día 18 de julio, del viento predominante de S tanto en superficie como en altura, arrastró todos los contaminantes y ozono hacia el mar. Ese día quedó inhibida la brisa y se simularon masas de aire contaminado por ozono sobre el mar con concentraciones superiores a 65 ppb.

El día 19 de julio, mantuvo la misma situación del día anterior hasta el paso del frente (Figura 4-54). A las 18 UTC se pueden observar los vientos convectivos asociados al paso del frente. Se han simulado concentraciones superiores a las 60 ppb en toda la masa de aire cercana al litoral hasta los 800 m s.n.m. durante esa tarde.

El día 20 de julio, ya finalizado el episodio, los resultados de la modelización muestran masas de aire “limpio” sobre la superficie del litoral y los valles Cantábricos, mientras que en altura aún perduran masas de aire contaminado, con concentraciones superiores a 50 ppb.

Valle del Ebro

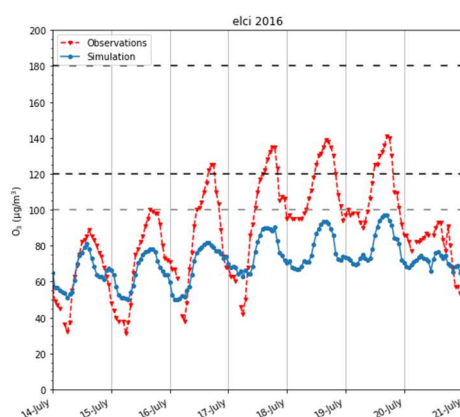


Figura 4-55. Igual que la Figura 4-45 para la estación de Elciego en el Valle del Ebro.

En el Valle del Ebro, las concentraciones máximas observadas aumentaron significativamente durante los días 16-19 de julio, con superaciones horarias a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono. En este periodo destacan los ascensos en las mínimas concentraciones registradas durante las madrugadas de los días 18 y 19 de julio (Figura 4-55). Estos aumentos de concentración son concurrentes con el transporte de ozono documentado para todo el Valle del Ebro y que también se han observado en la simulación (Figura 4-43).

Evaluación estadística de las concentraciones de ozono

De acuerdo con los índices estadísticos mostrada en la Tabla 4-3, la simulación realizada para la CAV supera ampliamente los parámetros de calidad aceptables para este tipo de simulaciones fotoquímicas. De acuerdo con los valores mostrados en otros estudios, los resultados de las simulaciones son razonablemente buenos con coeficientes r superiores a 0,7 e IOA superiores a 0,7 (Nopmongcol et al., 2012; Giordano et al., 2015; Bessagnet et al., 2016; Oikonomakis et al., 2018).

El modelo destaca por su buen comportamiento en las estaciones de Algorta, Parque Europa y M^a Díaz de Haro en Bilbao y Larrabetzu. Estas estaciones son de tipo industrial o urbano, por lo que están sujetas a las variaciones diarias del ozono. Esta buena aproximación infiere una buena aproximación en la estimación de las emisiones antropogénicas para estas zonas. No obstante, en los valores negativos obtenidos del NMB queda patente la infraestimación sistemática del modelo.

La modelización en las zonas cercanas a una refinería, en Muskiz y San Julián no cumple con los criterios aceptables de calidad de las simulaciones. Este incumplimiento se debe que gran parte de los focos de emisión se sitúan en altura y, sin embargo, las emisiones se han realizado desde la superficie. En futuras simulaciones se requerirá que la modelización incorpore la emisión en altura.

La estación con peor correlación ha resultado la del monte Serantes, que se encuentra en una zona de elevada complejidad topográfica. Esta estación se sitúa en altura (450 m s.n.m.), próximas al mar y está afectada por numerosos focos industriales. En el caso deseado de realizar un análisis exhaustivo de este tipo de localizaciones se debiera optar por una modelización con mayor resolución o incluso recurrir a otro tipo de modelos más adecuados para áreas de estas características.

Tabla 4-3. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 14 de julio al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
algo	-1	16	-2%	20	0,83	0,86	96%
avto	1	20	2%	25	0,69	0,79	96%
jaiz	-18	21	-18%	26	0,66	0,67	98%
mund	-9	17	-10%	21	0,86	0,79	98%
musk	-26	35	-34%	42	0,43	0,55	95%
pago	-13	17	-14%	20	0,79	0,74	95%
puio	-13	22	-19%	28	0,65	0,75	96%
sera	-25	28	-29%	37	0,24	0,49	98%
sjul	-43	43	-58%	49	0,61	0,53	96%
alon	8	18	12%	22	0,77	0,78	95%
arra	-2	15	-2%	18	0,68	0,78	95%
euro	-3	17	-4%	21	0,86	0,88	96%
kast	2	18	3%	22	0,73	0,78	95%
madi	13	20	25%	25	0,83	0,83	98%
azpe	17	28	28%	34	0,70	0,64	97%
dura	19	24	37%	30	0,78	0,75	100%
larr	5	18	8%	23	0,82	0,86	95%
llod	-18	25	-32%	32	0,66	0,75	95%
mont	12	22	23%	27	0,78	0,81	93%
urki	-20	22	-20%	27	0,75	0,66	96%
zall	10	27	15%	32	0,77	0,69	94%
zela	14	22	25%	27	0,78	0,80	96%
zuma	2	20	2%	23	0,82	0,71	95%
agur	-13	25	-15%	29	0,81	0,67	98%
ffar	-13	20	-18%	25	0,65	0,73	96%
vald	-19	22	-19%	27	0,68	0,62	95%
elci	-16	21	-18%	24	0,90	0,69	95%

Emisiones antropogénicas mejoradas y su impacto en la evaluación de ozono

Debido a la mejora de los inventarios de emisión de carácter antropogénico realizado para la CAV (Capítulo 4), se ha realizado una comparación entre la simulación empleada en este trabajo, esto es, con el inventario mejorado (Inv-Sim en la Figura 4-56), frente a la simulación empleando el inventario de EDGAR (EDGAR-Sim), en la simulación para el dominio d04 para la CAV.

Los valores de los índices estadísticos de la simulación empleando el inventario mejorado mejoran sustancialmente el grado de correlación de la mayoría de las estaciones, principalmente las estaciones de tipo urbano. La estadística referida a la simulación realizada con el inventario de EDGAR se muestra en el Anexo IV.

En la Figura 4-56 se muestran a modo de ejemplo las estaciones de Avenida Tolosa en Donostia / San-Sebastián y en Llodio, de tipo urbano y suburbano respectivamente, así como las estaciones de Jaizkibel y Urkiola, de tipo rural y ubicadas en altura para medir el ozono de fondo. El empleo de unas emisiones más precisas ha mejorado los resultados de las simulaciones de las zonas de tipo urbano y suburbano, pero no los resultados relativos en las zonas de tipo rural o de fondo. Este hecho sugiere la necesidad de la mejora de los inventarios de emisiones a todas las escalas, desde la global a la local, para que la modelización en el caso del ozono sea más precisa.

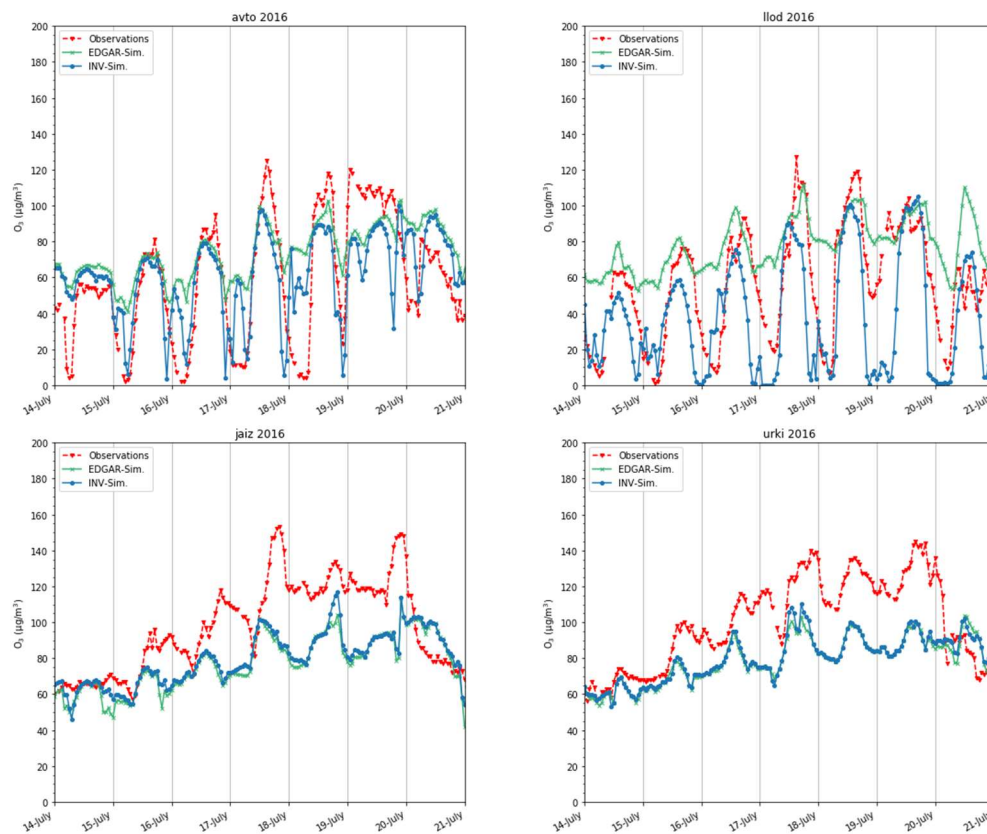


Figura 4-56. Comparación de series temporales de ozono simuladas, con dos inventarios distintos de emisión (líneas azul y verde), y observadas (línea roja) para estaciones seleccionadas de la CAV en el periodo 14 al 21 de julio de 2016: Avenida de Tolosa en Donostía / San Sebastian (avto), Llodio (llod), Jaizkibel (jaiz) y Urkiola (urki)

Evaluación de resultados del IPR

En la Figura 4-57 se han representado las aportaciones a las variaciones de las concentraciones de ozono promedio para toda la CAV calculadas con la herramienta IPR, y la concentración promedio simulada por el modelo fotoquímico. La concentración promedio horaria de ozono simulada para la malla de la CAV (d04) muestra máximos diarios crecientes desde el día 15 de julio hasta el 19 de julio, comenzando con máximos de aproximadamente 38 ppb el día 15 de julio hasta 52 ppb los días con mayores concentraciones de ozono, 18 y 19 de julio. Los mínimos también aumentaron progresivamente con el transcurso de los días, comenzando el día 15 de julio con valores cercanos a los 32 ppb y finalizando el episodio con 42 ppb, días 18 y 19 de julio. A través de estos datos se deduce un incremento de ozono de aproximadamente 5 ppb·día⁻¹, (10 µg·m⁻³·día⁻¹) en las concentraciones máximas, y un incremento de 3,3 ppb·día⁻¹ (6,7 µg·m⁻³·día⁻¹) en las concentraciones mínimas. Así, se podría considerar que este valor de 3,3 ppb·día⁻¹ corresponde con la acumulación de ozono en la malla d04 a lo largo del episodio, desde el día 15 al día 18.

Durante los días de la fase de acumulación del episodio (días 15 y 16 de julio) se observa la aportación de ozono a través de los límites N y E del dominio modelizado, coincidente con los resultados de este trabajo. también es significativo el aporte a través de las capas superiores de la atmósfera (*Top Boundary*), lo que es compatible con procesos de fumigación durante ambos días, disminuyendo progresivamente hasta el 17 de julio.

El 17 de julio fue un día de transición a partir del cual se produjo el primer máximo de ozono en la CAV. Tanto la aportación procedente de las capas superiores como del N disminuyó, y se añadió una nueva aportación de ozono procedente del S. Este comportamiento confirma una vez más los análisis previos sobre la contribución de contaminación a través del Valle del Ebro o zonas del centro de la PI hacia la CAV. Durante los días de máximas concentraciones, 18 y 19 de julio, la aportación procedente del N fue negativa, consecuencia de la prevalencia de vientos del S en el territorio y la eventual inhibición del régimen de brisas: se mantuvieron los aportes del E y del S, y se incrementaron de nuevo las aportaciones procedentes de las capas superiores, lo que indica procesos de fumigación durante estos días.

La tarde del 19 de julio se observa el paso del frente con la nueva aportación de ozono procedente del O, consecuencia del transporte de masas de aire contaminadas con el frente que atravesó la Cornisa Cantábrica de O a E. La disipación

posterior del ozono se produjo a través del límite superior, inyectándose en las capas superiores. Este fenómeno se observa a través de los valores negativos del *Top Boundary* a partir de la tarde del día 19 (viento vertical) y por la aportación del O, que pasa de ser negativa a positiva a partir de ese momento.

En cuanto a la eliminación del ozono a través de los procesos de deposición, se observa que dicha eliminación no presenta grandes variaciones a lo largo del episodio. Esta eliminación y muestra sus máximas variaciones durante las horas diurnas. También se puede comprobar una eliminación producida por la química troposférica durante las noches, principalmente por efecto de las emisiones nocturnas de NO_x, pero en cantidades muy pequeñas. Por lo tanto, las disminuciones promedio de ozono simuladas en este episodio se deben fundamentalmente a los procesos de transporte.

El ozono, al tratarse de un contaminante secundario, su generación reproducida por el modelo a través de los procesos químicos (*Gas-Phase Chemistry* de la Figura 4-57) se puede atribuir directamente a la emisión de sus precursores. Durante los días de máximas concentraciones de ozono, los días 17, 18 y 19 de julio, la contribución de estos procesos fue mayor. Este hecho se debe posiblemente a una menor velocidad del viento y a temperaturas más elevadas durante estos días que favorecieron estos procesos. Esta generación positiva de ozono a través de procesos químicos permite afirmar la existencia de una contribución local en este tipo de episodios.

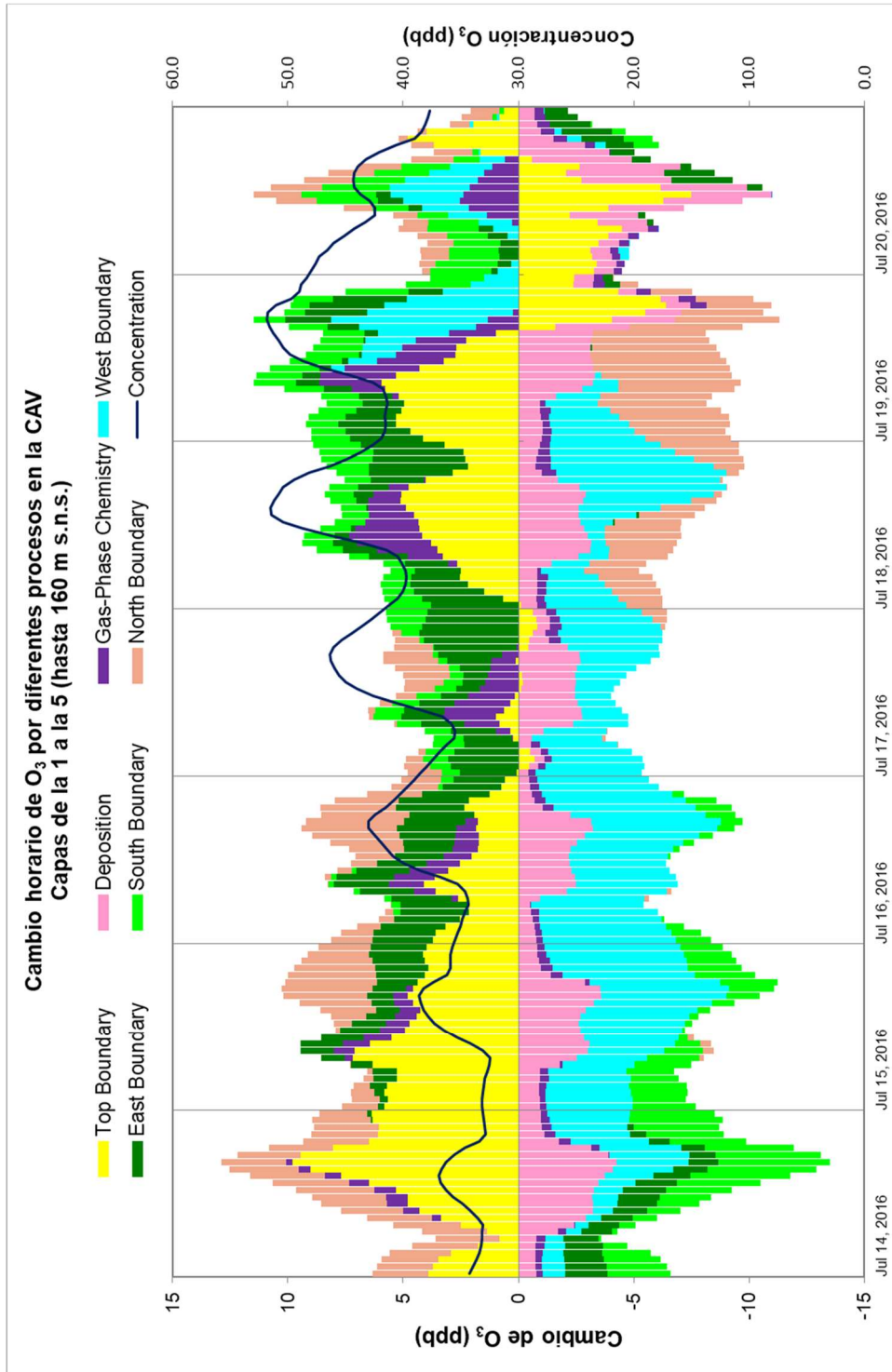


Figura 4-57. Resultados de la contribución de diferentes aportaciones a los niveles de ozono simulados para la CAV para el episodio de contaminación por ozono de julio de 2016 de la herramienta IPR para la malla d04.

Recapitulación del episodio

Este tipo de episodios por contaminación por ozono, como el de julio de 2016, se caracterizan por tres fases: la fase de acumulación, la fase de máximas concentraciones y la fase de disipación (Gangoiti et al., 2006; Valdenebro et al., 2011). En este episodio, la fase de acumulación comenzó los días 15, 16 y 17 de julio. Esta fase estuvo caracterizada por vientos de componente NE, que provocaron el transporte de ozono y otros contaminantes desde la costa atlántica francesa hacia la CAV y, también por regímenes de brisas y drenajes que localmente transportaron el ozono desde el litoral hacia los Valles Interiores. El ozono se acumuló en las capas superiores de la atmósfera, sobre los 1500 m s.n.m., y en la superficie del mar. Durante estos tres días la máxima concentración promedio horaria simulada para el ozono se incrementó desde los 76 a 104 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En la fase de máximas concentraciones de ozono, durante el 18 de julio, el viento predominante fue de componente SE y los regímenes de brisas quedaron inhibidos. Estas condiciones dieron lugar al transporte de contaminantes desde el Valle del Ebro hacia la CAV, introduciendo entre 10-20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ adicionales de ozono, que, unido al ozono ya acumulado de los días previos, desencadenaron las concentraciones máximas de ozono registradas para toda la CAV en este episodio. Destacan especialmente el registro de concentraciones horarias superiores a los 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono en las estaciones de medición rurales.

El día 19 de julio y antes de que comenzara la fase de disipación producida por el paso frontal, los vientos predominantes fueron de componente SO y las temperaturas se elevaron sustancialmente en el litoral, con valores cercanos a los 40° C. Esta situación propició el registro de altas concentraciones de ozono en el litoral (>120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Los vientos de componente SO podrían introducir masas de aire contaminadas desde Madrid hacia esta región. Tras el paso del frente, el viento predominante fue de componente NO, lo que introdujo masas de aire más “limpias” y las concentraciones de ozono se redujeron significativamente hasta los 60-80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

La modelización ha servido para ahondar en esta caracterización sobre los mecanismos de transporte, acumulación y generación de ozono en la CAV. Los procesos registrados en las zonas urbanas han sido simulados razonablemente bien por el sistema de modelización WRF-CAMx, reproduciendo con exactitud los ciclos diarios de ozono. En los valles cantábricos se infiere una mayor cantidad de emisiones de origen antropogénico que justificarían el consumo observado del ozono observado en

estas zonas. En las zonas en altura, y tanto en las cuencas interiores como en el Valle del Ebro, la modelización ha infraestimado las concentraciones de ozono; esto se debe a una posible infraestimación del ozono transportado en altura que procede del Valle del Ebro, tal y como se ha documentado en el análisis de este trabajo y en otros estudios (de Blas et al., 2019)

El sistema de modelización ha demostrado ser una herramienta útil para explicar los mecanismos de transporte y evolución de las concentraciones de ozono en las diferentes zonas de la CAV durante este tipo de episodios (convencionales). Se ha evidenciado el transporte de masas contaminadas tanto a nivel regional, como también a nivel local, y la influencia de la meteorología y de las emisiones locales en las concentraciones de ozono. También se ha cuantificado el aporte externo de contaminación hacia la CAV a través de la herramienta IPR. IPR ha demostrado un incremento gradual de los máximos de ozono en este tipo de episodios de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{día}^{-1}$ durante la fase de acumulación que sucede en tan solo tres días.

4.2. Episodio II: Episodio de contaminación por ozono troposférico del 1 al 7 de agosto de 2018

El episodio sucedido entre el 1 y 7 de agosto de 2018 registró superaciones del VL de la Directiva Europea en más de tres ocasiones o días en el Oeste Peninsular, concretamente, en la Costa Atlántica de Portugal, en Madrid y Cuenca del Tajo, en la Cornisa Cantábrica y en el Este Peninsular, en particular en el área metropolitana de Barcelona. En las estaciones de medida de ozono en superficie son numerosas las ocasiones donde se alcanzan valores máximos horarios cercanos a los $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y en todas ellas se superó el valor recomendado por la OMS durante este episodio.

La formación de este episodio tuvo lugar bajo condiciones anticiclónicas sobre la PI. La península estuvo bajo la influencia a nivel superficial de un núcleo de altas presiones sobre el Océano Atlántico, cuya evolución tendió a debilitarse con el transcurso de los días. En altura, durante los primeros días, 1 al 3 de agosto se produjo un núcleo de altas presiones que trasladó una masa de aire más cálida desde África por encima de la PI hacia el Golfo de Bizkaia, acumulando de contaminantes durante estos tres días. Esta situación desacoplada entre la superficie y la atmósfera en altura produjo la cizalladura del viento sobre la PI. Tras el debilitamiento de este núcleo de altas presiones en altura, prevalecieron los vientos de componente N sobre la PI hasta el paso de un sistema frontal durante los días 6 y 7 de agosto.

4.2.1. Península Ibérica

Modelización meteorológica

Las características de este segundo episodio, a diferencia del primero, no se corresponden con las de los episodios de ozono tradicionalmente estudiados en la CAV. El episodio comenzó con la formación de una alta presión en altura sobre la PI por encima de los 1500-2000 m s.n.m., debido al transporte de una masa de aire cálido desde África hacia el Golfo de Bizkaia durante los días 1 y 2 de agosto (Figura 4-58). Este proceso produjo una recirculación en altura haciendo que los vientos por encima de los 3000 m s.n.m fueran de componente SO sobre la Cornisa Cantábrica, S-SE sobre la Costa Atlántica, y del E-NE sobre la mitad sur peninsular (Figura 4-63). A 1500 m s.n.m, los vientos fueron de escasa intensidad y giraron en el sentido de las agujas del reloj debido a esta recirculación (Figura 4-61). En superficie, los vientos fueron de componente E sobre el Golfo de Bizkaia y N sobre la Costa Atlántica (Figura 4-59) y estuvieron totalmente desacoplados de las circulaciones del S en altura

A partir del día 3 de agosto tuvo lugar un cambio en la dirección del viento sobre la PI debido al traslado de la masa de aire cálido hacia el O peninsular. Los vientos por encima de los 3000 m s.n.m. giraron a componente N sobre la mitad oriental de la PI y se produjo una recirculación sobre la Costa Atlántica, con vientos de componente NE sobre el Sur de Portugal y de componente S en el Norte de Portugal (Figura 4-63). El régimen de vientos a 1500 m s.n.m. fue muy similar al de mayor altura (Figura 4-61). En superficie los vientos fueron de componente N-NE sobre el Golfo de Bizkaia y de componente N sobre la Costa Atlántica.

Durante los días 4 y 5 de agosto predominaron los vientos de componente N sobre toda la PI tanto a 1500 m s.n.m. como a 3000 m s.n.m. (Figura 4-61, Figura 4-62, Figura 4-63, Figura 4-64). En superficie los vientos simulados sobre el Golfo de Bizkaia fueron de componente NE-E, mientras que sobre la Costa Atlántica fueron de componente N (Figura 4-59 y Figura 4-60). Tal y como se observa en las figuras enumeradas, los vientos simulados se han comparado con los vientos del modelo ERA-5 evidenciando un alto grado de similitud entre ambos.

El día 6 de agosto, el acercamiento de la masa atlántica más fría, dio lugar a un giro de sobre la mitad Oeste peninsular producido por (Figura 4-58). Con la irrupción del paso frontal sobre el Oeste peninsular, se registraron vientos de componente SO a 3000 m s.n.m. sobre el Norte de la Costa Atlántica y de componente NO sobre el este de la Cornisa Cantábrica (Figura 4-64). En superficie los vientos giraron a componente NO sobre la Costa Atlántica y a componente O de la Cornisa Cantábrica (Figura 4-60).

Finalmente, el día 7 de agosto, la entrada del frente en altura produjo vientos de componente SO en su línea frontal que dieron paso posteriormente a vientos de componente O (Figura 4-64). El viento predominante sobre la superficie de la Costa Atlántica giró a componente N-NO y a componente O-NO sobre la Cornisa Cantábrica, mientras que en el resto de la PI se mantuvieron los vientos prefrontales de componente SO (Figura 4-60).

El campo de vientos y las temperaturas superficiales simulados por WRF (paneles derechos en la Figura 4-59 y Figura 4-60) muestran buen acuerdo con los campos de ERA-5 (paneles izquierdos). Tanto los resultados de reanálisis como los de la modelización meteorológica muestran temperaturas superficiales elevadas en el Suroeste peninsular, en el Valle del Ebro y en la Cuenca Mediterránea Occidental, siendo superiores en el Suroeste Peninsular.

Atendiendo a los resultados de las simulaciones, durante los días 2 y 3 de agosto las temperaturas ascienden progresivamente, hasta alcanzar valores máximos en la península el día 4 de agosto, particularmente en la Costa Atlántica y en el Suroeste Peninsular, donde se superaron los 36°C. El día 5 de agosto se registró un leve descenso de las temperaturas y el 6 de agosto un descenso notable en la Costa Atlántica (24-28°C) debido al paso del frente atlántico. Por el contrario, este mismo día, el día 6 de agosto, se incrementaron las temperaturas en la Cornisa Cantábrica y en la CAV, con temperaturas próximas a los 30-32°C. Finalmente, el día 7 las temperaturas descendieron drásticamente en todo el Noroeste peninsular y en la Costa Atlántica, hasta los 24°C, mientras que en el resto de la PI se mantuvieron las elevadas temperaturas de los días previos, de aproximadamente 32°C.

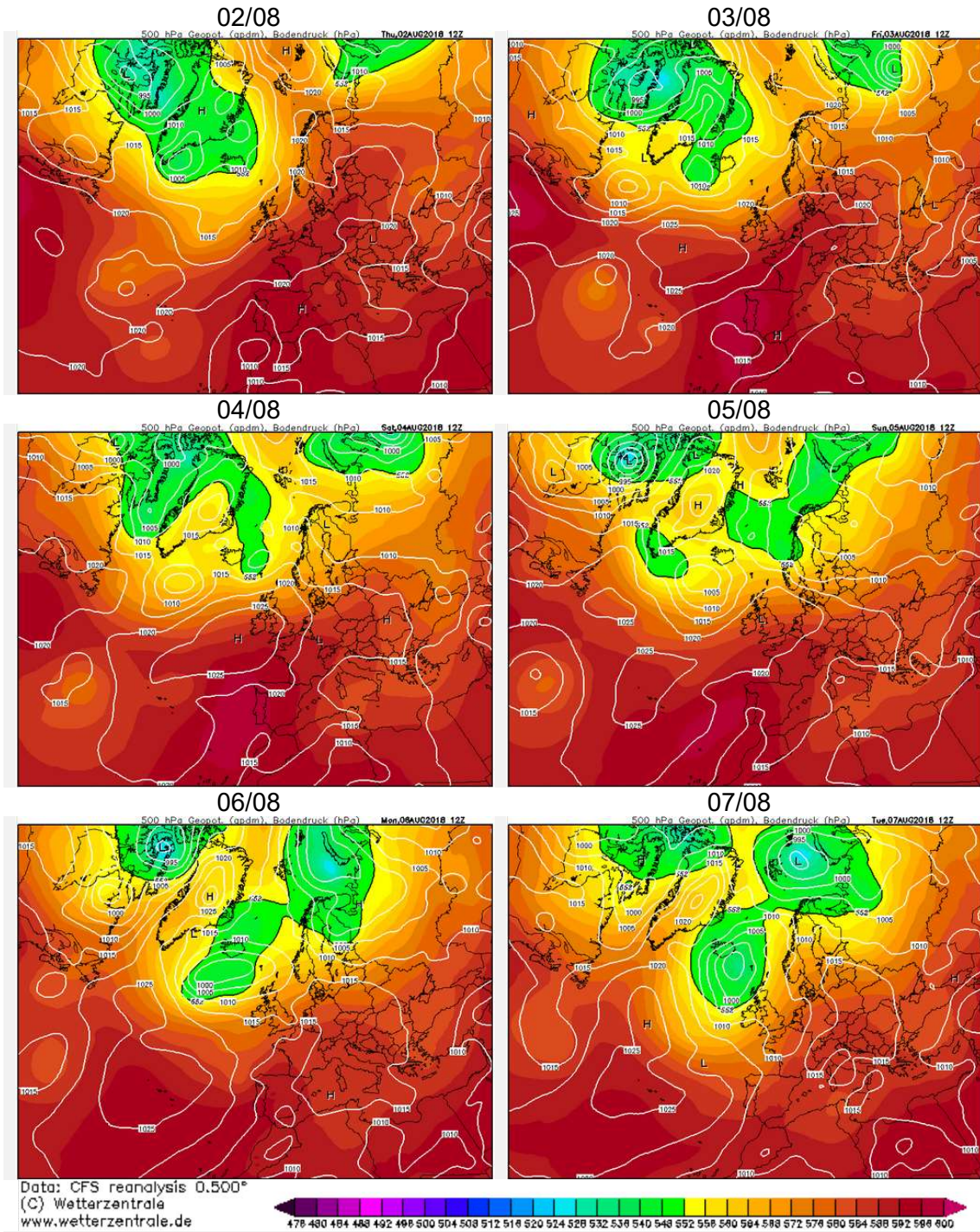


Figura 4-58. Mapas sinópticos del periodo comprendido entre el 1 y 8 de agosto de 2018 a las 12:00 UTC. Las líneas blancas indican la presión y la escala de colores representa la altura geopotencial a 500 hPa. Fuente: <http://www.wetterzentrale.de/>

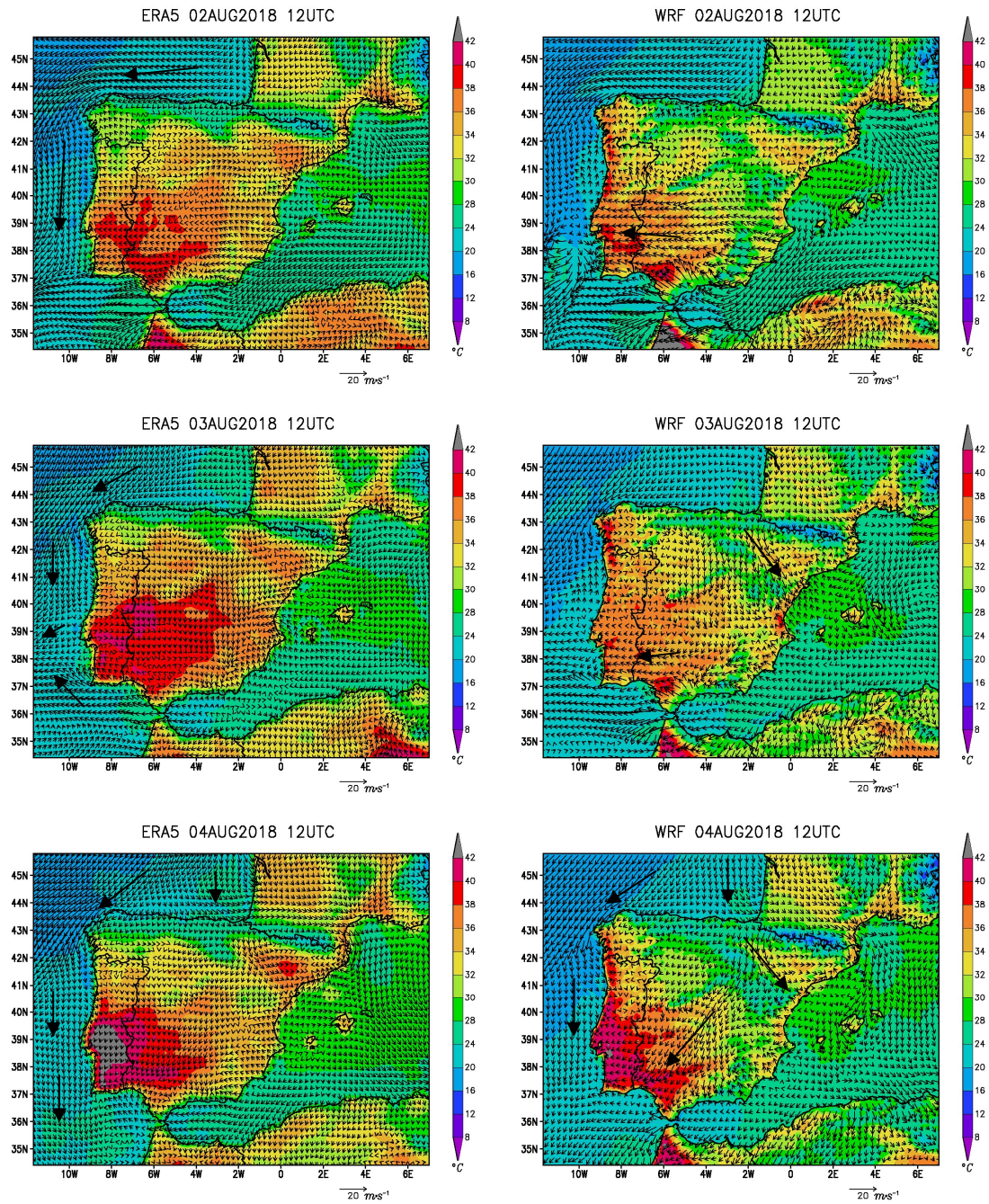


Figura 4-59. Campos de viento y temperatura en superficie de reanálisis ERA-5 (paneles izquierdos) y modelización WRF en la malla d02 (paneles derechos para los días 2-4 de agosto de 2018.

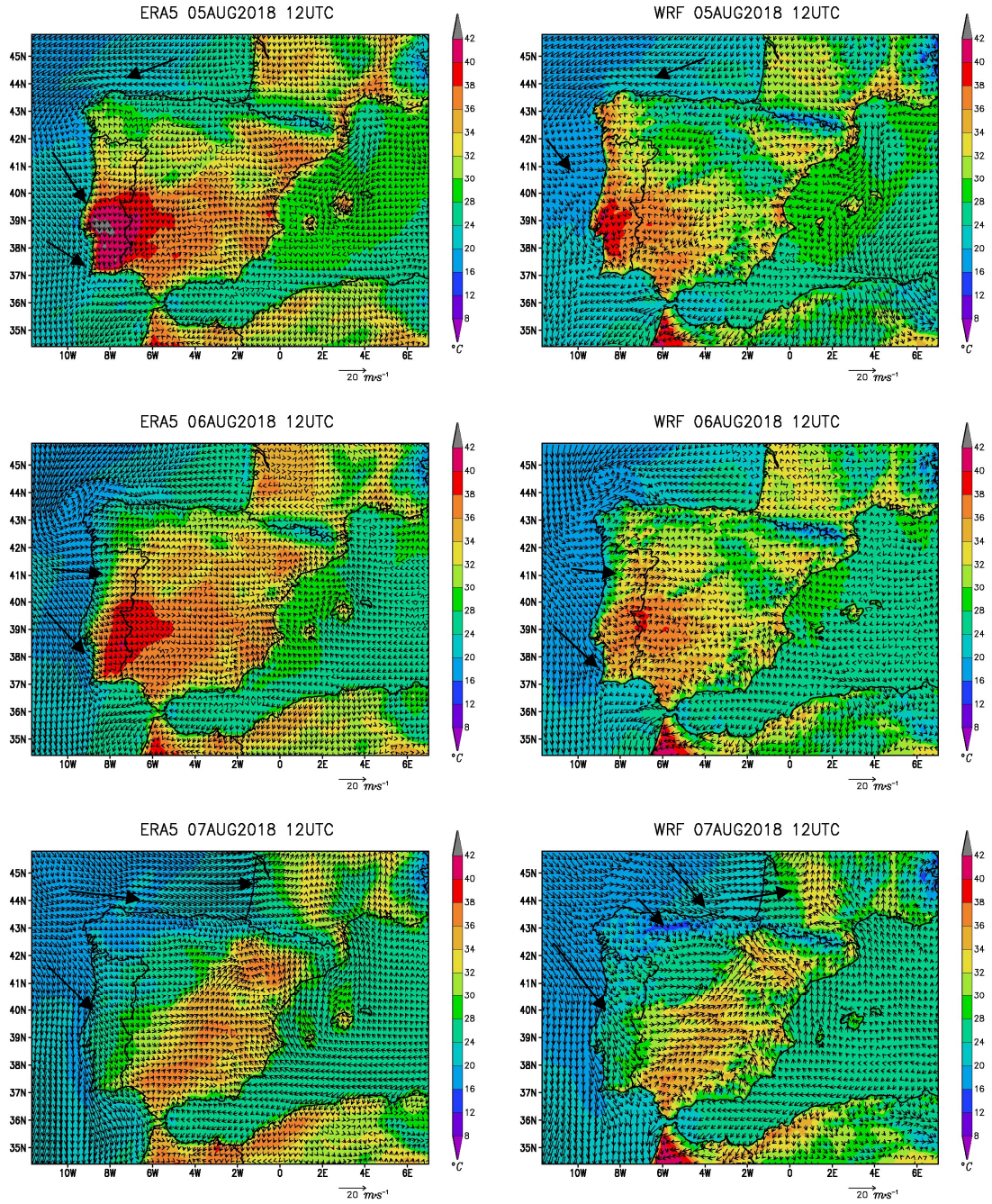


Figura 4-60. Igual que la Figura 4-59 para los días 5, 6 y 7 de agosto.

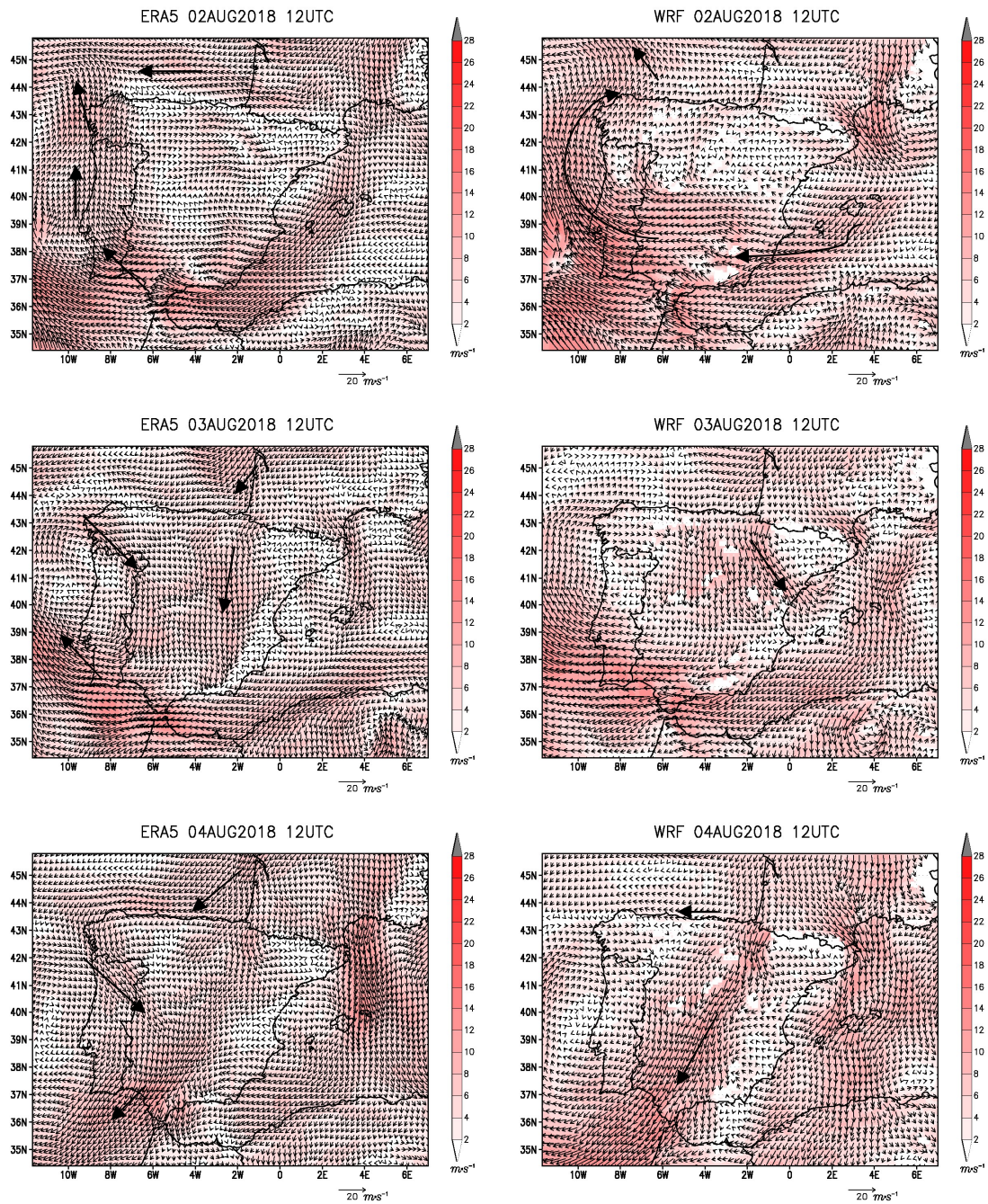


Figura 4-61. Campos de viento de ERA-5 a 850 hPa (paneles izquierdos) y simulados en WRF a 1500 m s.n.m.(paneles derechos) para los días 2, 3 y 4 de agosto de 2018.

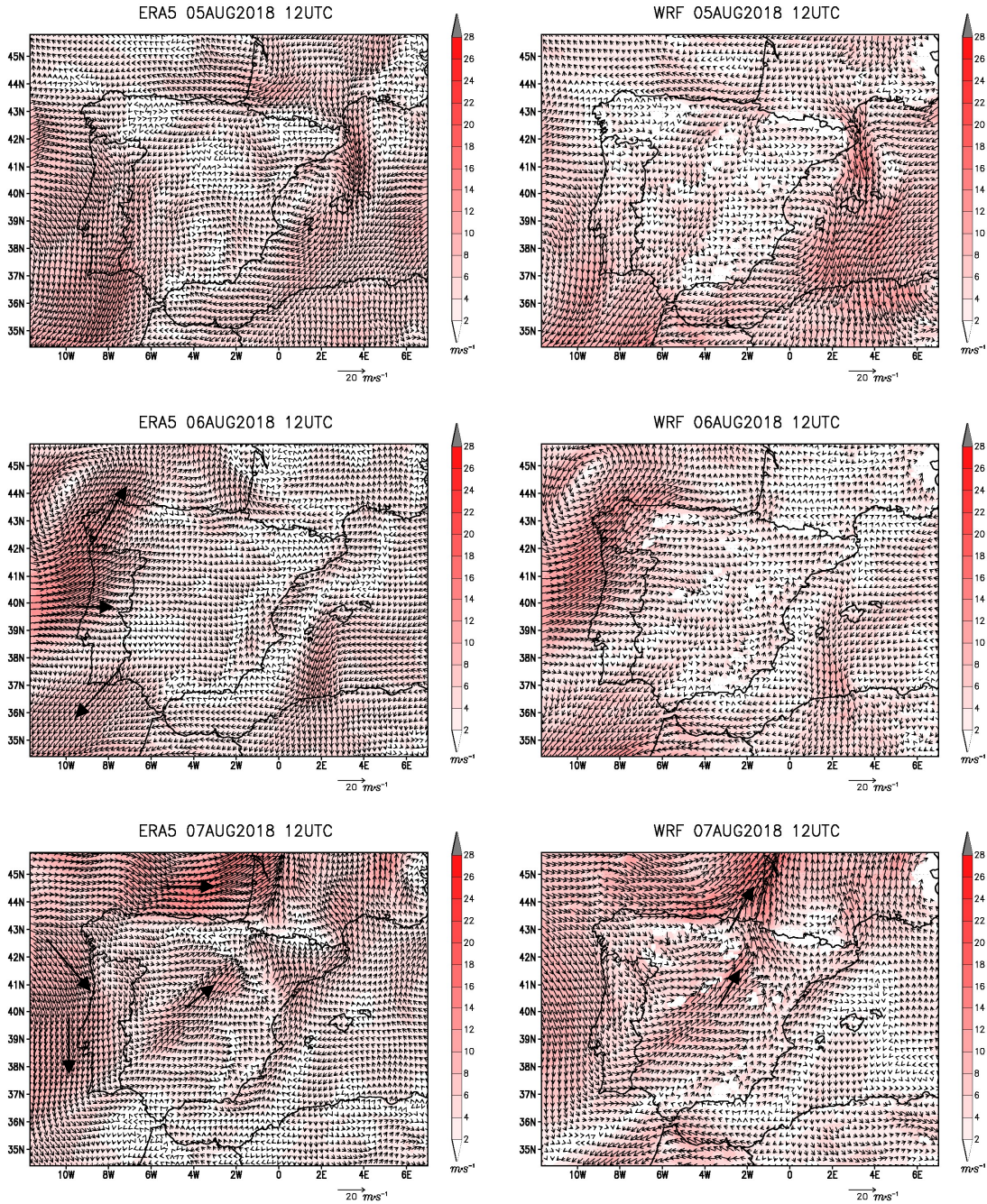


Figura 4-62. Igual que la Figura 4-61 para los días 5, 6 y 7 de agosto de 2018.

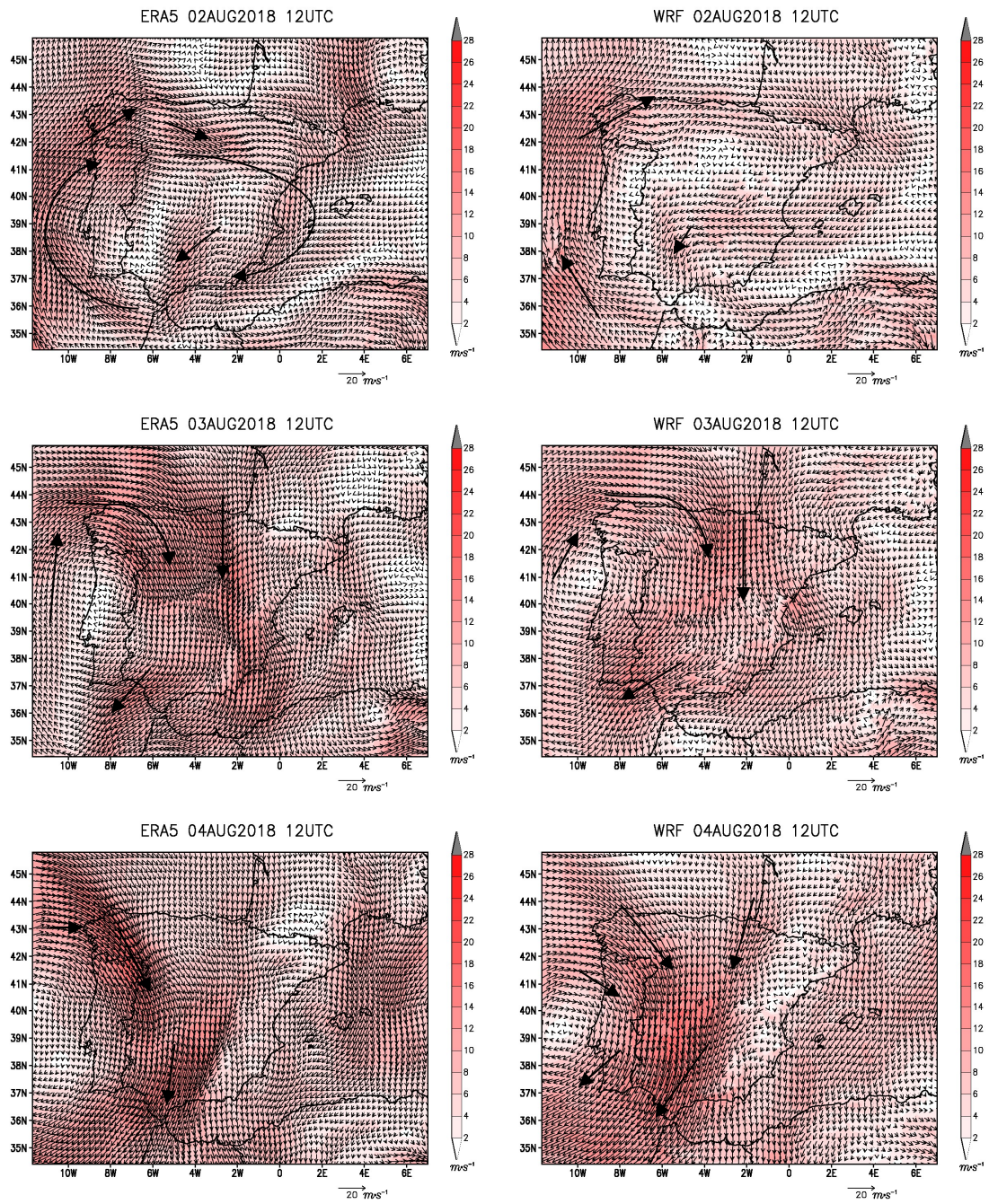


Figura 4-63. Campos de viento de ERA-5 a 700 hPa (paneles derechos) y simulados en WRF a 3000 m s.n.m.) para los días 2, 3 y 4 de agosto de 2018.

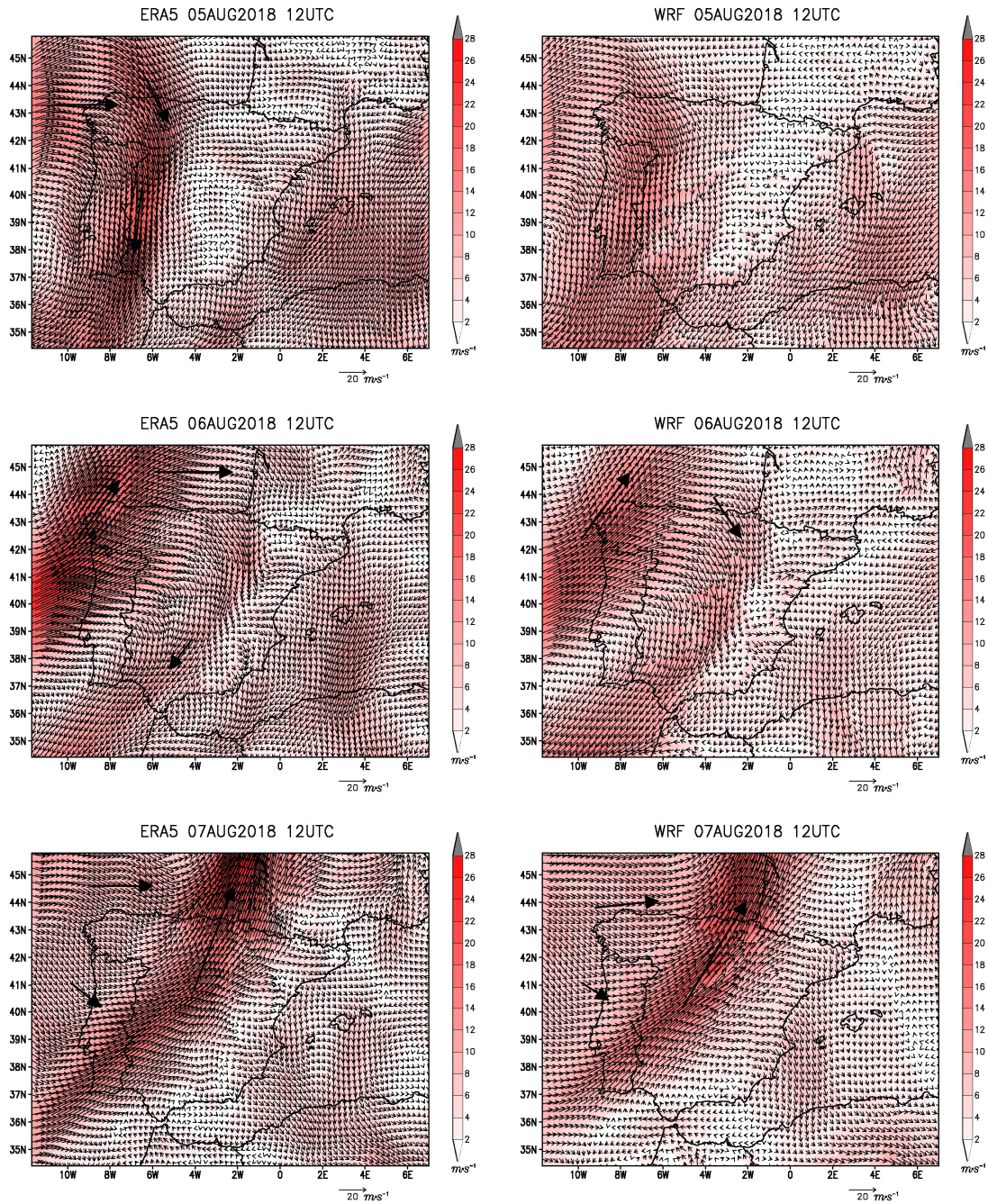


Figura 4-64. Igual que la Figura 4-63 para los días 5, 6 y 7 de agosto de 2018.

La evolución descrita en altura se ha corroborado a través de la comparación de los datos de la modelización meteorológica con los sondeos disponibles para las ubicaciones de Murcia y Lisboa para la malla d02, y Santander y Burdeos para la malla d04.

En la Figura 4-65 se muestran los resultados de la modelización meteorológica y de los sondeos para la ciudad de Murcia. Durante los días 1, 2 y 3 de agosto los vientos fueron de componente E. A partir del día 3 de agosto, y durante los días 4 y 5 de agosto, el viento en altura fue de componente N, mientras que en altura (por debajo de los 2000 m s.n.m) predominaron vientos de componente S-SE. Durante la madrugada estos vientos giraron en superficie a componente N-NO (hasta los 700 m s.n.m.), lo que indica la presencia de brisas y derrames nocturnos durante esos días en la Cuenca Mediterránea Occidental. A partir del 6 de agosto el viento predominante hasta los 2000 m s.n.m. fue de componente S-SE y no se observan giros de viento nocturnos.

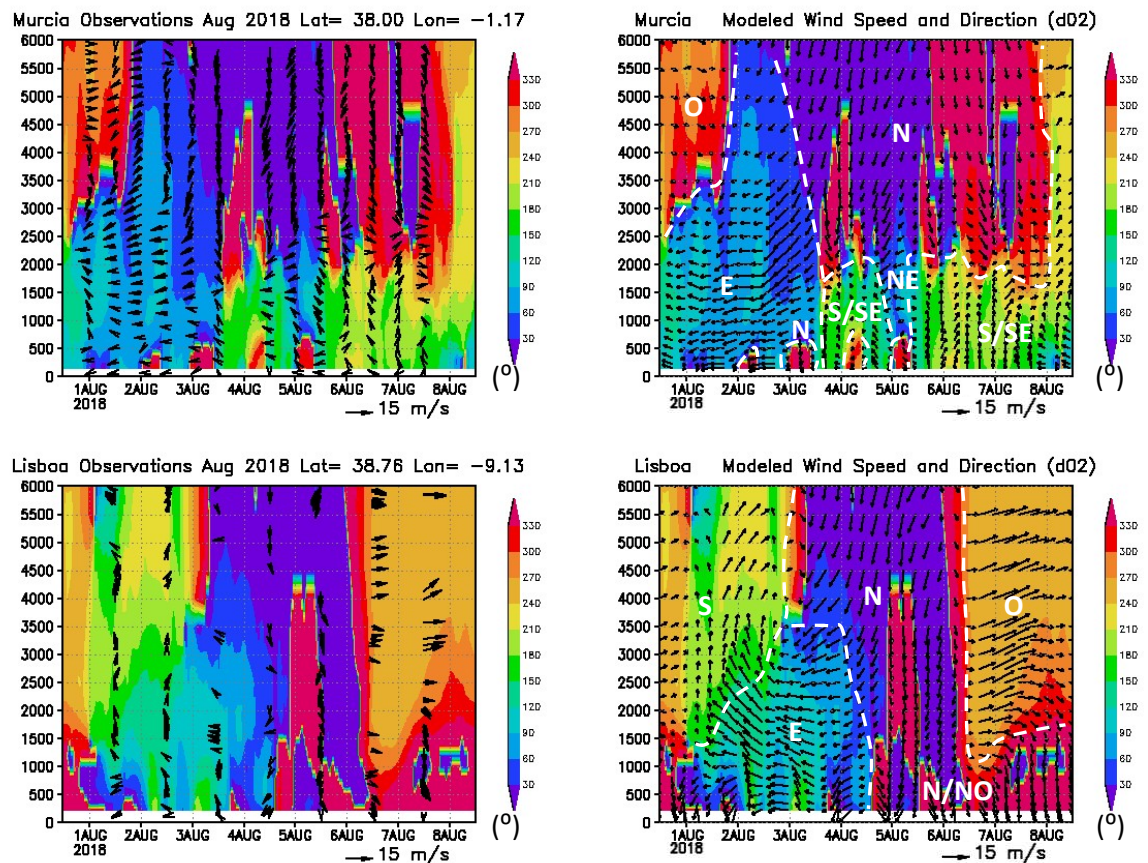


Figura 4-65. Vectores de viento registrados en radiosondeos (izquierda) y simulaciones WRF (derecha) para el periodo 1-7 de agosto de 2018. La gama de colores representa en todos los gráficos la simulación de la dirección del viento y el tamaño de los vectores su intensidad. Estación de Murcia (paneles superiores) y Lisboa (paneles inferiores).

En Lisboa durante los días 1-4 de agosto predominaron los vientos de componente E cerca de la superficie (Figura 4-65). En altura durante los días 1 y 2 de agosto los vientos fueron de componente S que giran a componente N el día 3 de agosto y se mantienen hasta el 6 de agosto, hasta el paso del sistema frontal. Tras el paso del sistema frontal el día 6 los vientos predominantes en superficie fueron de componente N mientras que en altura fueron de componente O.

En Santander el predominio de los vientos del E en superficie, hasta aproximadamente los 1500 m s.n.m., fue constante durante los días 1-7 de agosto (Figura 4-66). En altura se produjo el giro de viento ya mencionado anteriormente de SO a N el día 3 de agosto. El día 6 de agosto con el paso del frente, a mediodía se produjo el giro de viento tanto en superficie como en altura: de E a O en superficie y de N a SO en altura.

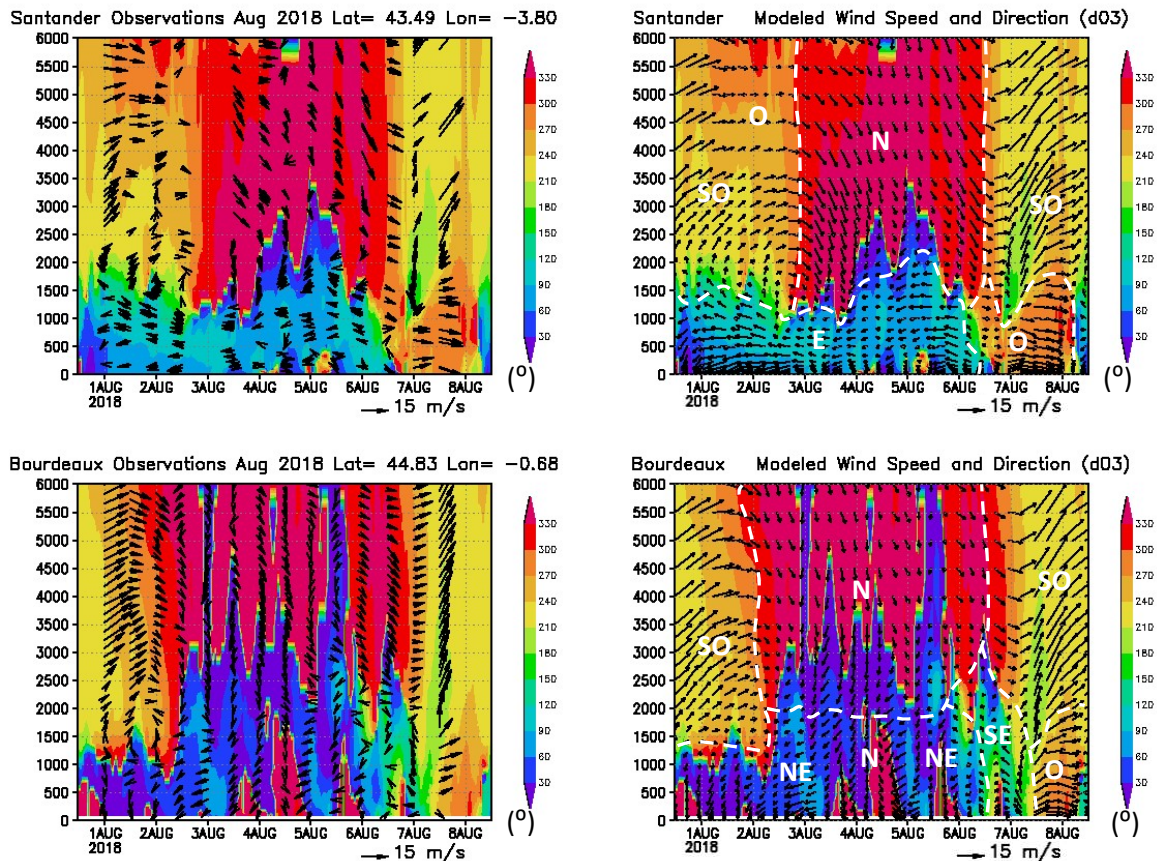


Figura 4-66. Igual que la Figura 4-65 para las estaciones de Santander (paneles superiores) y Burdeos (paneles inferiores).

La evolución registrada en Burdeos es similar a la de Santander (Figura 4-66), si bien los vientos en superficie fueron de componente NE en la localización francesa. El acercamiento del frente el día 7 de agosto a Burdeos, produjo vientos prefrontales de

componente SE que acabaron girando a O con la entrada final del frente a mediodía del 7 de agosto.

Modelización fotoquímica

Descripción general

En la Figura 4-67 y Figura 4-68 se muestran las concentraciones de ozono simuladas a nivel de superficie para los días de transcurso de este episodio. Se han representado las concentraciones de ozono de las 16 UTC, hora a la que se registran habitualmente las concentraciones máximas diarias en superficie.

El día 1 de agosto en el mapa de representación de ozono integrado hasta los 1600 m s.n.m. se observa una acumulación de ozono notable, de más de 95 ppm·m en todo el centro peninsular, costa norte de Portugal y Valle del Ebro (Figura 4-67). En superficie, las mayores concentraciones se registraron hacia el NO de Madrid, en el N de Cataluña y en la cornisa de la Cuenca Mediterránea Occidental. El día 2 de agosto, en altura, las concentraciones ascendieron como consecuencia de la recirculación anticiclónica de contaminantes demostrada en el análisis de la modelización meteorológica. Esto dio lugar a un aumento de concentraciones de ozono en superficie, superando los 130 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en todo el Norte Peninsular, Costa Atlántica, Cornisa Cantábrica y Valle del Ebro.

Durante el día 3 de agosto la situación sinóptica cambió y los contaminantes en altura fueron arrastrados desde el N hacia el S de la PI y de E a O en la Costa Atlántica (Figura 4-67). En superficie se produjeron concentraciones de ozono superiores a 130 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la Cornisa Cantábrica, en la Costa Atlántica, también en el Sur peninsular y en la Cuenca Mediterránea Occidental.

Durante los días 4 y 5 de agosto los vientos en altura fueron de componente N sobre la PI, mientras que en superficie fueron de componente NE sobre la Cornisa Cantábrica, de componente NO sobre la Costa Atlántica y de componente N en el resto de la PI (Figura 4-68). El ozono en superficie presentó concentraciones superiores a los 130 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la Costa Atlántica, Cornisa Cantábrica, y a sotavento de las ciudades de Madrid (hacia el S) y Barcelona (hacia el N).

El día 6 de agosto comenzó la intrusión de la masa atlántica, produciendo el giro de vientos a componente O en la Costa Atlántica y comenzó a introducir aire más limpio por el Oeste peninsular (Figura 4-68). En la Cornisa Cantábrica, a la acumulación de ozono de los días previos se le añadió la contaminación procedente de todo el O y SO peninsular debido a su transporte con los vientos prefrontales de componente SO. Esta situación provocó altas concentraciones de ozono ($> 130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en superficie

sobre la Cornisa Cantábrica. El episodio de contaminación por ozono finalizó el día 7 de agosto con la entrada de aire más limpio procedente del océano Atlántico, reduciendo notablemente las concentraciones de ozono tanto en superficie como en altura de la mitad Noroeste peninsular.

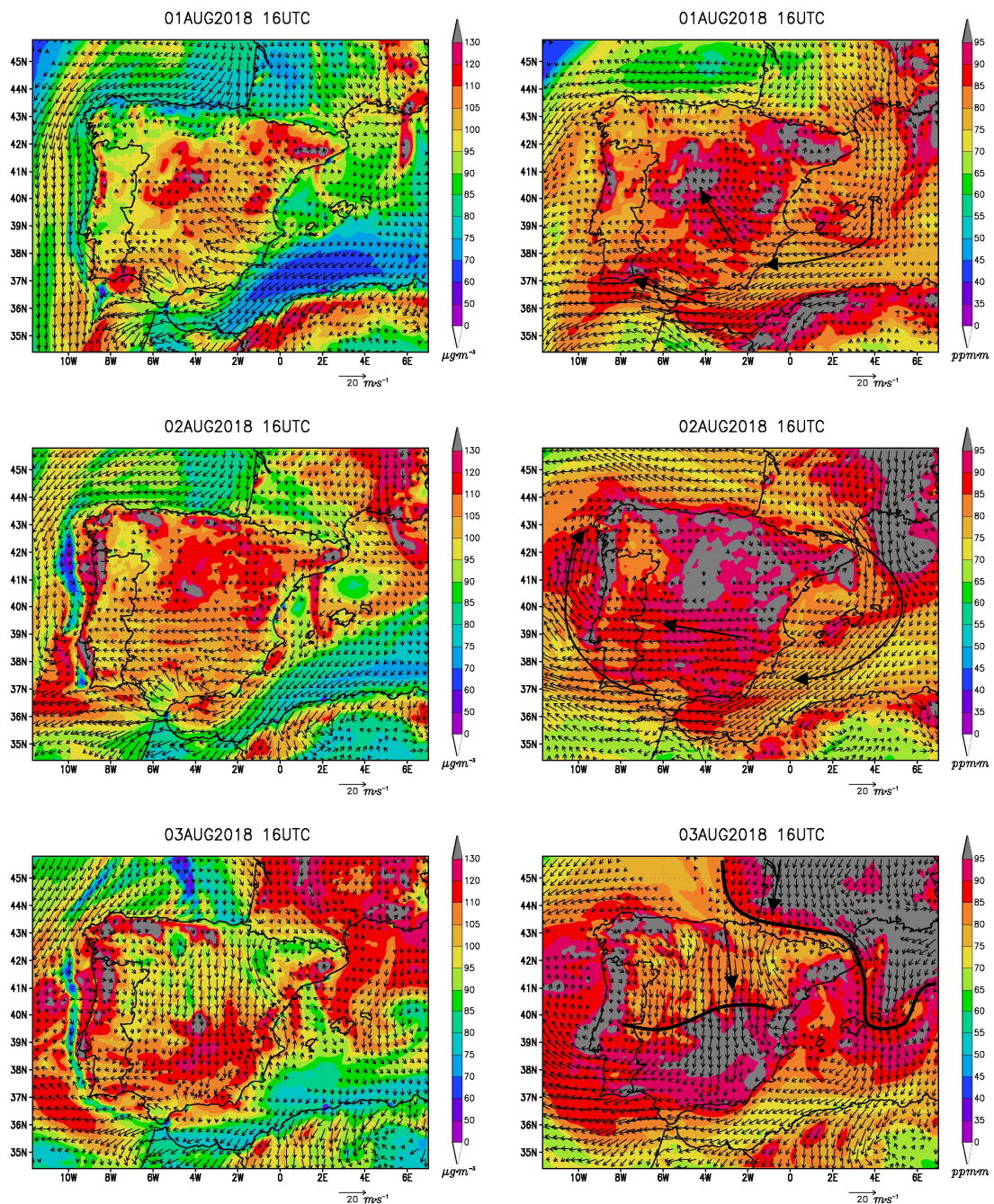


Figura 4-67. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado por WRF-CAMx en d02 para las 16 UTC de los días 1, 2 y 3 de agosto de 2018. Los paneles izquierdos muestran la concentración de ozono y viento en superficie y los paneles derechos la concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. Vientos inferiores a 2 m s^{-1} se omiten gráficamente.

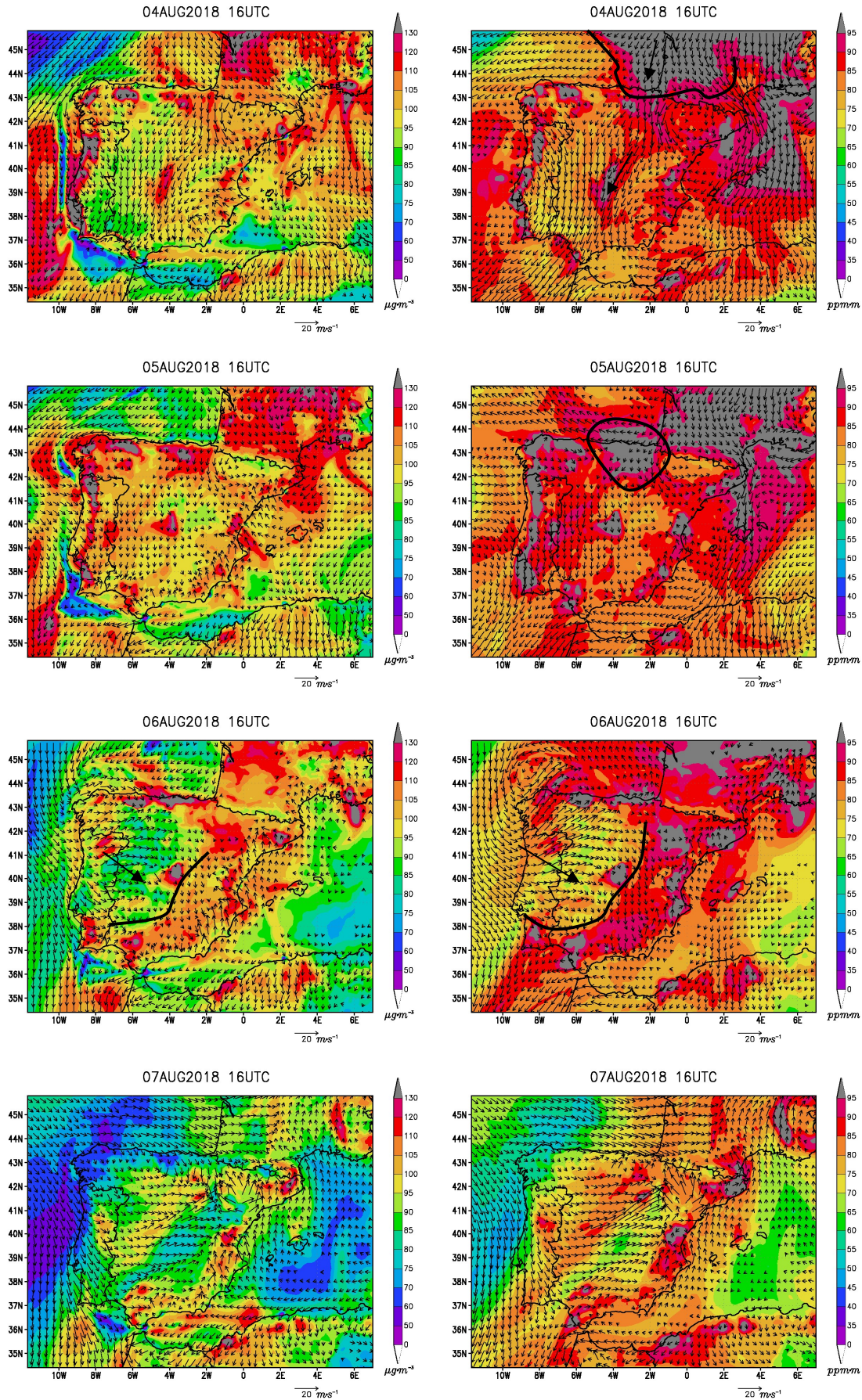


Figura 4-68. Igual que la Figura 4-67 para los días 4-7 de agosto de 2018.

Análisis por cuencas aéreas

En este subapartado se analizan con detalle los resultados de la modelización fotoquímica para cada cuenca aérea seleccionada en la PI.

Cuenca del Duero



En la cuenca del Duero se produjeron dos situaciones diferenciadas para este episodio. En la parte alta de la cuenca, en Castilla y León y concretamente en Medina del Campo (MCA), no se registraron concentraciones horarias superiores al VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Las máximas concentraciones simuladas fueron muy similares a las observadas (Figura 4-69).

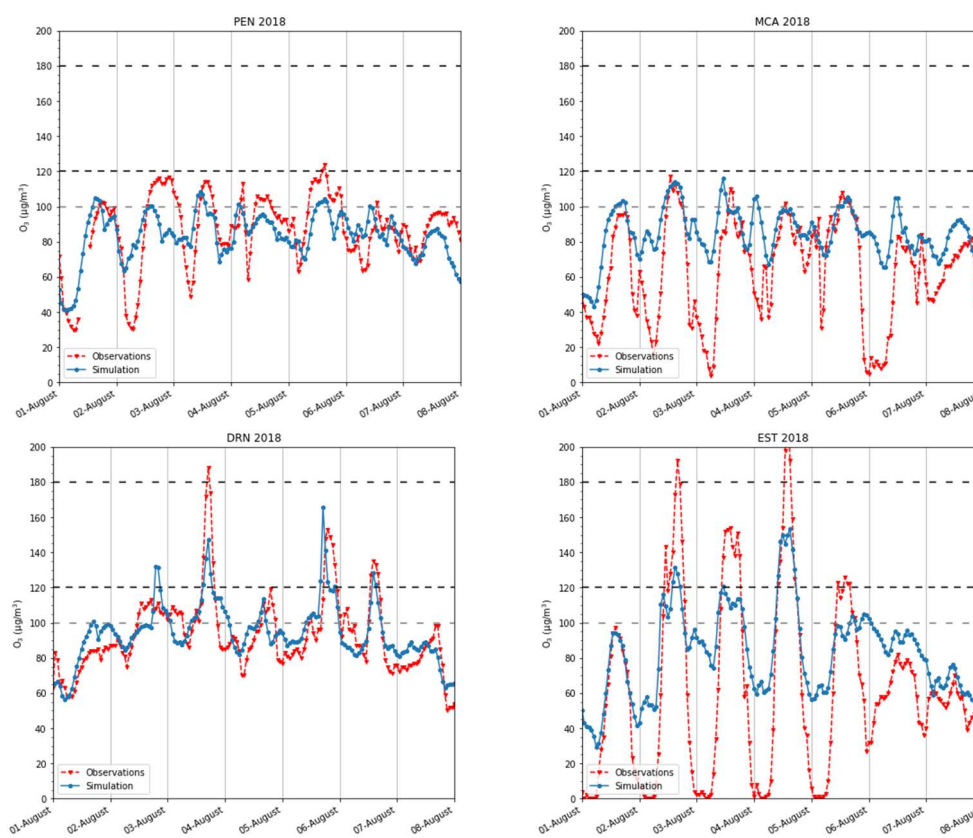


Figura 4-69. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para las estaciones de la Cuenca del Duero para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

En Peñaseunde (PEN), situada a 850 m s.n.m., tampoco se superó el VL octohorario de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, si bien las concentraciones permanecieron elevadas, superiores a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ recomendados por la OMS durante los días 2 a 5 de agosto, y las concentraciones mínimas de ozono se incrementaron hasta los $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respecto a los $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ registrados los días 1 y 2 de agosto. Este incremento en las mínimas concentraciones registradas en una estación de altura, como la estación de PEN, es coherente con la acumulación de ozono en altura simulada el día 2 de agosto en la Figura 4-72.

En la estación de Estarreja (EST), situada en las cercanías de la desembocadura del río Duero, las concentraciones máximas registradas los días 2, 3 y 4 de agosto superaron el VL de la Directiva Europea y, durante los días 2 y 4 de agosto incluso se superó el umbral de información a la población de $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-69). Estos tres máximos han sido reproducidos por las simulaciones fotoquímicas. Este hecho podría sugerir la fumigación de contaminantes los días 2, 3 y 4 de agosto, debido a las altas concentraciones acumuladas en los primeros 1600 m s.n.m de la atmósfera de la Costa Atlántica (véase Figura 4-72, Figura 4-73, y Figura 4-74). A estos procesos de fumigación se le sumaron los procesos recirculatorios costeros que transportan los contaminantes emitidos localmente desde la costa hacia el interior, inyectándose posteriormente en capas cercanas a los 1500 m s.n.m.y que serían constantemente recirculados hacia el litoral durante los días 2-4 de agosto. El día 5 de agosto las concentraciones registradas disminuyeron notablemente hasta $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, debido a una menor concentración de contaminantes tanto en altura como en superficie. Esta disminución que también ha sido reproducida por el modelo (Figura 4-76) los días 6 y 7 de agosto, con la entrada del frente, las concentraciones se redujeron notablemente hasta los $80\text{-}60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, disminución que también ha sido reproducida por el modelo.

En Douro Norte (DRN), estación también situada en altura a 1080 m s.n.m., destacan los máximos registrados durante las tardes de los días 3, 5 y 6 de agosto (Figura 4-69). Estos máximos han sido reproducidos adecuadamente con la modelización fotoquímica y representan la entrada de contaminantes desde la costa hasta el interior con la entrada de las brisas, tal y como se ha documentado previamente por Monteiro et al. (2012). Destaca el ascenso de concentraciones de ozono durante los días 2 y 3 de agosto, que es coherente con la acumulación reproducida por la modelización fotoquímica en altura (Figura 4-72 y Figura 4-73).

Interior de Portugal



En el interior de Portugal, la modelización realizada para la estación de Fornelo de Monte (FRN), a 730 m s.n.m., es muy similar a la mostrada en DRN (Figura 4-70). A pesar de no disponer datos suficientes de observación, resulta relevante el ascenso de las concentraciones mínimas simuladas a lo largo del episodio, así como la reproducción de las concentraciones máximas de ozono. Estas máximas fueron cercanas a $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días 2-4 de agosto, coincidiendo con la entrada de masas de aire contaminado desde la costa portuguesa hacia estas zonas de interior con la entrada de las brisas.

En Fundão (FUN), las concentraciones registradas no superaron el VL de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-70). Las concentraciones máximas registradas se observaron los días 2 y 3 de agosto. La modelización ha reproducido adecuadamente la magnitud de las concentraciones máximas, aunque no ha reproducido la titración del ozono ocasionada por los NO_x observada en esa estación.

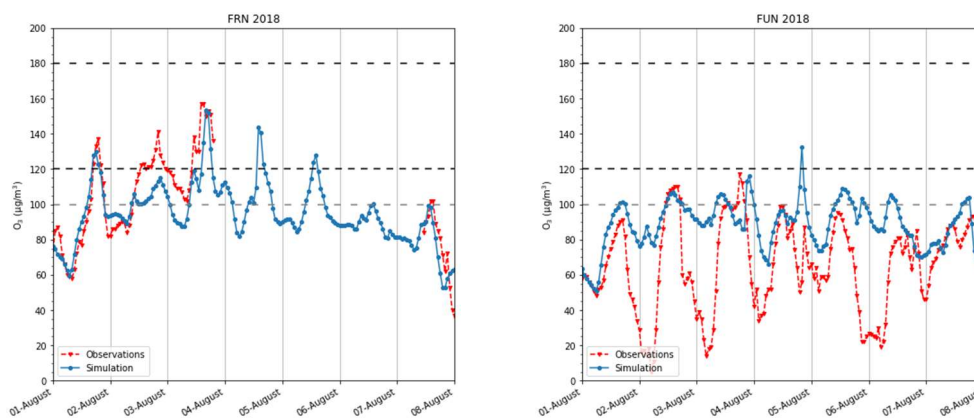


Figura 4-70. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Interior de Portugal.

Costa Atlántica



En la Costa Atlántica se ha simulado un comportamiento idéntico al mostrado por la estación de EST. Se superaron los VL en las estaciones de Montemor-o-Velho (MOV) y Coímbra (IGE) los días 2, 3 y 4 de agosto, registrándose concentraciones máximas horarias cercanas a los $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante esos días (Figura 4-71). El modelo ha reproducido adecuadamente la tendencia de las concentraciones durante los días del episodio, con lo que se corroboran los mismos procesos de transporte mencionados para la estación de EST para toda la Costa Atlántica.

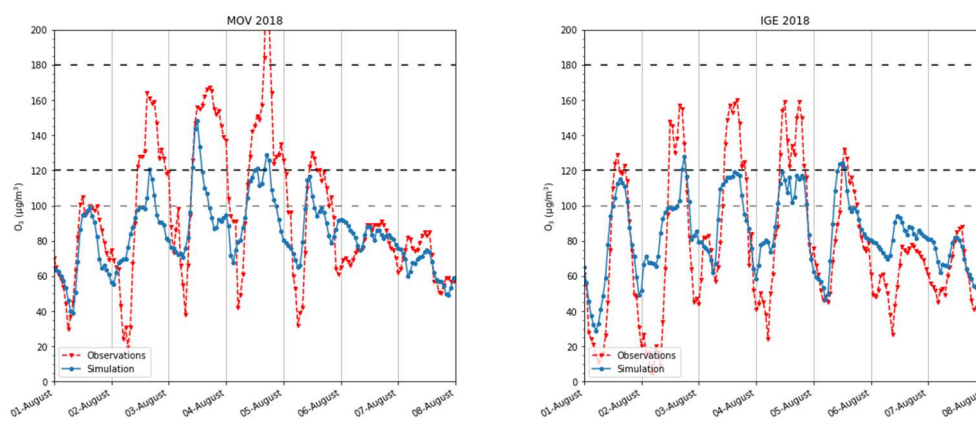


Figura 4-71. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Costa Atlántica.

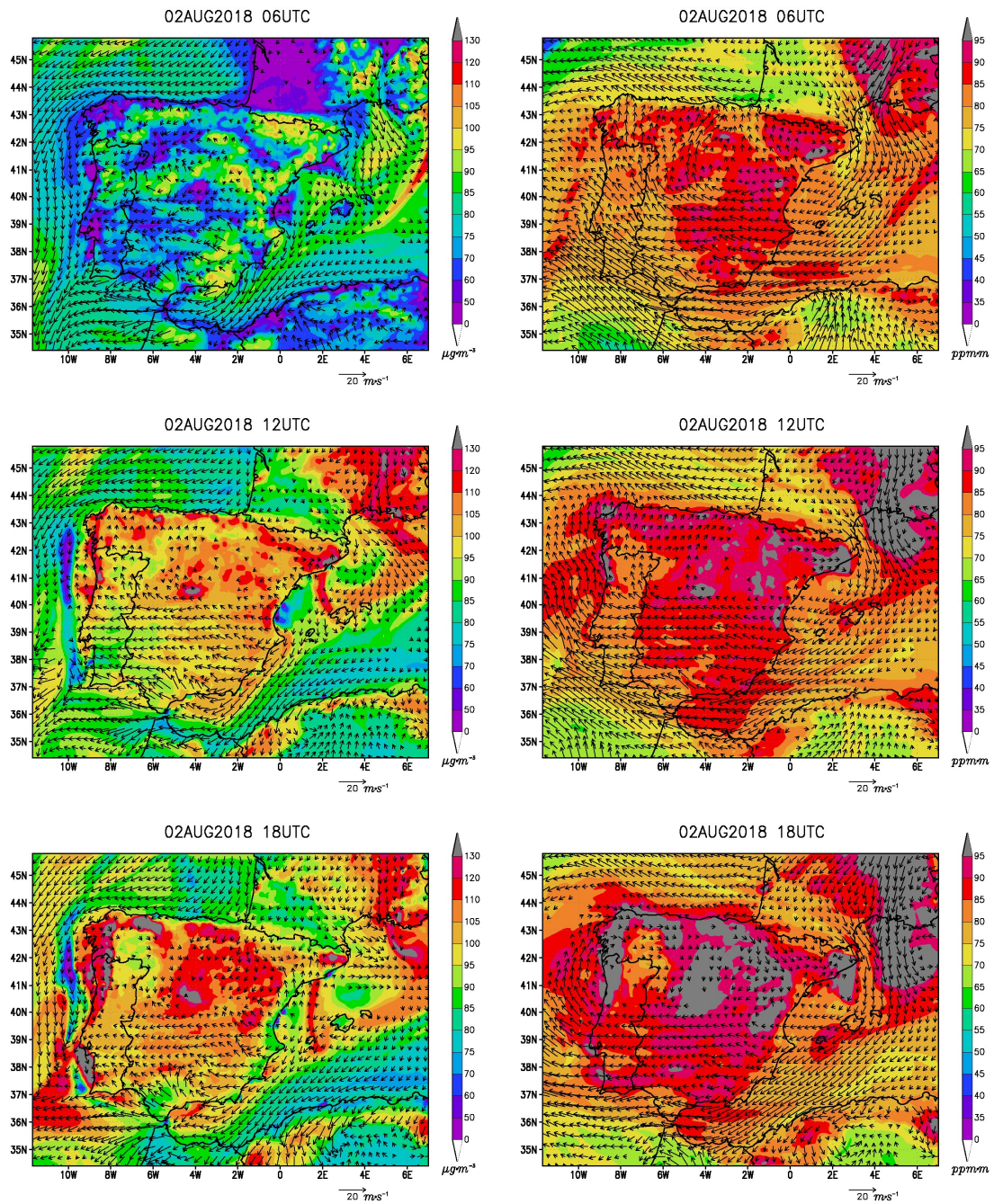


Figura 4-72. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d02 para las 06, 12 y 18 UTC del día 2 de agosto de 2018. Leyenda de la Figura 4-68.

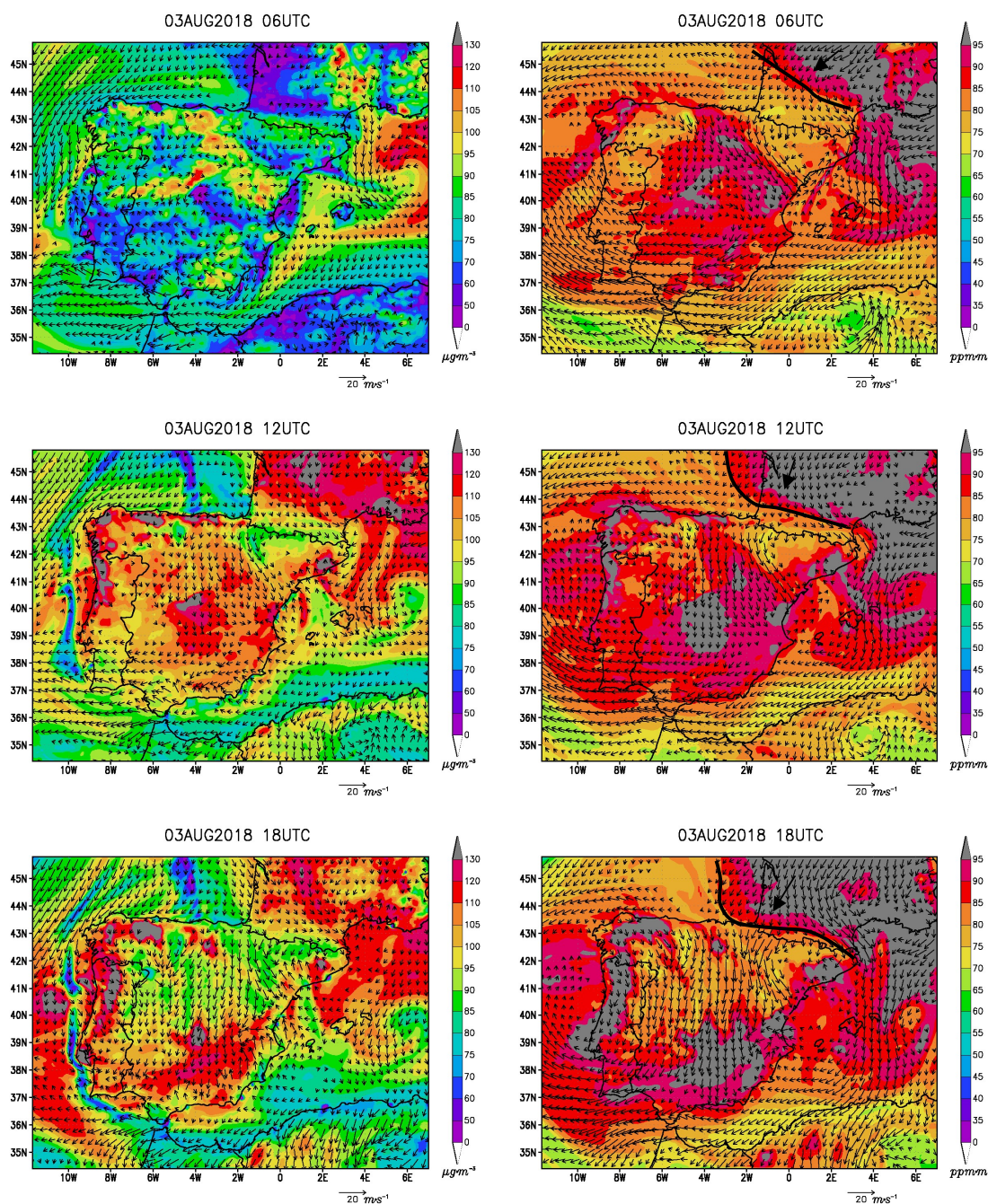


Figura 4-73. Igual que la figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 3 de agosto de 2018.

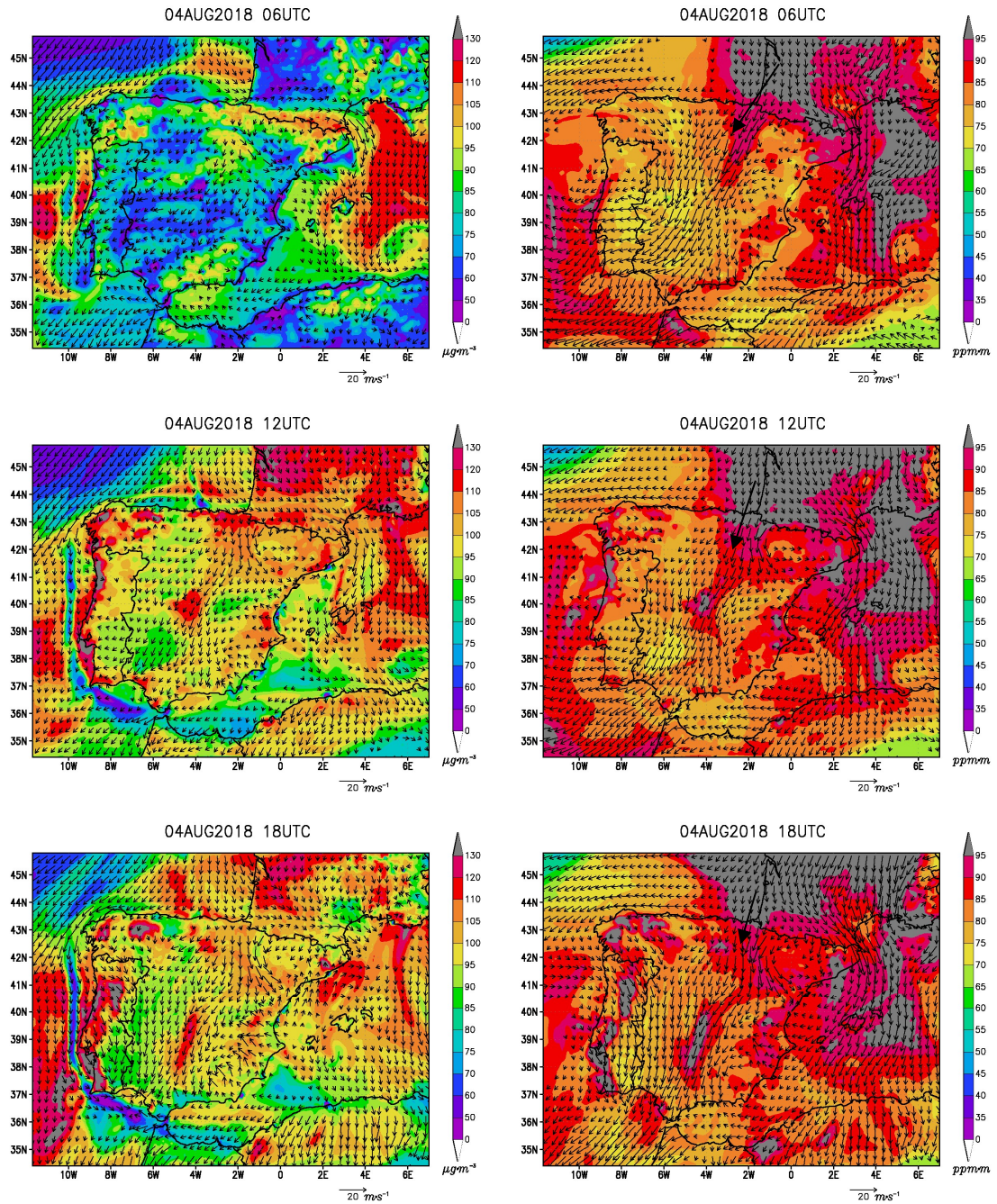
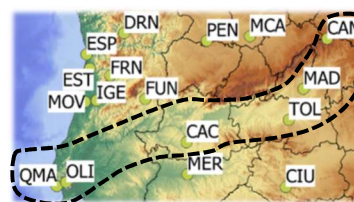


Figura 4-74. Igual que la figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 4 de agosto de 2018.

Cuenca del Tajo



En la cuenca del Tajo se registraron superaciones del VL en toda la cuenca. No obstante, estas superaciones se produjeron en distintos días dependiendo de la zona. En la estación de Campisábalos (CAM) (Figura 4-75), al Norte de Madrid y a una altura de 1360 m s.n.m., las superaciones del VL y las máximas concentraciones se registraron el día 1 y 2 de agosto, coincidiendo con la acumulación de contaminantes en altura durante ambos días (Figura 4-72). Posteriormente, a partir del día 3 de agosto las concentraciones máximas de ozono descendieron hasta valores cercanos a $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de debidos a los vientos de componente N, que arrastraron los contaminantes acumulados los días previos hacia el Sur de la PI (Figura 4-73). Durante el resto de los días, se repitió el mismo patrón en las observaciones de ozono, hasta que, finalmente, el día 7 de agosto se registró un máximo cercano a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, debido al arrastre de contaminantes de O a E en la PI producidos por los vientos prefrontales de componente SO.

En Madrid (MAD) también se produjeron superaciones del VL los días 1 y 2 de agosto, al inicio del episodio, así como el día 6 de agosto, hacia el final del episodio (Figura 4-75). Los valores máximos registrados al inicio se debieron a la acumulación previa de contaminantes en el centro peninsular (Figura 4-72). Posteriormente, a partir del día 3 de agosto, los vientos en la cuenca aérea de Madrid fueron de componente N-NE, que coinciden con los patrones típicos de aparición de episodios de contaminación por ozono previamente ya documentados en Madrid (Querol et al., 2018). Este tipo de episodios, que se inician bajo situaciones anticiclónicas, terminan habitualmente con vientos de componente S, que, en este episodio se registraron día 7 de agosto, disminuyendo las máximas concentraciones hasta los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-83). El modelo ha reproducido adecuadamente estas tendencias, mostrando mayores concentraciones de ozono los días de inicio del episodio (1-3 de agosto), una moderada disminución los días 4-5 de agosto y un nuevo ascenso de concentraciones el día 6 de agosto.

En Toledo (TOL), al S de Madrid, se registraron máximas concentraciones de ozono que alcanzaron $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 1-4 de agosto y una moderada

disminución los días 5-7 de agosto, con máximos de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-75). Se superó el VL durante todos los días del 1 al 5 de agosto y el modelo fotoquímico ha reproducido las oscilaciones del ozono adecuadamente. Las concentraciones simuladas del modelo fotoquímico se asemejan más a las observaciones a partir del día 3 de agosto y la representación gráfica mostrada en los mapas de concentración sugiere el transporte e impacto del penacho de Madrid en Toledo durante el episodio (a excepción del día 7 de agosto).

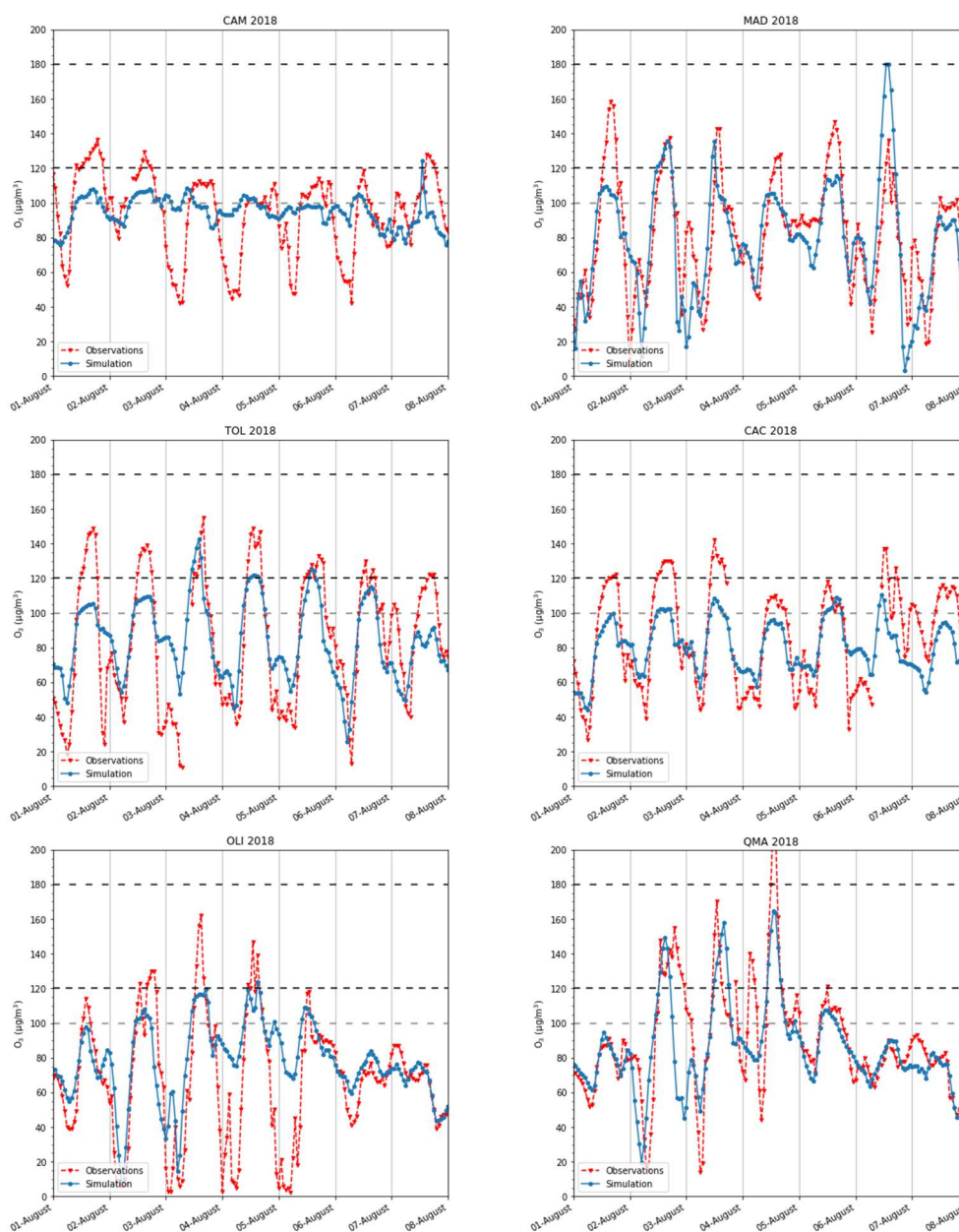


Figura 4-75. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cuenca del Tajo.

En Cáceres (CAC) las mayores concentraciones, superiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, se registraron los días 1-3 de agosto, con superaciones del VL los días 2 y 3 (Figura 4-75). Los días 4 y 5 de agosto las concentraciones se redujeron ligeramente

($110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y el modelo fotoquímico ha reproducido esa tendencia a pesar de su infraestimación durante los primeros días. El día 6 se volvieron a superar valores horarios de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ debido al arrastre de contaminantes de O a E de la PI por el empuje del frente atlántico (Figura 4-82).

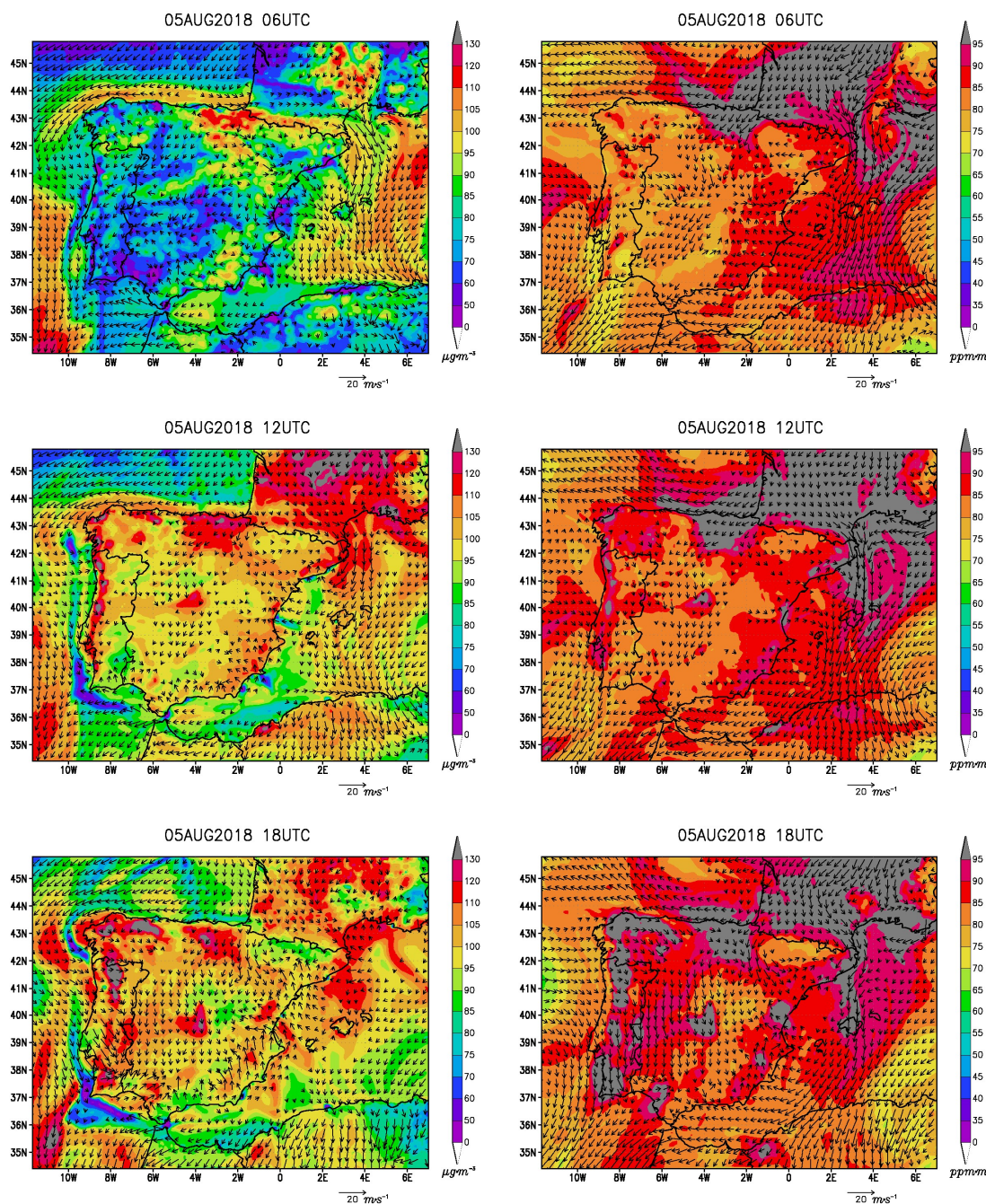
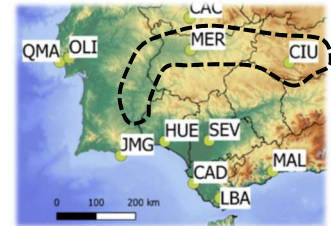


Figura 4-76. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 5 de agosto de 2018.

En las estaciones de medición de ozono de Lisboa (OLI y QMA) se produjo un comportamiento análogo al que muestran el resto de las estaciones en la Costa Atlántica. Las máximas concentraciones se registraron los días 2, 3 y 4 de agosto, coincidiendo con la presencia de la masa de aire cálido sobre la Costa Atlántica e

introduciendo masas de aire contaminadas que han sido recirculadas en altura de la PI en esta zona. El modelo fotoquímico ha reproducido adecuadamente esta tendencia y, en el caso de QMA, ha reproducido la magnitud de los máximos registrados durante la tarde, con máximas concentraciones de $140\text{-}160\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-75).

Cuenca del Guadiana



En la Cuenca del Guadiana no se registraron superaciones significativas de ozono. En Ciudad Real (CIU) el modelo fotoquímico ha reproducido adecuadamente la eliminación del ozono nocturno debido a su consumo por los NO_x debido a las emisiones de carácter antropogénico que se emiten en este lugar (Figura 4-77). Las concentraciones máximas fueron ligeramente superiores los días 1 a 3 de agosto, con valores cercanos a $120\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en línea con la presencia de altas concentraciones de ozono en altura documentado en esta modelización fotoquímica.

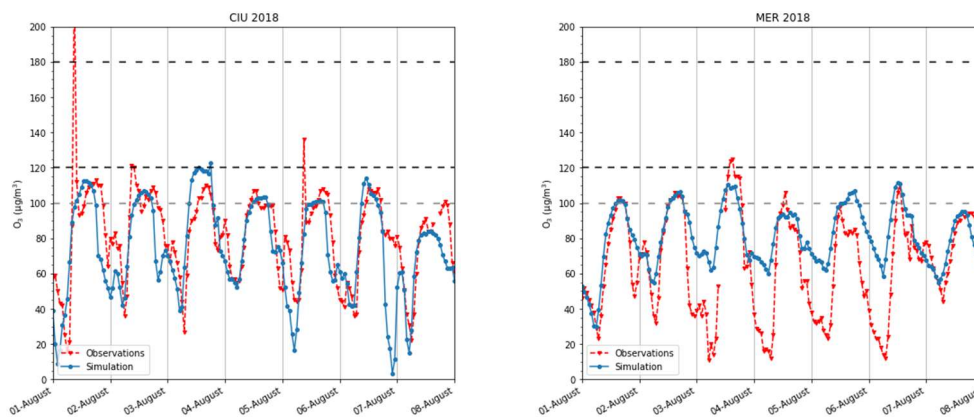
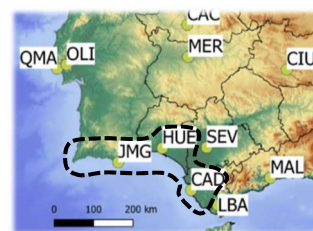


Figura 4-77. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cuenca del Guadiana.

En Mérida (MER) tampoco se produjeron superaciones significativas de ozono (Figura 4-77). El día 3 de agosto se produjo una concentración máxima cercana a los $120\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ producida por el transporte de contaminantes del Norte de la PI hacia el Sur peninsular (Figura 4-73). El modelo fotoquímico ha reproducido adecuadamente los máximos de ozono registrados en esta estación, así como su tendencia.

Litoral Atlántico de Andalucía y Algarve



En el litoral Atlántico de Andalucía y Algarve tampoco se produjeron superaciones significativas de ozono (Figura 4-78). Durante los días 1 y 2 de agosto (Figura 4-72) predominaron los vientos de levante (vientos del E), y a partir del día 3 de agosto y hasta el día 6 predominaron los flujos de brisas en el Golfo de Cádiz (Figura 4-76). Ante esta situación, los contaminantes emitidos en la bahía de Huelva fueron transportados tierra adentro durante las tardes, tanto al interior de la provincia de Huelva como a través del Valle del Guadalquivir (Castell, 2008).

En Huelva (HUE) se registraron las oscilaciones del ozono propias de zonas industriales urbanas (Figura 4-78), se registraron concentraciones máximas cercanas a $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 1, 2 y 3 de agosto. Los días 4 y 5 de agosto se registró una moderada disminución de las concentraciones y el día 6 de agosto volvió a subir ligeramente. El modelo fotoquímico ha reproducido adecuadamente estas oscilaciones, así como las concentraciones registradas.

En Cádiz (CAD), los vientos de Levante de los días 1 al 3 de agosto inhibieron las oscilaciones del ozono en esta estación (Figura 4-78). Las masas de aire estuvieron bien mezcladas ya que mantuvieron concentraciones elevadas de ozono, de aproximadamente $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A partir del día 3 de agosto se produjeron las mayores oscilaciones en las concentraciones y en los días 5 y 6 de agosto se registraron concentraciones máximas horarias superiores a $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estas oscilaciones y tendencias han sido reproducidas adecuadamente por el modelo fotoquímico.

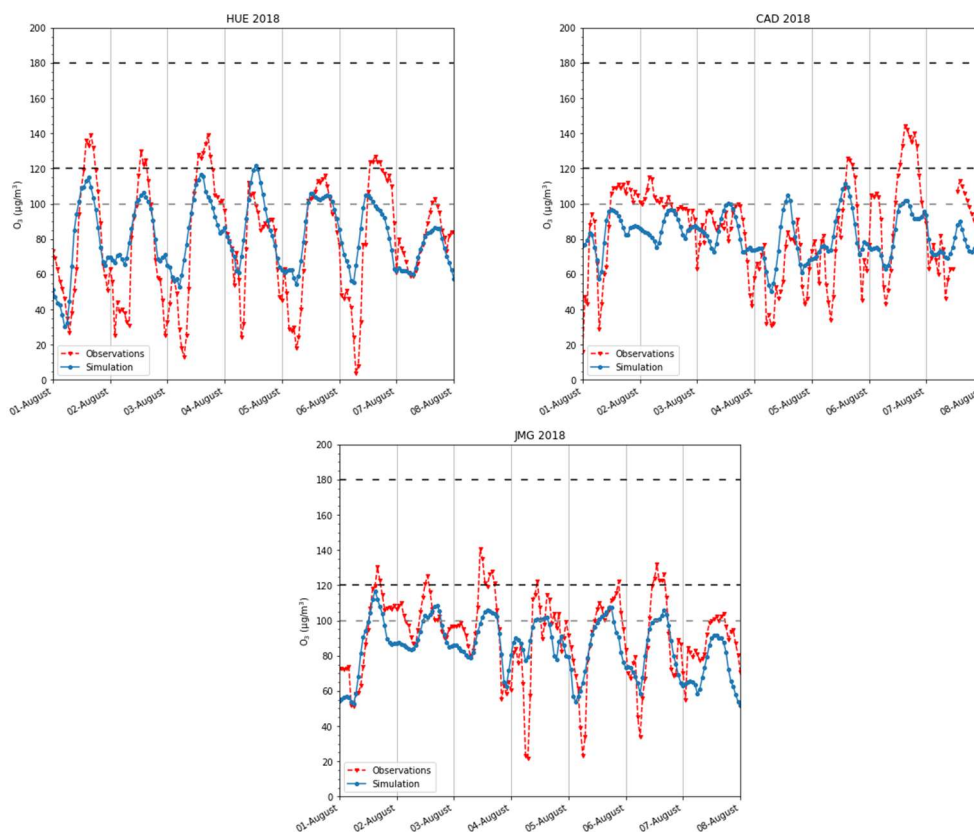
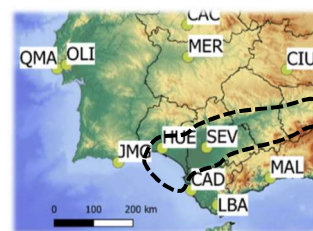


Figura 4-78. Igual que Figura 4-69 para las estaciones del Litoral Atlántico y Algarve.

En la estación de Joaquim Magalhães (JMG) situada en Faro, las concentraciones máximas registradas superaron $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 1 a 6 de agosto los (Figura 4-78). En esta estación, la aportación de contaminantes a esta zona durante los días 1-2 de agosto tuvo su origen hacia el E debido a los vientos de levante (Figura 4-72). A partir del 3 de agosto, esta estación recibió aportaciones tanto de la Costa Atlántica, a través de vientos del NO durante la noche, como de la bahía de Huelva, con vientos del SE durante la tarde (Figura 4-73, Figura 4-74 y Figura 4-76). La modelización fotoquímica ha reproducido con mayor éxito las máximas concentraciones a partir del día 4 de agosto para esta estación.

Cuenca del Guadalquivir



Durante este episodio, en el Valle del Guadalquivir no se superaron los VL de la Directiva Europea, aunque sí que se superaron los valores recomendados por la OMS durante todos los días (Figura 4-79). Durante los días 3, 5 y 6 de agosto, la simulación ha reproducido los flujos de brisas en este valle (vientos de componente SO) que coinciden con el registro de las máximas observaciones de ozono. Durante esos tres días, la situación en la superficie del valle se encontró desacoplada del viento de componente N-NE simulado en altura. Ante este tipo de procesos se producen acumulaciones de contaminantes a lo largo de todo el valle (in 't Veld et al., 2021).

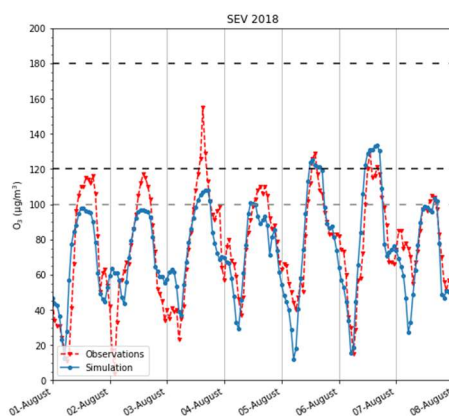


Figura 4-79. Igual que Figura 4-69 para la estación de Sevilla en el Valle del Guadalquivir.

La primera concentración máxima horaria se registró el día 3 de agosto, $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, concurrente con el transporte de la masa de aire contaminada sobre la PI de N hacia el S producido por el giro de vientos a componente N y con la aparición de brisas durante la tarde (Figura 4-73). Destaca la buena reproducción del modelo durante los días 5 y 6 de agosto, con concentraciones máximas superiores a $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ambos días. El día 7 de agosto, el modelo también ha reproducido satisfactoriamente la disminución en el máximo de ozono, que llegó a registrar los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Litoral Mediterráneo de Andalucía



En las estaciones de Almería (ALM) y Málaga (MAL) se registraron concentraciones cercanas a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante los días 1 y 2 de agosto (Figura 4-80). Los días 3 y 4 de agosto las concentraciones descendieron moderadamente hasta registrar máximas de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, y hacia el final del episodio, los días 5, 6 y 7 de agosto, las concentraciones de ozono ascendieron nuevamente, superándose los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La modelización fotoquímica ha reproducido adecuadamente las oscilaciones de ozono debidas a la titración, pero no ha reproducido la tendencia descrita previamente. Sin embargo, los mapas de concentración con el ozono integrado hasta los 1600 m s.n.m. indican un posible aumento de concentración de ozono los días 6 y 7 de agosto sobre el Este y Sureste peninsular debido al transporte de contaminantes con la entrada de la masa atlántica (Figura 4-82 y Figura 4-83). En la estación de Los Barrios (LBA) también se registró un aumento de concentraciones de ozono los últimos días cuya explicación sería análoga a las otras dos estaciones.

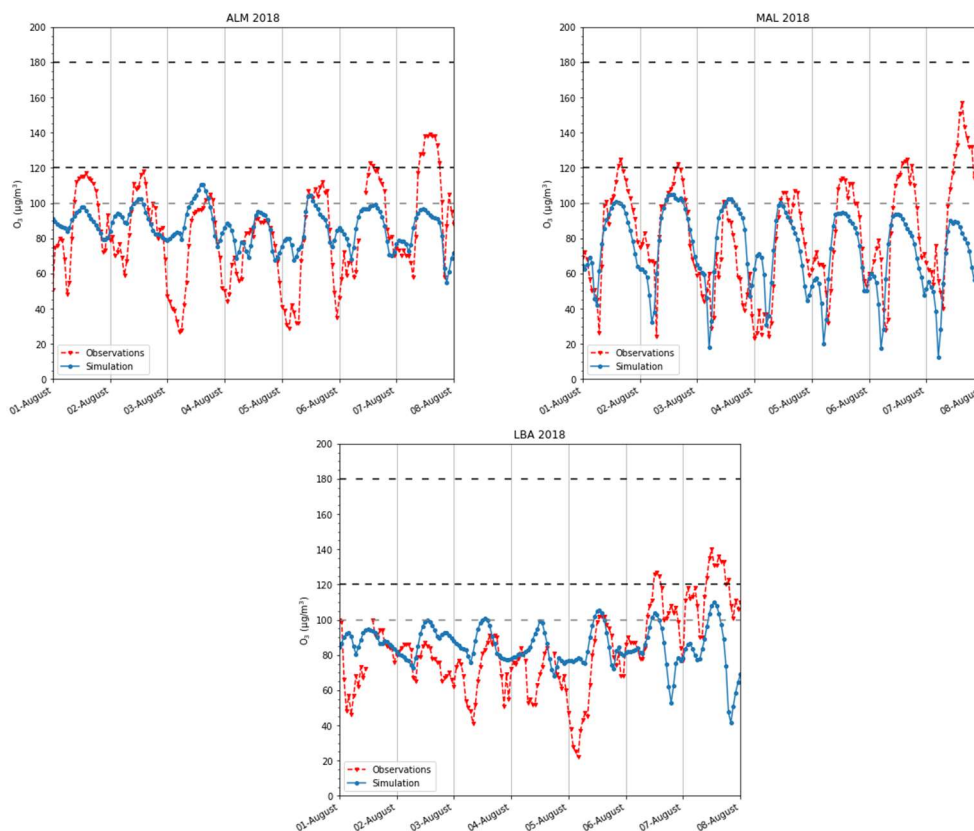


Figura 4-80. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Litoral Mediterráneo de Andalucía.

Islas Baleares – Mar Mediterráneo



En la estación de Ibiza (IBI) del archipiélago balear, las concentraciones de ozono ascendieron progresivamente hasta el día 6 de agosto, con concentraciones horarias cercanas a los $140\text{-}150\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 4-81). En la estación de Ciutadella (CTD), en Menorca, este ascenso progresivo de concentraciones se registró hasta el día 5 de agosto, con un registro de concentraciones inferiores a las registradas en IBI ese mismo día: $120\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en CTD frente a los $150\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de IBI.

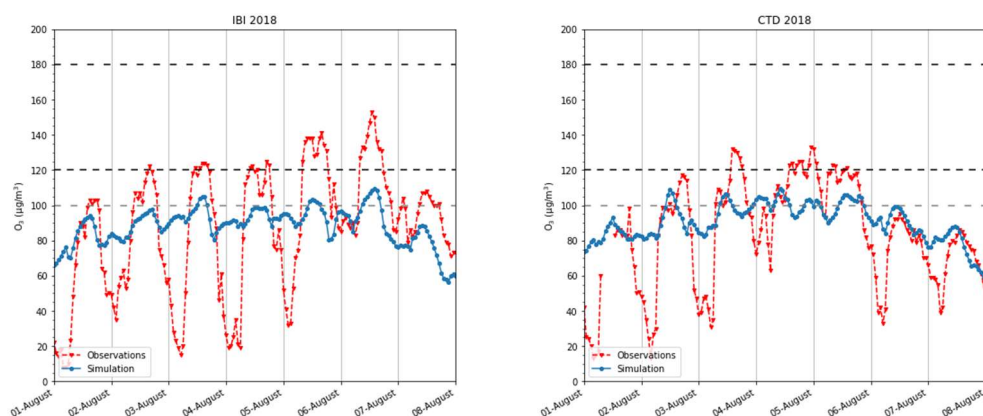


Figura 4-81. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de las Islas Baleares,

La modelización fotoquímica en la superficie no ha reproducido adecuadamente estas tendencias. Sin embargo, las modelizaciones mostradas en los mapas del ozono integrado de la Figura 4-76 y Figura 4-82 muestran claramente este comportamiento diferenciado entre islas. En las zonas más al O del archipiélago balear se han simulado concentraciones integradas superiores que las zonas más al E del archipiélago.

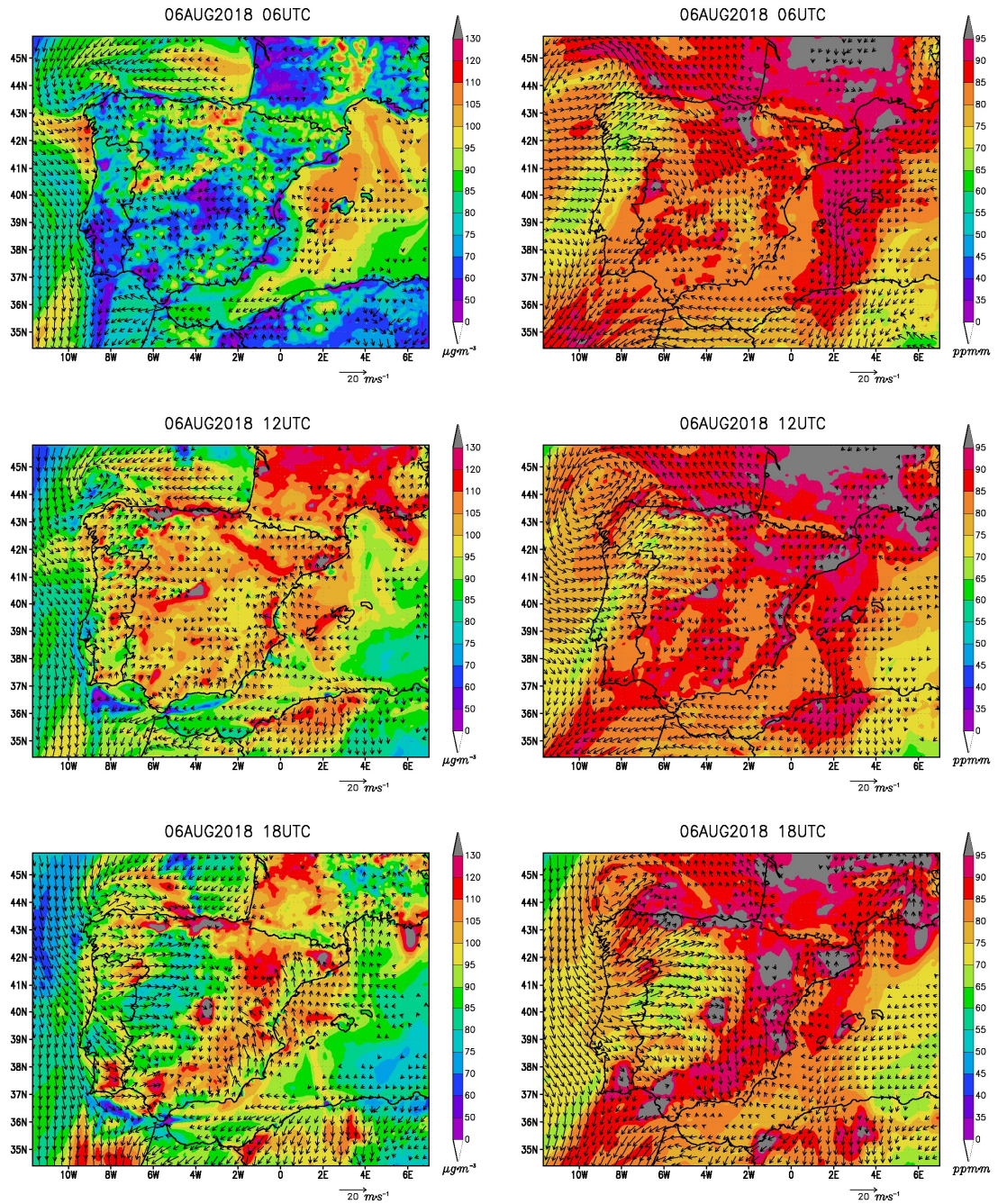


Figura 4-82. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 6 de agosto de 2018.

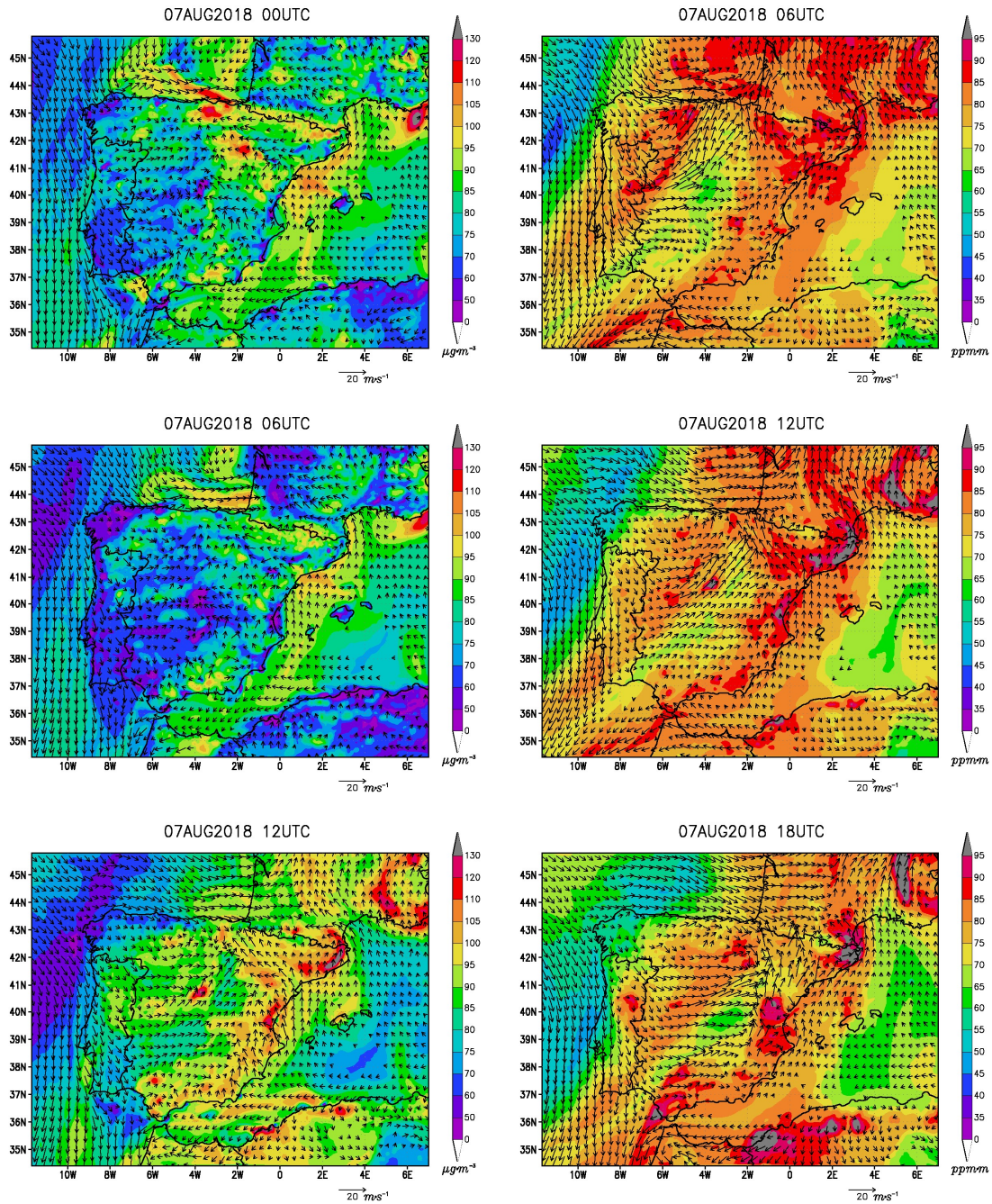


Figura 4-83. Igual que la Figura 4-72 para las 06, 12 y 18 UTC del día 7 de agosto de 2018.

Cataluña y Comunidad Valenciana



En la ciudad de Barcelona (BAR) se produjeron superaciones del VL durante los días 4 y 5 de agosto, mientras que en la ciudad de Valencia (VAL) no se alcanzaron dichas concentraciones (Figura 4-84). La modelización fotoquímica ha reproducido adecuadamente las oscilaciones en la concentración de ozono provocadas por las emisiones urbanas de Valencia. En Barcelona, a diferencia del episodio de julio de 2016, el modelo ha reproducido las oscilaciones de las concentraciones de ozono, pero no la magnitud de los máximos registrados durante los días 3-5 de agosto. Los resultados de a modelización mostrada en los mapas de concentración (Figura 4-73, Figura 4-74 y Figura 4-76) sugieren la acumulación de ozono en altura sobre esta ciudad y zonas aledañas, que sería transportado desde Francia a través del Golfo de León e incorporado en los regímenes costeros de esta ciudad y su entorno.

Las estaciones de Montseny (MON) y Vic (VIC) se emplean habitualmente para la monitorización del penacho de Barcelona. En MON se observaron concentraciones elevadas ($>120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) durante todo el episodio, con máximos horarios que superaron $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días 1, 2 y 3 de agosto (Figura 4-84). La modelización ha reproducido las concentraciones elevadas para esta zona, aproximadamente superiores a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y el comportamiento de la modelización fotoquímica sugiere que los máximos registrados en esta estación se debieron al transporte del penacho de Barcelona hacia esta zona.

En Vic, el impacto del penacho de Barcelona fue registrado todos los días, con mayor intensidad los días 2 y 6 de agosto, en los que se superó del umbral de alerta a la población de $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El modelo ha reproducido adecuadamente las tendencias de las observaciones, lo que sugiere una mayor acumulación de ozono los días 1-3 de agosto y en la finalización del episodio. Los días 4 y 5 de agosto fueron fin de semana, con una reducción en la emisión de Barcelona y por tanto el impacto en esta estación.

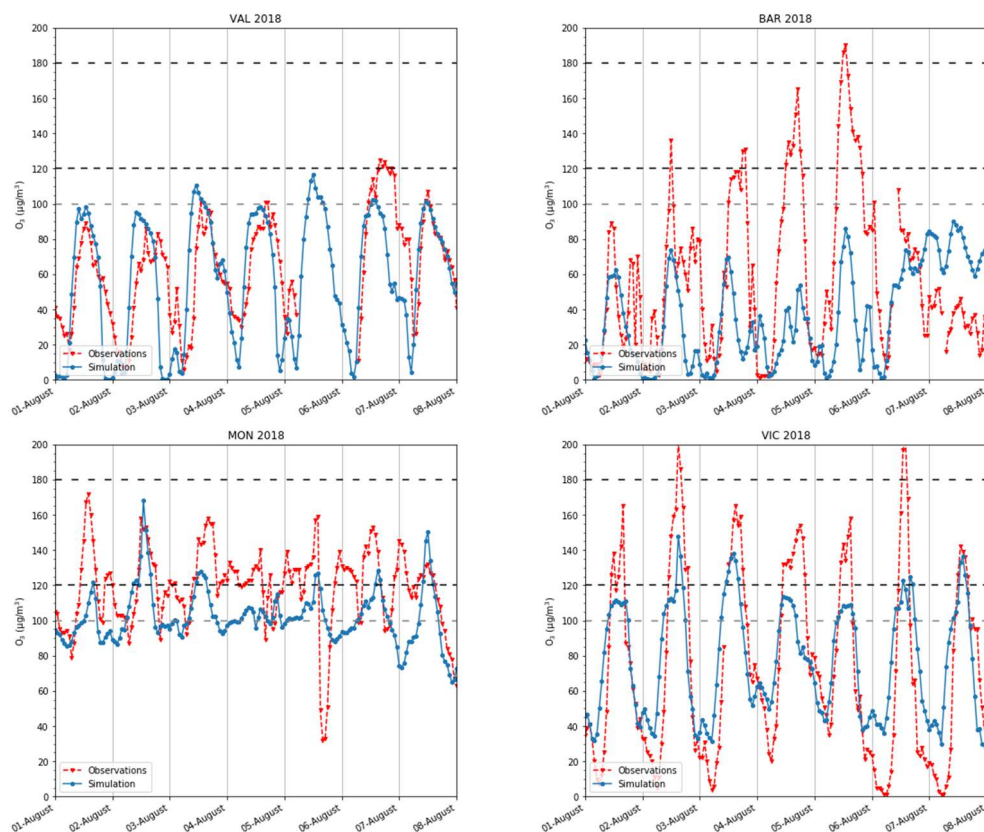


Figura 4-84. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de Cataluña y Comunidad Valenciana.

Valle del Ebro



En el Valle del Ebro destacaron las estaciones de Zaragoza (ZAR) y de Tudela (TUD) por mostrar concentraciones de ozono superiores a los $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todos los días del episodio (Figura 4-85). La modelización fotoquímica ha reproducido las máximas concentraciones los días 1, 2 y 6 de agosto para ambas estaciones, mostrando un moderado descenso de las concentraciones máximas los días 3, 4 y 5 de agosto. Durante los días 3 a 5 de agosto, las concentraciones mínimas simuladas no descendieron con la misma intensidad que los días previos. Este comportamiento es similar al registrado por las observaciones de ambas estaciones. Estos comportamientos podrían deberse al efecto fin de semana del ozono, al haber menor titración de ozono y por tanto una mayor acumulación de este contaminante a lo largo del valle. Adicionalmente, en la Figura 4-73, Figura 4-74 y Figura 4-76 se observa que los flujos de viento en superficie fueron de componente NO, paralelos a la mayor parte

del valle, lo que podría producirse en un transporte de contaminantes desde la CAV hacia zonas de TUD y ZAR, con aportaciones adicionales desde el litoral atlántico francés.

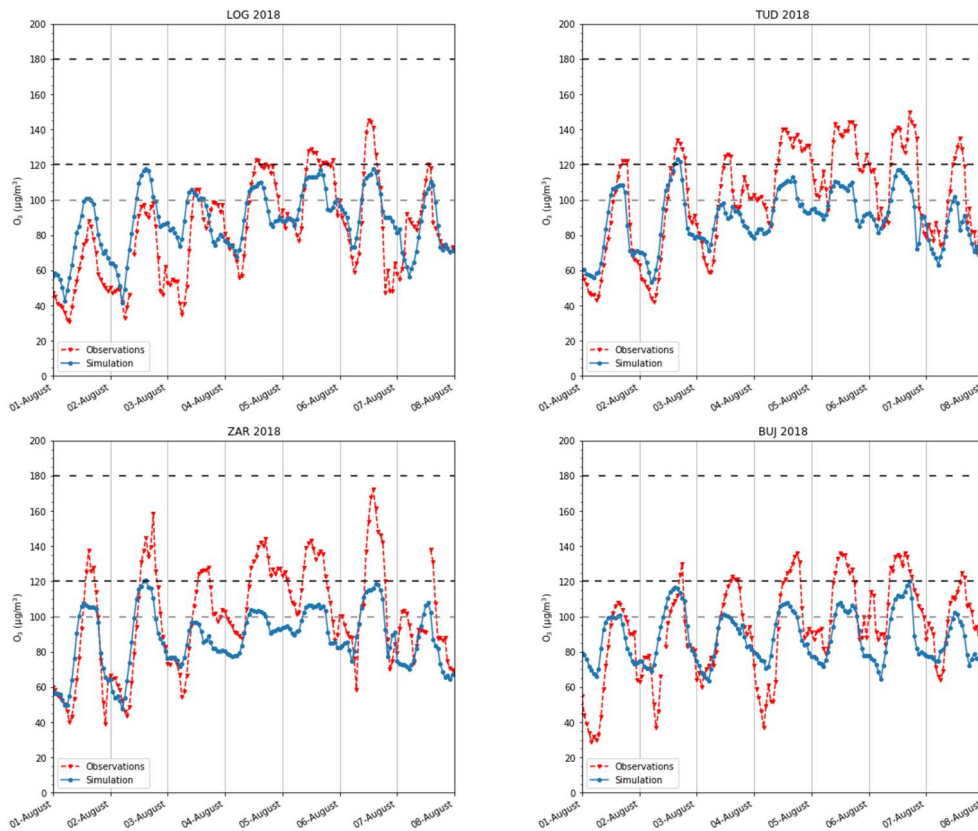
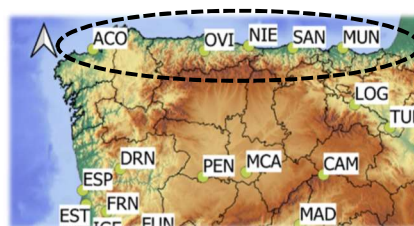


Figura 4-85. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones del Valle del Ebro.

Las estaciones de Logroño (LOG) y Bujaraloz (BUJ) registraron sus mayores concentraciones máximas los días 4-6 de agosto (Figura 4-85). La modelización fotoquímica ha reproducido adecuadamente esta tendencia en LOG. Este incremento de concentración podría deberse al transporte de contaminantes desde la CAV hacia LOG, con vientos de componente N, y desde la parte alta de valle del Ebro hacia BUJ, con los vientos de componente NE del valle. El último día, el 6 de agosto, las máximas concentraciones fueron originadas por el transporte de contaminantes de O a E en la PI, con los vientos prefrontales (Figura 4-82).

Cornisa Cantábrica



En la Cornisa Cantábrica, el episodio de ozono comenzó simultáneamente a lo largo de toda su geografía. En la Figura 4-86 se muestra la evolución de las observaciones de la concentración de ozono mostradas para las estaciones de Oviedo (OVI), Niembro (NIE), Santander (SAN) y Mundaka (“mund”). Las concentraciones máximas de ozono ascendieron paulatinamente hasta registrar los valores máximos los días 5 y 6 de agosto. En las estaciones de tipo rural como NIE y “mund” la tendencia ha sido reproducida adecuadamente, incluido el máximo del día 6 de agosto, y posterior disminución con el paso del frente.

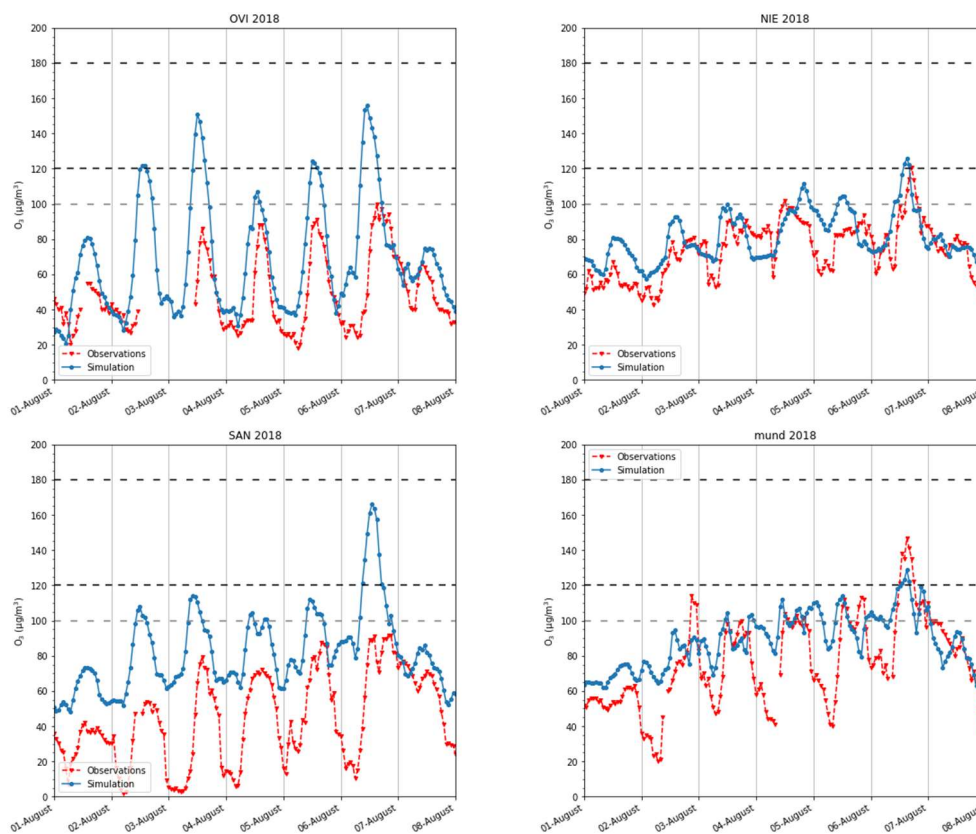


Figura 4-86. Igual que la Figura 4-69 para las estaciones de la Cornisa Cantábrica.

La modelización fotoquímica sugiere concentraciones muy elevadas para las zonas de Santander (SAN) y Oviedo (OVI). Sin embargo, las observaciones son notablemente inferiores a las concentraciones simuladas. Este hecho evidencia la problemática de disponer únicamente de estaciones de observación de tipo urbano para

el análisis del ozono, ya que su observación está considerablemente influenciada por la titración de ozono producido por las emisiones locales, y la consecuente dificultad para representar adecuadamente las concentraciones que se producen en zonas relativamente alejadas de las emisiones.

Para toda la Cornisa Cantábrica se observó una notable acumulación de ozono hasta los 1600 m s.n.m, de más de 95 ppm·m durante los días 2 y 3 de agosto, que fue recirculados sobre el Norte de la PI durante ambos días (Figura 4-72 y Figura 4-73). La acumulación de ozono en altura disminuyó notablemente los días posteriores en la zona occidental de la cornisa, pero no así en la zona oriental, concretamente sobre la CAV. Los resultados de la simulación muestran entradas de masas de aire contaminado procedentes de Francia a la CAV a partir del día 3 (Figura 4-73y Figura 4-74). Estas masas de aire reemplazaron el aire contaminado de los días previos y los sustituyeron con aire contaminado de origen francés. Este transporte desde Francia hacia la CAV se mantuvo constante con los vientos del N-NE (Figura 4-74 y Figura 4-76) hasta el día 6 de agosto, cuando los vientos giraron a componente SO con el acercamiento del frente (Figura 4-82).

Evaluación estadística de las concentraciones de ozono

En este apartado se presentan los resultados de los índices estadísticos enumerados en el Anexo II que permiten analizar el grado de ajuste de la modelización fotoquímica. Esta evaluación estadística se ha realizado para todas las estaciones de la PI mostradas anteriormente.

De acuerdo con los índices estadísticos detallados en la Tabla 4-4, la simulación realizada para la PI supera ampliamente los parámetros de calidad aceptables para este tipo de simulaciones fotoquímicas. Considerando los valores obtenidos en estas simulaciones, en comparación con otros estudios relevantes, el valor de los índices es razonablemente bueno con coeficientes r superiores a 0,7 e IOA superiores a 0,7 (Nopmongcol et al., 2012; Giordano et al., 2015; Bessagnet et al., 2016; Oikonomakis et al., 2018).

La simulación destaca por su buena correlación con las observaciones en las estaciones de Madrid (MAD) y de Vic (VIC), tal y como se ha documentado también para la modelización fotoquímica del primer episodio, con unos IOA de 0,84 y r superiores a 0,7. A diferencia del rendimiento mostrado para el primer episodio, el modelo ha mostrado mejores correlaciones en esta simulación para las estaciones de Toledo (TOL), Cáceres (CAC) y Sevilla (SEV), con IOA superiores a 0,8.

Al igual que en el primer episodio, la modelización para las estaciones ubicadas en Portugal (DRN, EST, MOV, IGE, QMA y OLI) destacan por su buena aproximación. La modelización ha mostrado IOA cercanos a 0,8 y r superiores a 0,7 en estas estaciones.

En los valores del NMB destaca la sobreestimación de ozono de la estación de Santander (SAN), con un +83%, y la infraestimación del ozono en Barcelona (BAR), de un -39%, siendo ambas de tipo urbano. Tanto en Santander como en Barcelona las observaciones de ozono están estrechamente influenciadas por las emisiones cercanas de tipo local con lo que su estimación con este tipo de modelización resulta dificultosa.

Tabla 4-4. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire de la PI durante el episodio del 1 de agosto al 7 de agosto de 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
OVI	17	20	36%	27	0,69	0,72	85%
NIE	7	12	10%	14	0,66	0,76	100%
SAN	37	37	83%	42	0,62	0,58	99%
mund	13	18	16%	23	0,67	0,72	98%
LOG	6	16	7%	19	0,75	0,81	99%
TUD	-12	17	-12%	21	0,84	0,80	100%
ZAR	-12	18	-12%	22	0,82	0,79	99%
BUJ	-5	17	-5%	20	0,70	0,74	99%
PEN	-3	13	-3%	16	0,68	0,78	98%
MCA	23	24	36%	32	0,64	0,64	100%
DRN	1	11	1%	14	0,79	0,87	100%
EST	21	32	35%	40	0,82	0,76	100%
MOV	-11	21	-11%	29	0,78	0,75	100%
IGE	7	21	9%	26	0,83	0,82	100%
QMA	-5	15	-5%	23	0,72	0,83	99%
OLI	11	20	16%	28	0,68	0,76	100%
MER	16	19	24%	25	0,76	0,75	99%
CAC	-6	16	-7%	19	0,82	0,82	97%
MAD	-4	19	-4%	25	0,72	0,84	100%
CAM	1	18	2%	23	0,26	0,40	99%
TOL	1	21	2%	25	0,78	0,82	98%
CIU	-7	16	-9%	23	0,68	0,80	99%
ALB	-10	14	-10%	17	0,77	0,79	96%
ALM	5	19	5%	23	0,55	0,56	99%
MAL	-9	20	-10%	25	0,62	0,73	100%
LBA	1	19	2%	24	0,14	0,40	98%
HUE	3	17	4%	22	0,77	0,81	100%
CAD	-4	17	-4%	21	0,65	0,68	99%
JMG	-7	14	-7%	17	0,74	0,80	100%
SEV	-3	13	-3%	17	0,84	0,91	100%
VAL	-6	24	-10%	31	0,61	0,77	85%
BAR	-23	39	-39%	51	0,28	0,54	98%
MON	-16	22	-14%	27	0,42	0,57	100%
VIC	4	28	5%	34	0,81	0,84	99%
IBI	2	27	2%	32	0,47	0,47	100%
CTD	7	19	9%	26	0,64	0,58	97%

Emisiones biogénicas mejoradas y su impacto en la evaluación de ozono

En este apartado se muestran las diferencias de las concentraciones de ozono simuladas para este episodio empleando dos inventarios de emisiones de origen biogénico. La simulación empleada en este trabajo incluye las emisiones biogénicas derivadas del uso del Inventario Forestal Nacional (IFN) de España en MEGAN. Se han comparado los resultados de esta simulación con los correspondientes al empleo de bases de datos (BBDD) de usos de suelo CLM4, que son los suministrados por defecto por el modelo MEGAN.

En la Figura 4-87 se muestran las diferencias en la concentración de ozono empleando cada uno de los inventarios: IFN-MEGAN y BBDD-MEGAN. Las diferencias corresponden a la resta IFN-MEGAN – BBDD-MEGAN, lo que da lugar a diferencias positivas cuando el ozono simulado es mayor con IFN-MEGAN que con BBDD-MEGAN. Al igual que lo documentado para el episodio de julio de 2016, la utilización de IFN-MEGAN supone un moderado incremento de concentraciones de ozono sobre la Cornisa Cantábrica y sobre el Océano Atlántico. En este episodio no se han registrado diferencias significativas sobre el Mar Cantábrico debido a la presencia de vientos de componente N-NE sobre la Cornisa Cantábrica que transportan los COVB hacia el S, tal y como se ha evidenciado en la modelización meteorológica y fotoquímica.

En este episodio, donde se produjo una recirculación de contaminantes dentro de la propia PI, se observa la gran importancia del papel que juegan las emisiones biogénicas en los episodios de ozono. Estas emisiones, que son principalmente emitidas en la Cornisa Cantábrica, son transportadas con vientos del N-NE hacia el Océano Atlántico bajo la situación sinóptica descrita en este episodio. En este episodio, las emisiones biogénicas mejoradas (IFN-MEGAN) han dado lugar a concentraciones máximas de ozono simuladas entre 5 y 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mayores sobre las costas de Portugal durante los días 2, 3, 4 y 5 de agosto. También ha ocasionado concentraciones mayores a los 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de diferencia de ozono en zonas a sotavento de grandes núcleos industriales, como en Asturias, al Sur de ciudades como Oviedo y Avilés.

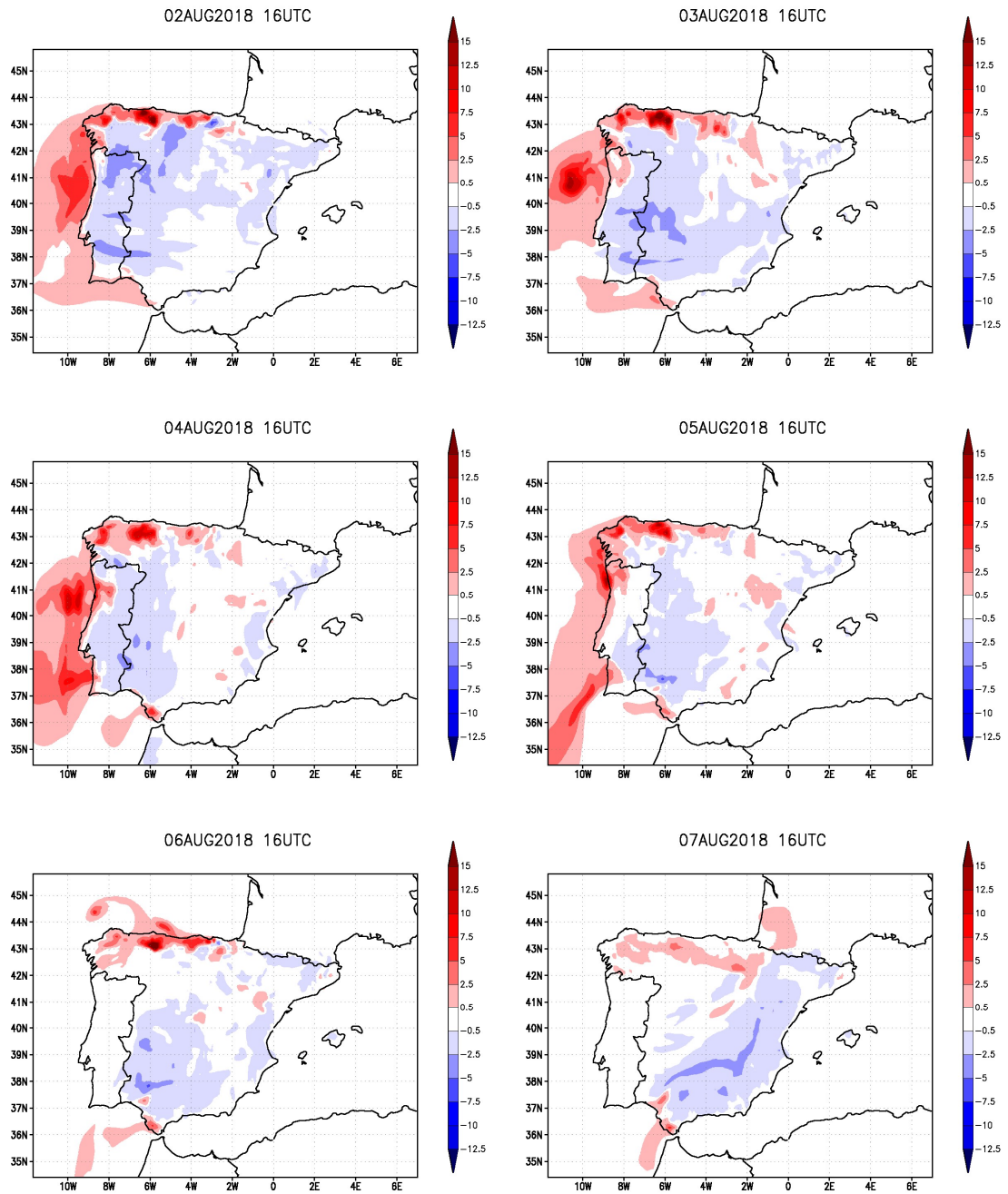


Figura 4-87. Diferencia de concentraciones de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) simuladas en superficie empleando MEGAN con dos inventarios de usos de suelo diferentes: Representación gráfica de diferencia entre MEGAN (alimentado con IFN) y MEGAN (alimentado por defecto con BBDD de MEGAN) para los días del episodio (2-7 de agosto de 2018) a las 16 UTC.

Recapitulación del episodio

La presencia de una alta presión en altura durante los días 2 y 3 de agosto sobre el O de la PI provocó una acumulación y recirculación de contaminantes sobre la península originando altas concentraciones de ozono en los primeros 1600 m de espesor de la atmósfera. Esa masa de aire, relativamente cálida, provocó una fuerte estabilidad y el desacoplamiento entre el viento en la capa límite y el viento de la atmósfera libre. En superficie se asentó un núcleo de altas presiones sobre el Atlántico y ambos fenómenos se tradujeron en el registro y simulación de concentraciones muy elevadas de ozono sobre la Costa Atlántica, Cornisa Cantábrica, alrededores de Barcelona y Madrid y en la cuenca del Tajo. Durante el día 2 de agosto, se registraron superaciones del VL de la Directiva Europea en estas zonas, a excepción de la Cornisa Cantábrica.

Durante los días 3 y 4 de agosto el anticiclón en altura se desplazó hacia el O, lo que produjo la entrada de vientos de componente N en altura y de componente NE sobre la superficie de la PI. Esto ocasionó el transporte de la masa aérea contaminada desde el Norte peninsular hacia el Sur peninsular. A su vez, los vientos originados de componente SE sobre la costa Sur Atlántica arrastraron parte de esa masa de aire contaminado hacia el Océano Atlántico, ocasionando una notable acumulación de ozono sobre las costas de Portugal. Por ello, durante los días 3 y 4 de agosto, las máximas concentraciones de ozono se registraron sobre la Costa Atlántica. El giro de viento a componente N al final del día 3 de agosto, provocó la entrada de masas de aire contaminado procedentes de Francia, tanto por el Golfo de Bizkaia hacia la Cornisa Cantábrica como por el Golfo de León hacia el Mar Mediterráneo. Este régimen de vientos se mantuvo durante el día 4 de agosto en toda la PI.

Los días 5 y 6 de agosto se produjo la aproximación de una masa de aire frío de origen Atlántico, provocando una disminución significativa de las concentraciones de ozono sobre la Costa Atlántica. El acercamiento de este frente frío provocó vientos prefrontales de componente O-SO sobre la PI que transportaron todos los contaminantes de O-E de la PI. Durante ambos días, se registraron las concentraciones máximas más elevadas de todo el episodio sobre la Cornisa Cantábrica, con vientos del N en superficie el día 5 y vientos en calma de componente SO el día 6. A la par, estos días se produjo un ascenso en las concentraciones máximas registradas al E peninsular, concretamente en Barcelona y sus proximidades, así como en las Islas Baleares, donde las concentraciones subieron notablemente superando el VL de la Directiva Europea.

El día 6 de agosto se produjo la entrada del frente frío en la Costa Atlántica introduciendo nubosidad y una disminución notable de las concentraciones de ozono. El frente avanzó progresivamente de O a E hasta alcanzar la zona oriental de la Cornisa Cantábrica durante la tarde. El día 7 de agosto el frente frío redujo significativamente las concentraciones de ozono sobre el cuadrante Noroeste peninsular, mientras que en el Este peninsular y la Cuenca Mediterránea Occidental se mantuvieron concentraciones más elevadas, pero considerablemente inferiores a las de los días previos.

4.2.2. Comunidad Autónoma Vasca

Modelización meteorológica

En este subapartado se muestra una evaluación pormenorizada de la modelización meteorológica en la CAV. Se ha analizado la evolución general de temperaturas y vientos modelizados en superficie, representando la evolución de las temperaturas y vientos superficiales para todo el territorio. La modelización meteorológica se ha validado con las observaciones de estaciones representativas de la meteorología para las distintas zonas climáticas de la CAV. Finalmente, se incluye el análisis de los índices estadísticos calculados para el listado de estaciones para los que se disponen de datos meteorológicos. El listado de estaciones seleccionadas para este análisis se muestra en la Tabla A-8 y Tabla A-9 del Anexo IV.

Evaluación cualitativa de la meteorología

En la Figura 4-88 se muestran las temperaturas superficiales simuladas con el modelo WRF para la malla de la CAV (d04). El día 1 de agosto (no se muestra), en la vertiente cantábrica de la CAV persistió abundante nubosidad, con temperaturas máximas fueron cercanas a los 24°C en la Comunidad y a 28°C sobre el Valle del Ebro. Posteriormente, el día 2 de agosto los cielos estuvieron despejados y se produjo el ascenso de temperaturas máximas hasta los 28-30°C en la CAV y 32-34°C en el Valle del Ebro. Estas temperaturas elevadas tuvieron su continuidad el día 3 de agosto. Sin embargo, durante los días 4 y 5 de agosto se produjo un ligero descenso de las temperaturas máximas, con temperaturas simuladas de 26-28°C en la CAV y 30-32°C en el Valle del Ebro. Esta bajada de temperaturas se debió a la retirada de la masa de aire cálido situada en altura que fue desplazada hacia el Oeste peninsular el día 4 de agosto. En altura, comenzaron a predominar los vientos de componente N.

Durante los días del 2 al 5 de agosto predominaron regímenes de brisas en la CAV. El día 6 los vientos fueron de componente S provocados por el acercamiento del frente hacia la CAV. Esta situación volvió a elevar las temperaturas, principalmente en el litoral y en los Valles Cantábricos, con temperaturas máximas superiores a los 32°C. El día 6 de agosto durante la tarde el frente frío atravesó la CAV y provocó el descenso de las temperaturas, el giro de viento a componente NO y la aparición de nubosidad. Durante el día 7 de agosto las temperaturas fueron de 22-24°C en la CAV, mientras que en el Valle del Ebro el descenso de temperaturas y giro de viento se produjo hacia la tarde del día 7 de agosto.

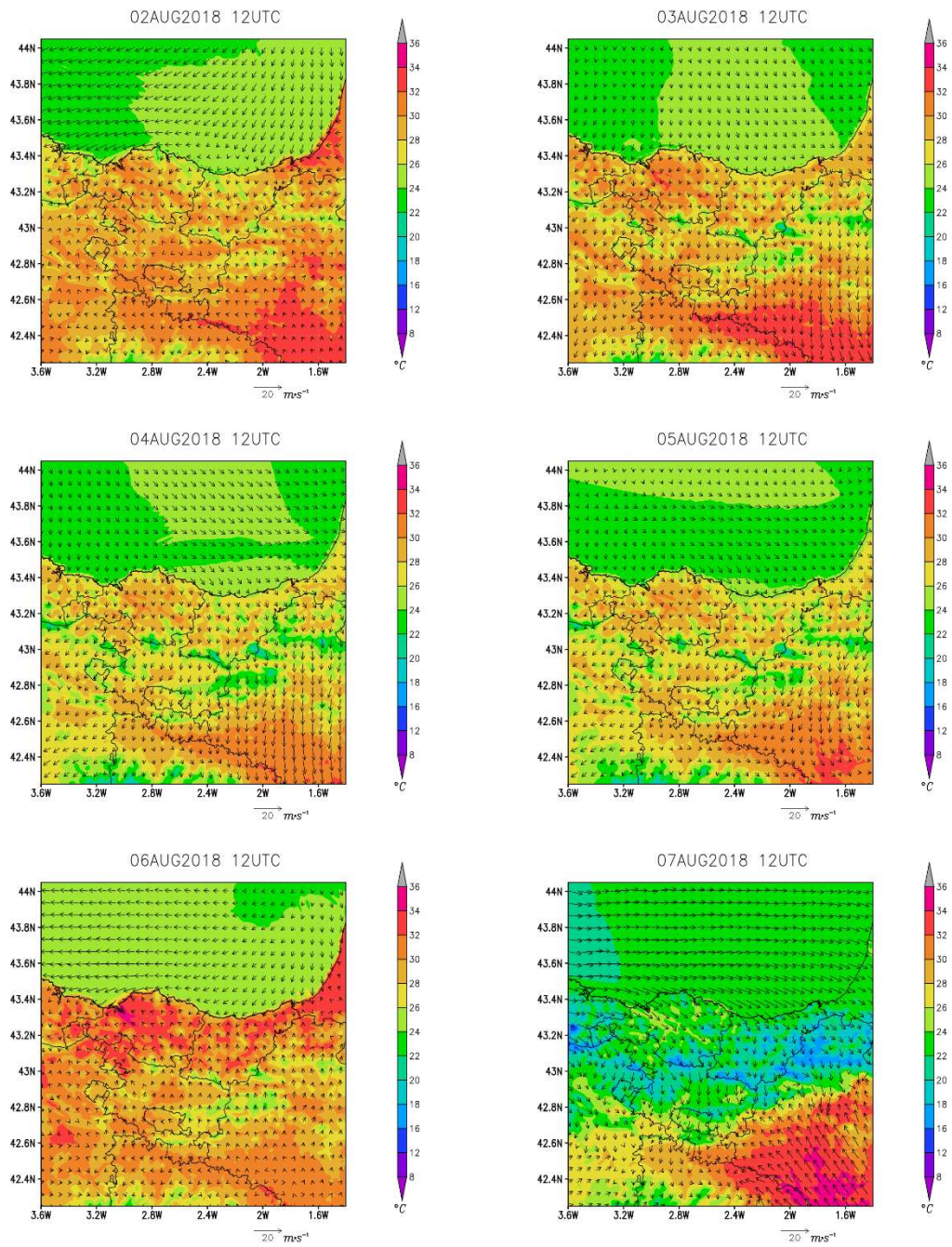


Figura 4-88. Campos de viento (vectores) y temperatura en superficie (escala de colores) de la modelización WRF en la malla de la CAPV (d04) para los días 2-7 de agosto de 2018 a las 12 UT

En el litoral de la CAV, tal y como se observa en los datos de observación de la estación de Algorta (“algo”) (Figura 4-89), se observó un régimen de brisas y derrames nocturnos durante los días del 2 al 5 de agosto. Durante la madrugada y la mañana, los vientos fueron de componente SE, mientras que durante la tarde lo fueron de componente NO, ambos paralelos al estuario del Nervión. El día 6 de agosto el viento fue de componente SE hasta que se produjo el paso del frente durante la tarde, con el giro de viento a componente NO, una mayor intensidad del viento, y provocando un descenso notable de las temperaturas, de más de 10°C en 12 horas. La modelización meteorológica ha simulado satisfactoriamente la evolución de las variables meteorológicas para esta zona.

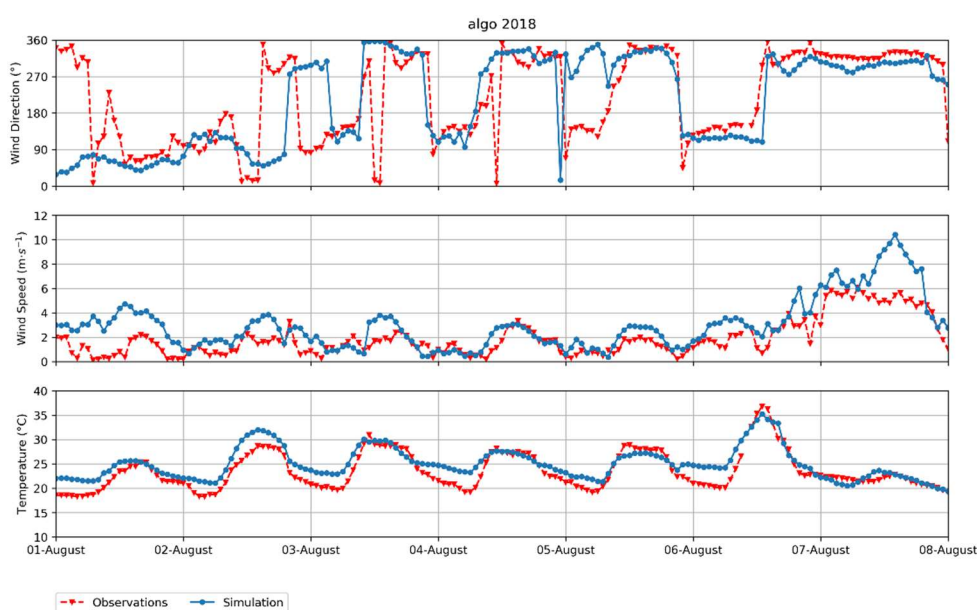


Figura 4-89. Comparación de las series temporales de dirección de viento, velocidad de viento y temperatura observadas (rojo) y simuladas (azul) para la estación de Algorta para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

La estación de Deusto en Bilbao muestra un comportamiento similar a la estación de Algorta, donde se observan las brisas y los derrames nocturnos durante los días 2 a 5 de agosto (Figura 4-90). Durante la tarde del 6 de agosto, la entrada de los vientos del frente frío produjo el giro del viento de componente SE a NO y una bajada notable de las temperaturas.

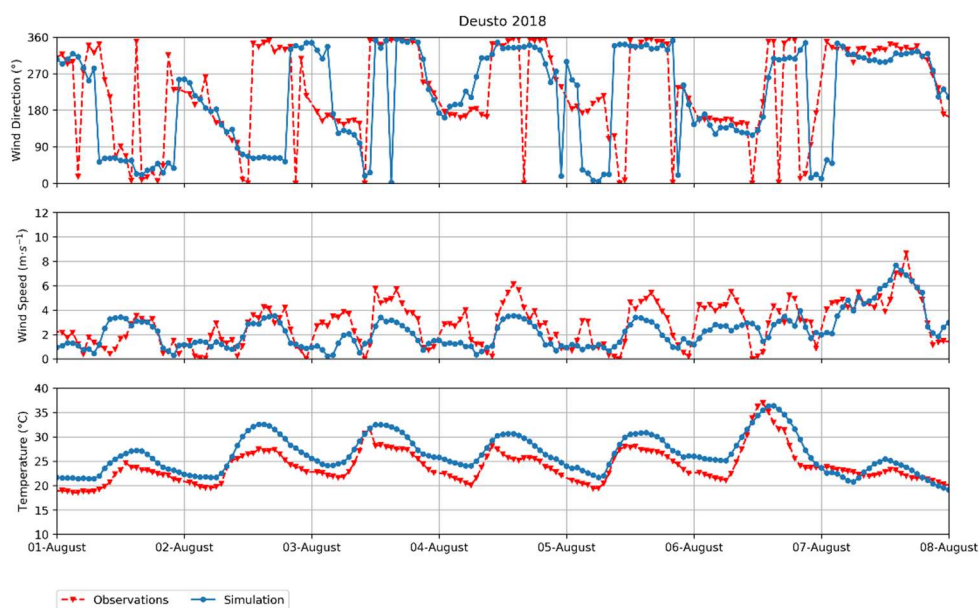


Figura 4-90. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Deusto en Bilbao.

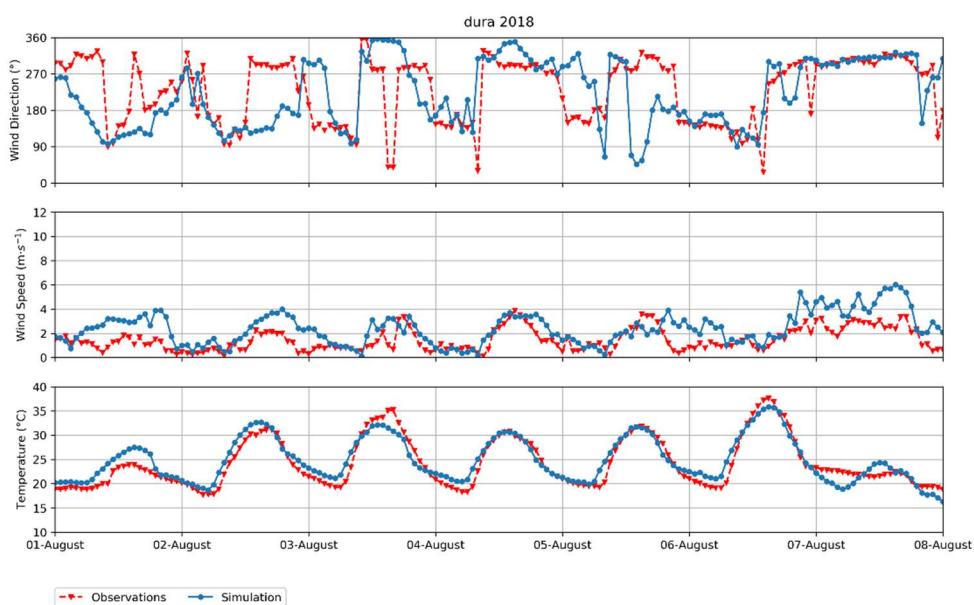


Figura 4-91. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Durango.

La evolución observada en los Valles Cantábricos fue muy similar a la registrada en el litoral. A modo de ejemplo, en la Figura 4-91 se muestran las observaciones de la estación de Durango. Se registró el mismo patrón que en el litoral, durante los días del 2 al 5 de agosto, durante el día predominaron los vientos anabáticos de componente O-NO (en la orientación del valle), y, durante la noche, los vientos catabáticos de componente SE.

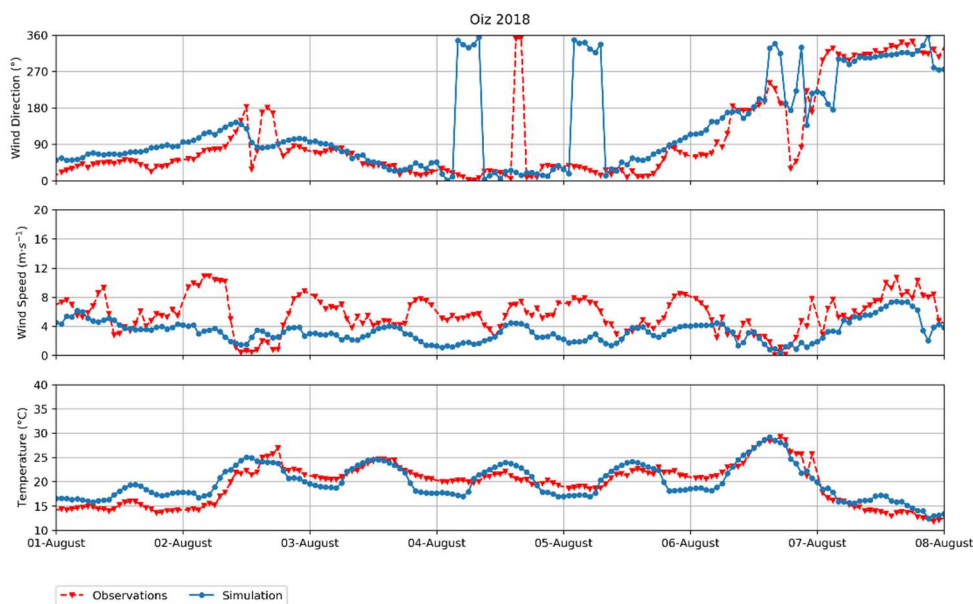


Figura 4-92. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Oiz.

La estación de Oiz, que se ubica a 980 m s.n.m., permite evaluar la situación sinóptica de la CAV. El viento en esta estación fue de componente E el día 2 de agosto y giró a N el día 3 de agosto (Figura 4-92). Este viento del N se mantuvo hasta el día 5 de agosto cuando comenzó el giro hacia componente S con la entrada de los vientos prefrontales. Finalmente, el día 6 de agosto, con la entrada del frente, ocasionó el giro de viento a componente NO. Las máximas temperaturas se registraron los días 2, 3 y 6 de agosto, al igual que en el resto de las estaciones. La modelización meteorológica a esta altura ha reproducido satisfactoriamente el comportamiento registrado por las observaciones.

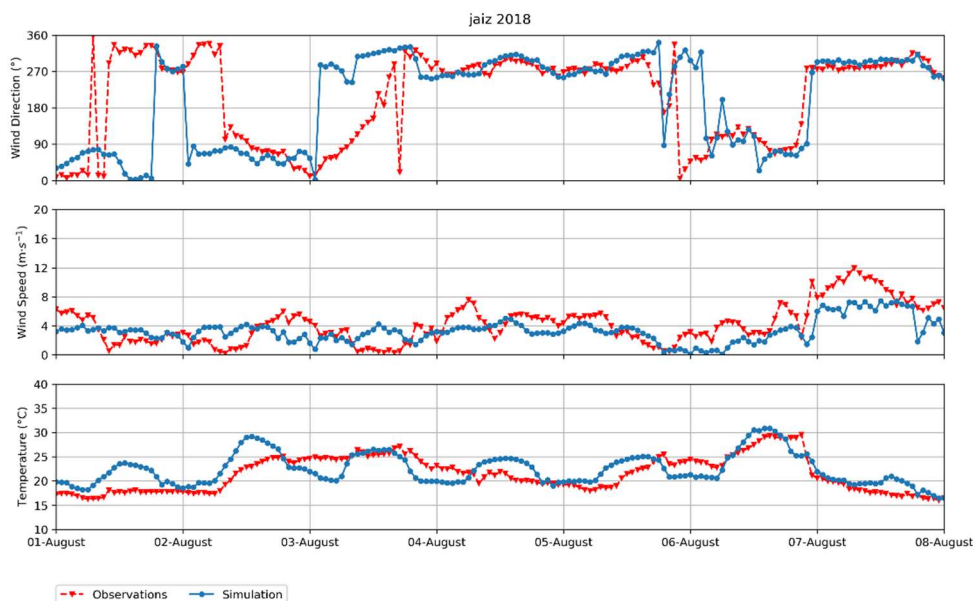


Figura 4-93. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Jaizkibel.

La estación de Jaizkibel, situada a 510 m s.n.m., muestra un comportamiento distinto al resto de las estaciones mostradas anteriormente (Figura 4-93). La dirección del viento giró de E-NE a O el día 3 de agosto. Los días 4 y 5 de agosto predominó el viento del O, y posteriormente el día 6 de agosto cambió de nuevo a E. Finalmente, el día 7 de agosto, con la entrada del frente, el viento se fijó de componente O. El comportamiento diferenciado de esta estación durante los días 4 y 5 de agosto se debe a la diferencia de orientación de los vientos a lo largo del litoral de la CAV. El litoral más occidental presenta vientos de componente N-NE, mientras que, en el litoral más oriental, como en Jaizkibel, los vientos son de componente O-NO (Figura 4-88).

En los Valles Interiores, representados por la estación de Valderejo, el viento registrado fue débil y mayoritariamente de componente E-NE (Figura 4-94). Ante velocidades bajas de viento, el sensor otorga direcciones variables, y por ello las observaciones muestran una gran variabilidad. Resulta necesario destacar los vientos simulados de componente NE durante las tardes del 3, 4 y 5 de agosto debido a su impacto en las concentraciones de ozono (se analizan en el siguiente apartado). El día 6 de agosto el viento simulado fue de componente SO concurrente la transición sinóptica descrita previamente.

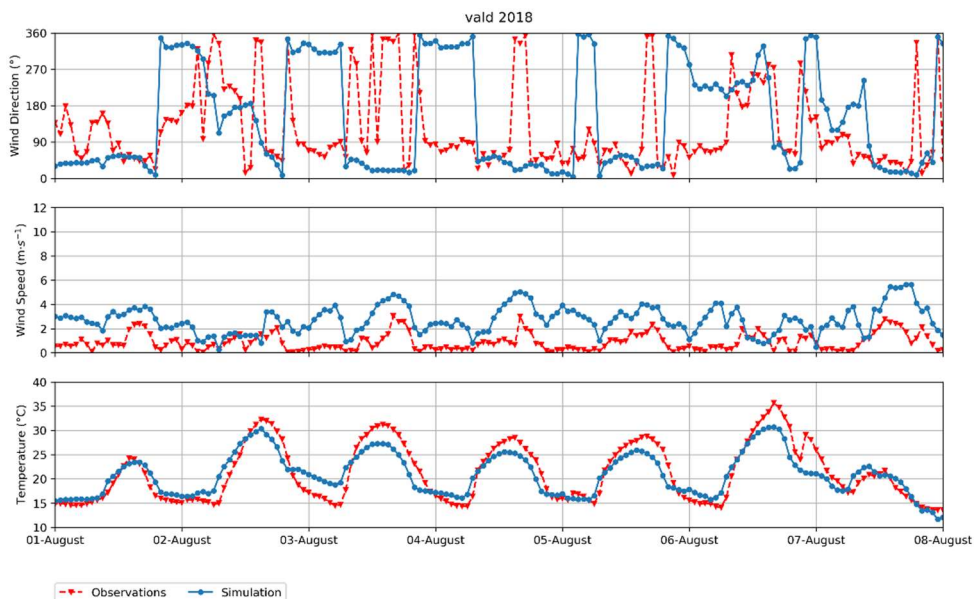


Figura 4-94. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Valderejo.

En el análisis de la modelización fotoquímica de la PI se han observado flujos constantes de viento de componente NO sobre el Valle del Ebro. En la estación de Elciego (“elci”), situada en el Sur de la CAV y al inicio de este valle, los vientos registrados fueron de componente O durante todo el episodio (Figura 4-95). En esta estación el viento fue de componente O debido a la orientación del valle en esta

localidad (O-E). El día 6 de agosto se produjo el giro del viento a componente E. El viento de componente E registrado los días 6 y 7 de agosto se debió a la convergencia de vientos observada entre la vertiente cantábrica y la vertiente mediterránea de la CAV. Este hecho se puede observar en la Figura 4-88.

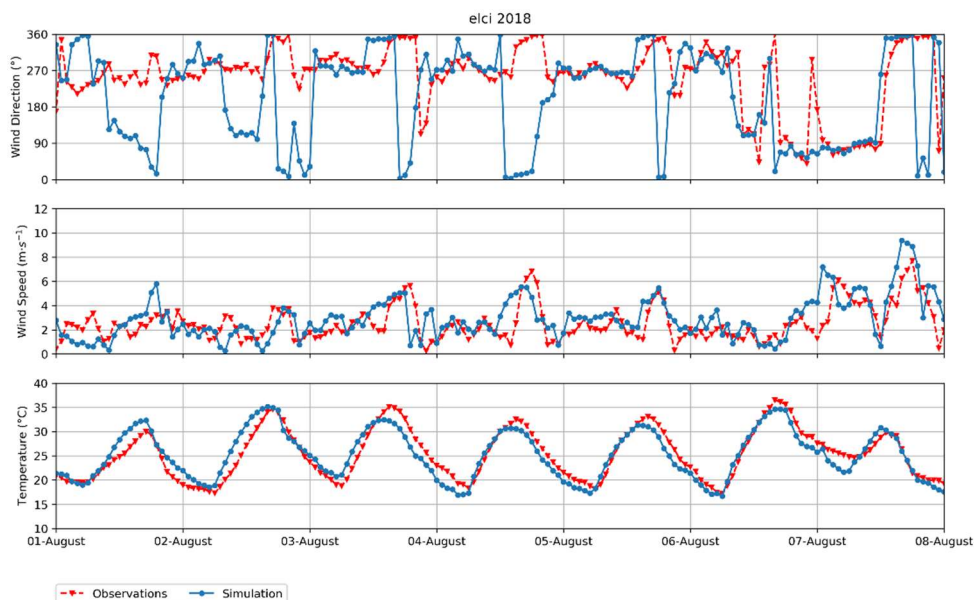


Figura 4-95. Igual que la Figura 4-89 para la estación de Elciego.

Evaluación estadística de la meteorología

En el Anexo IV se ha recogido la estadística pormenorizada para las 19 estaciones de la observación meteorológica en superficie de la CAV para este episodio. El promedio de los parámetros estadísticos se muestra en la Tabla 4-5. La modelización meteorológica cumple con los criterios aceptables de desempeño sugeridos por Emery et al. (2001) con IOA superiores a 0,6 y 0,8 para la temperatura y la dirección del viento respectivamente.

La dirección del viento muestra un error medio (ME) elevado que se justifica por la ubicación de las estaciones de la RCAPV. Esta deficiencia es común al otro episodio analizado y que ya ha sido descrito en la evaluación estadística de la modelización meteorológica del episodio de 2016. Las estaciones de calidad del aire muestran carencias en cuanto a la medición de las variables meteorológicas ya que su ubicación difiere del idóneo para medir este tipo de variables. En este episodio la temperatura muestra una mejora sobre el ME y un ligero incremento sobre el MB.

Tabla 4-5. Evaluación estadística del desempeño del modelo meteorológico WRF para los índices estadísticos del episodio de ozono de 2018.

<i>Variable / Índice estadístico</i>	<i>MB</i>	<i>ME</i>	<i>IOA</i>
Temperatura (°C)	0.7	2.0	0.9
Velocidad del Viento (m·s ⁻¹)	0.6	1.4	0.6
Dirección del Viento (°)	-2.5	50.2	-

Modelización fotoquímica

Descripción general

Los resultados de la modelización fotoquímica realizada para la CAV se muestran en la Figura 4-96 y Figura 4-97. En esta serie de ilustraciones se muestra la evolución de las concentraciones máximas de ozono simuladas en superficie para los días 1-7 de agosto a las 16 UTC, así como el ozono contenido en los primeros 1600 m de la atmósfera.

Este episodio comenzó con un súbito incremento en las concentraciones de ozono en la superficie el día 2 de agosto, principalmente en los Valles Interiores de la CAV, pasando de concentraciones máximas cercanas a $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ el día 1 de agosto, a $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ el día 2. Este incremento se debió al comienzo de la fumigación de ozono acumulado en altura. Las concentraciones integradas durante el 2 de agosto fueron muy elevadas para todo el territorio, siendo superiores a $95 \text{ ppm}\cdot\text{m}$. En superficie predominaron los regímenes de brisas introduciendo los contaminantes desde el litoral hacia los Valles Interiores.

El día 3 de agosto, coincidente con el traslado de la masa de aire cálido en altura hacia el Oeste peninsular, las concentraciones integradas disminuyen significativamente hasta aproximadamente $80 \text{ ppm}\cdot\text{m}$. Este día también prevalecieron las brisas. Las zonas con mayores concentraciones de ozono simulado se encuentran a sotavento de la zona del Gran Bilbao, el penacho de Bilbao impactó en la zona occidental de los valles interiores con concentraciones superiores a $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El día 4 de agosto se produjo el transporte de ozono tanto a nivel de superficie como en altura desde Francia. Los vientos en altura simulados a 800 m s.n.m. fueron de componente NE. Durante este día, las concentraciones en superficie aumentaron superándose valores de $105 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nuevamente, el impacto del penacho de Bilbao se produjo en la parte occidental de los Valles Interiores con concentraciones superiores a $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Durante el día 5 de agosto, las concentraciones continuaron incrementándose en todo el territorio hasta $110\text{-}120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En el mar las concentraciones fueron inferiores que el día previo, con valores cercanos al del aire limpio de $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Sin embargo, en las capas superiores hasta los 1600 m s.n.s. se siguió produciendo el transporte de masas de aire contaminadas de procedencia francesa, con concentraciones integradas nuevamente superiores a $95 \text{ ppm}\cdot\text{m}$. Durante este día, la

entrada de las brisas provocó un descenso de las concentraciones ($95\text{-}100\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en la costa, a diferencia del interior.

El día 6 de agosto, con el acercamiento del frente se inhibieron las brisas y se mantuvieron vientos en calma, hasta su entrada durante la tarde. Esta situación provocó que la concentración de ozono fuera mayor en los Valles Cantábricos, particularmente en la zona occidental de estos valles ($>130\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) debido al impacto de las emisiones de Bilbao.

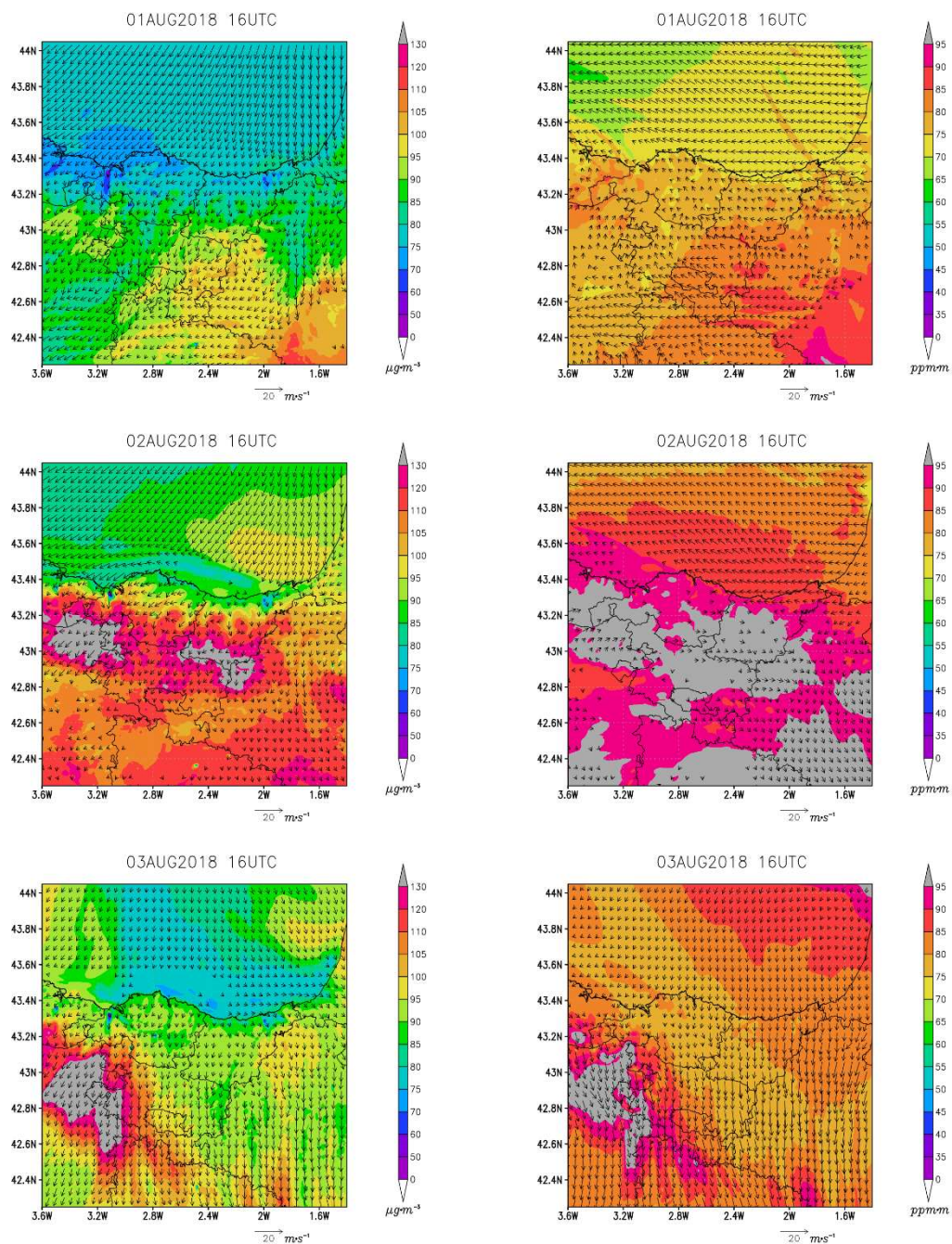


Figura 4-96. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en el dominio d04 para las 16 UTC de los días 15, 16 y 17 de julio. Ozono y viento en superficie (paneles izquierdos) y concentración de ozono integrada hasta los 1600 m s.n.s. y viento a 800 m s.n.s. (paneles derechos). Vientos inferiores a 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ se omiten gráficamente.

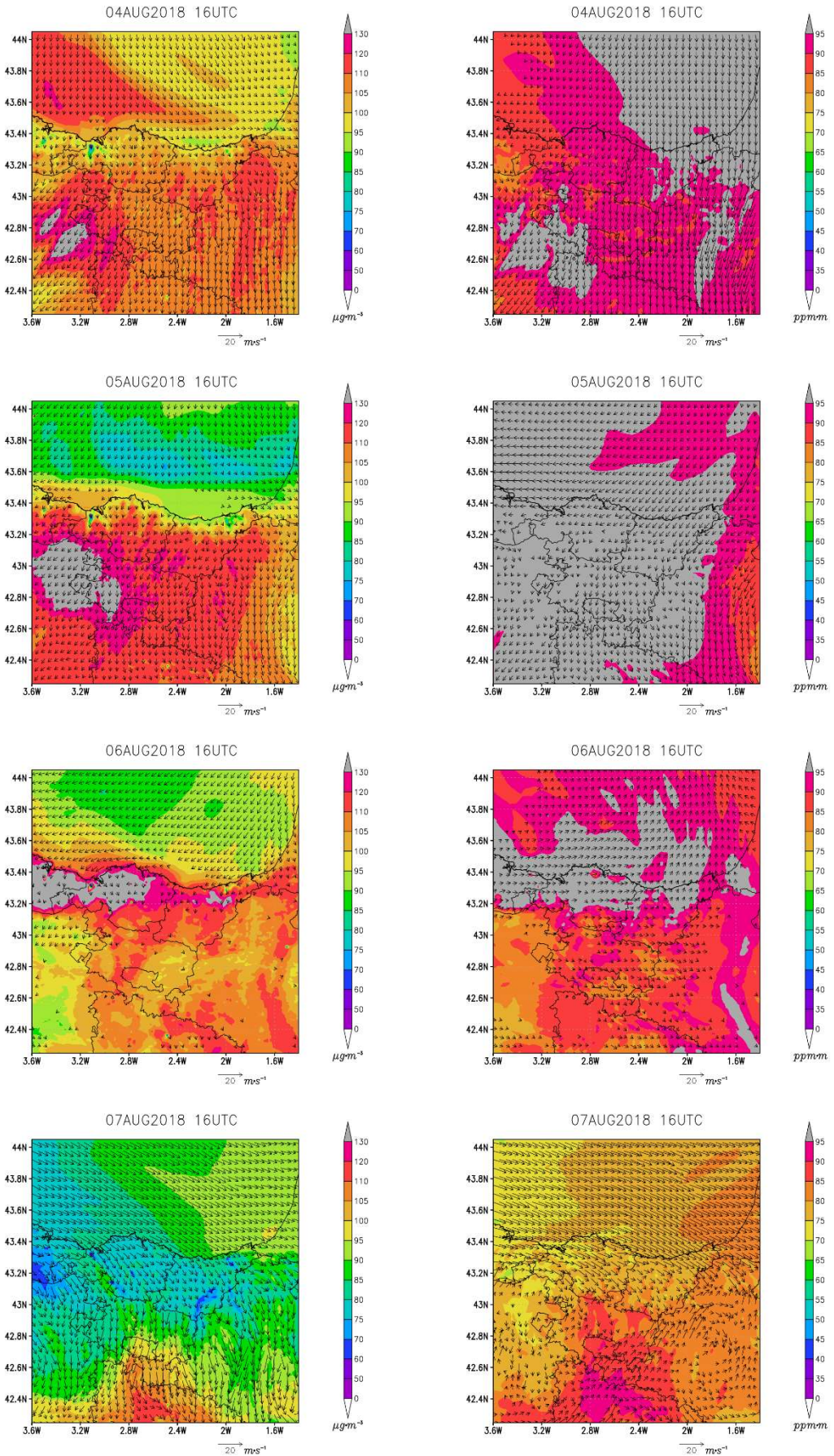


Figura 4-97. Igual que la Figura 4-96 para los días 4-7 de agosto de 2018.

Descripción por zonas

Valles Interiores

Esta descripción comienza con el análisis por los Valles Interiores de la CAV, ya que es donde se produjeron los primeros ascensos significativos en las concentraciones de ozono durante el transcurso del episodio. En la Figura 4-99 se muestra la evolución de la concentración de ozono el día 2 de agosto en superficie. A las 06 UTC, se observa el derrame nocturno producido por la noche, con la titración de ozono sobre el mar y, a partir de las 12 UTC, se observa como las brisas transportan los contaminantes emitidos en el litoral y Valles Cantábricos hacia los Valles Interiores. Además de este transporte local, se han simulado concentraciones elevadas de ozono en altura (Figura 4-96) que puede que contribuyeran también a la elevación de las concentraciones en estos valles a través de procesos de fumigación durante el día.

Para el análisis de la evolución de estos procesos de transporte y fumigación ocurridos durante los días 2 y 3 de agosto se ha propuesto la visualización del corte vertical de la atmósfera de la Figura 4-98 (corte B-B'). El corte se ha realizado longitudinalmente coincidiendo con la ubicación de la estación de fondo de Valderejo.

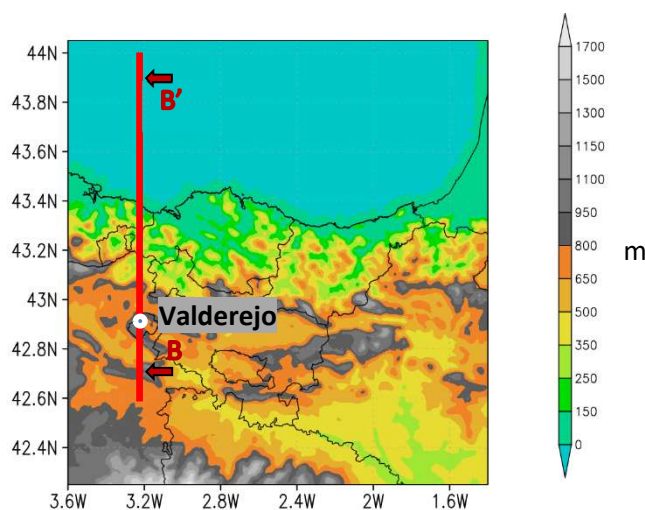


Figura 4-98. Extensión longitudinal de la representación vertical de la atmósfera para las simulaciones del dominio d04 para el análisis de las dinámicas del interior y del litoral de la CAV para el episodio de agosto de 2018.

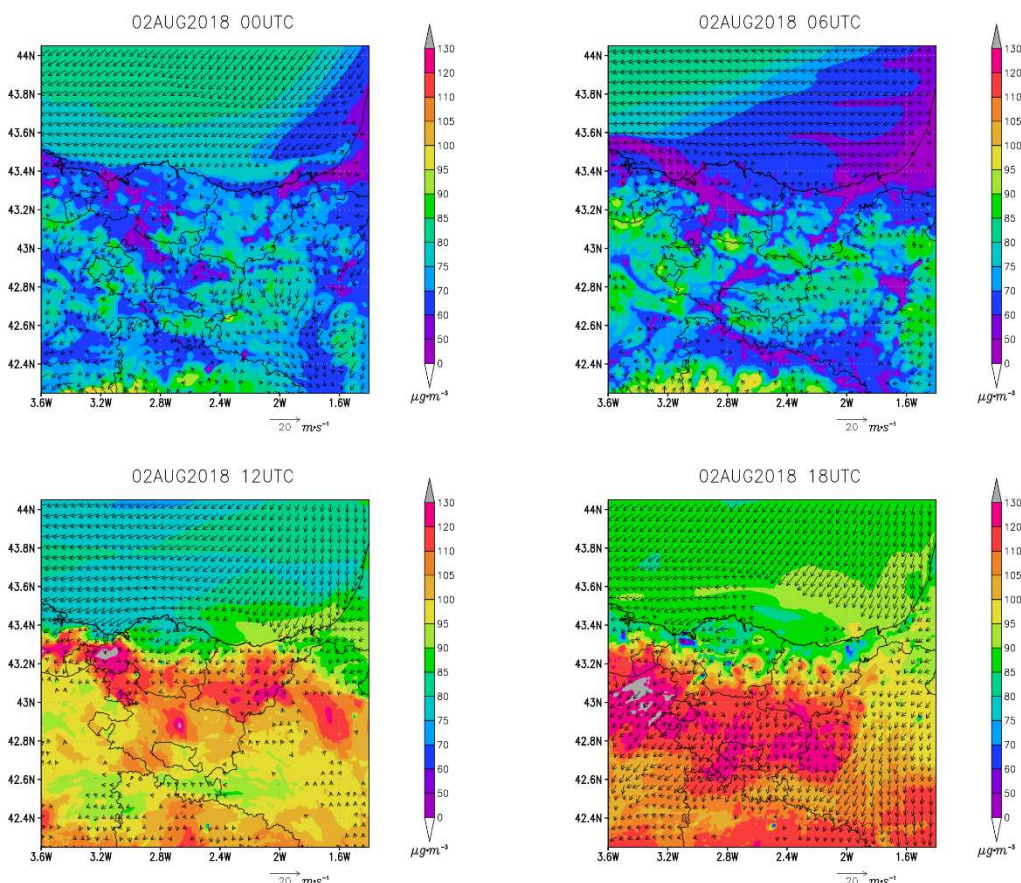


Figura 4-99. Concentración de ozono (escala de colores) y campo de vientos (vectores) simulado en superficie en el dominio de la CAV para las 00, 06, 12, y 18 UTC del 2 de agosto.

En la Figura 4-100 se puede observar la entrada de las masas de aire contaminadas en altura desde el S de la PI hacia la CAV. Estas masas se situaron por encima de los aproximadamente 1800 m s.n.m. sobre la CAV durante el día 1 de agosto. El día 2 de agosto, a las 12 UTC, en los valles interiores se produjo la mezcla de esta masa contaminada en altura con la masa de superficie, con concentraciones de ozono superiores a las 55 ppb ($1 \text{ ppb } \text{O}_3 \approx 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{O}_3$). Por encima de los 500 m s.n.m. los vientos proyectados fueron de componente S, mientras que por debajo de los 500 m s.n.m. predominaron las brisas cerca del litoral y las concentraciones de ozono no fueron elevadas (40 ppb). A las 00 UTC del día 3 de agosto, el viento proyectado por encima de los 1000 m s.n.m. giró a componente N y comenzó a retirar la masa de aire contaminado hacia el S de la CAV.

En la Figura 4-101 y Figura 4-102 se observa la evolución simulada para el día 3 de agosto. Durante este día, a las 12 UTC, los resultados del modelo muestran concentraciones elevadas de ozono en superficie en la zona del Gran Bilbao y a sotavento de Donostia - San Sebastián (Figura 4-101). A las 18 UTC los contaminantes fueron transportados tierra adentro dando lugar a concentraciones de ozono superiores

a $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en los Valles Interiores, y concretamente para la zona del entorno de Valderejo (Figura 4-103).

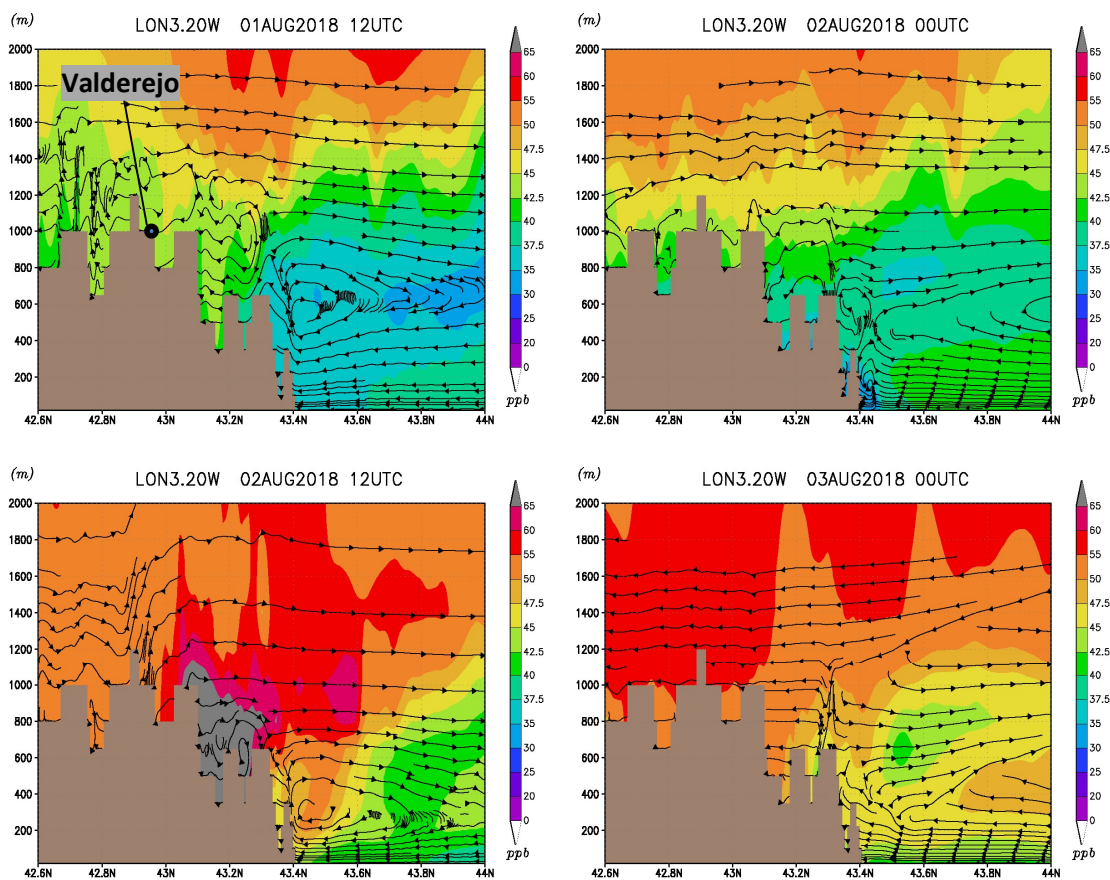


Figura 4-100. Cortes verticales de la atmósfera basados en la Figura X-X con las concentraciones de ozono simuladas y corrientes del viento horizontal proyectado junto con el viento vertical amplificado ($\times 10$) en altura sobre el nivel del mar, desde las 12 UTC del día 1 de agosto hasta las 00 UTC del día 3 de agosto.

En el perfil vertical de la atmósfera (Figura 4-102) se observa cómo los contaminantes fueron transportados y posteriormente inyectados en altura durante la tarde en los Valles Interiores del territorio, facilitado principalmente por la aparición de brisas. El día 4 de agosto a los 00 UTC se registró una intrusión de aire contaminado procedente del Norte, de origen francés, con concentraciones de ozono de 50 ppb, desde la superficie hasta los 1500 m s.n.m. A esta misma hora se puede apreciar el derrame nocturno hacia el mar con la titración del ozono (20 ppb) producida cerca del litoral.

A lo largo del día 4 de agosto la situación se repitió con la entrada de brisas durante la tarde (Figura 4-102), que sumado al ozono previamente ya acumulado y al transportado desde Francia, dio lugar nuevamente a concentraciones elevadas (>65 ppb) en los Valles Interiores. Al final del día 4 de agosto, a las 00 UTC del día 5, entró

una nueva masa de aire contaminado desde el mar con concentraciones superiores a 60 ppb en la altura comprendida entre 400 y 1800 m s.n.m.

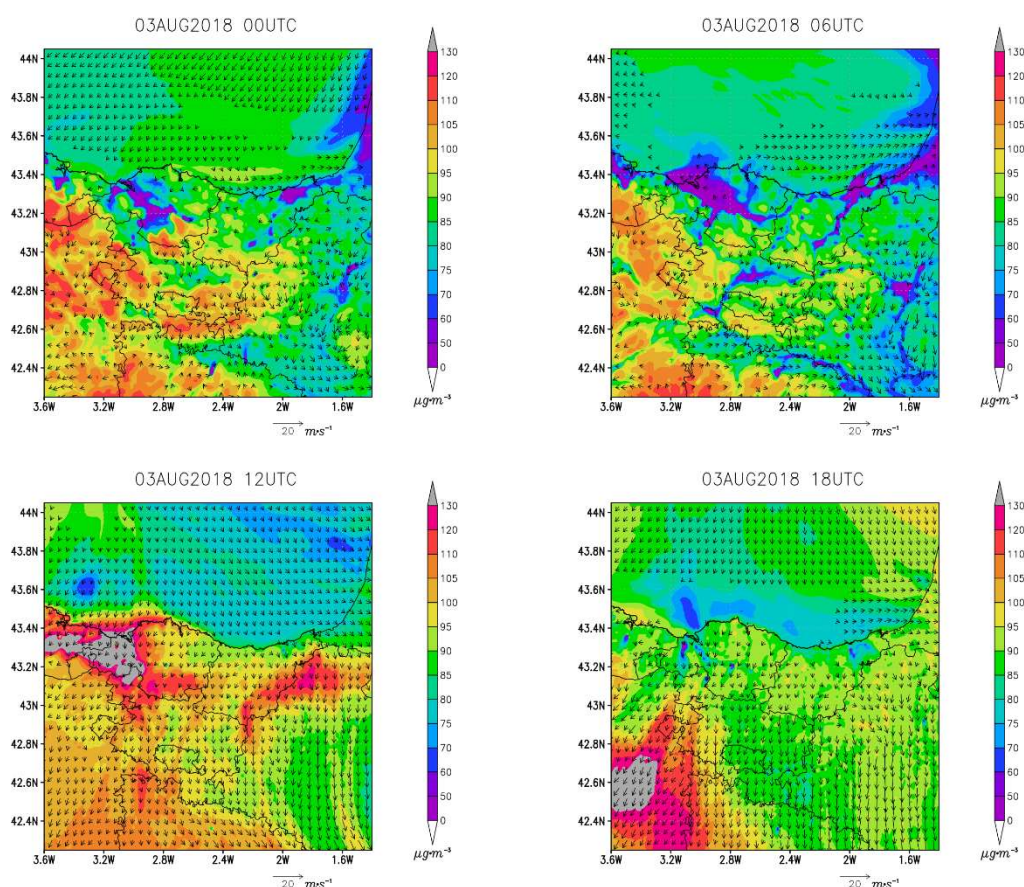


Figura 4-101. Igual que la Figura 4-99 para el día 3 de agosto.

El análisis de la evolución de la concentración de ozono estos días en los Valles Interiores se ha realizado a través de los datos experimentales de las estaciones mostradas en la Figura 4-103. El ascenso de las concentraciones el día 2 de agosto ha sido reproducido adecuadamente en todas las estaciones y, en el resto de los días, se ha reproducido adecuadamente la tendencia, a pesar de la moderada infraestimación del modelo. En Valderejo (“vald”) el modelo ha reproducido satisfactoriamente los momentos en el que se produjeron los máximos de ozono durante la tarde. Este hecho corrobora el impacto de las emisiones del Gran Bilbao sobre Valderejo, concurrente con las entradas de las brisas, que pueden llegar a aportar entre 20 y 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono a esta zona, dependiendo del día (3 a 5 de agosto). Adicionalmente, y en vista de las observaciones y de los resultados de la modelización, se podría estimar que el aporte de la fumigación durante el día 2 de agosto fue de en torno a 20-30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono.

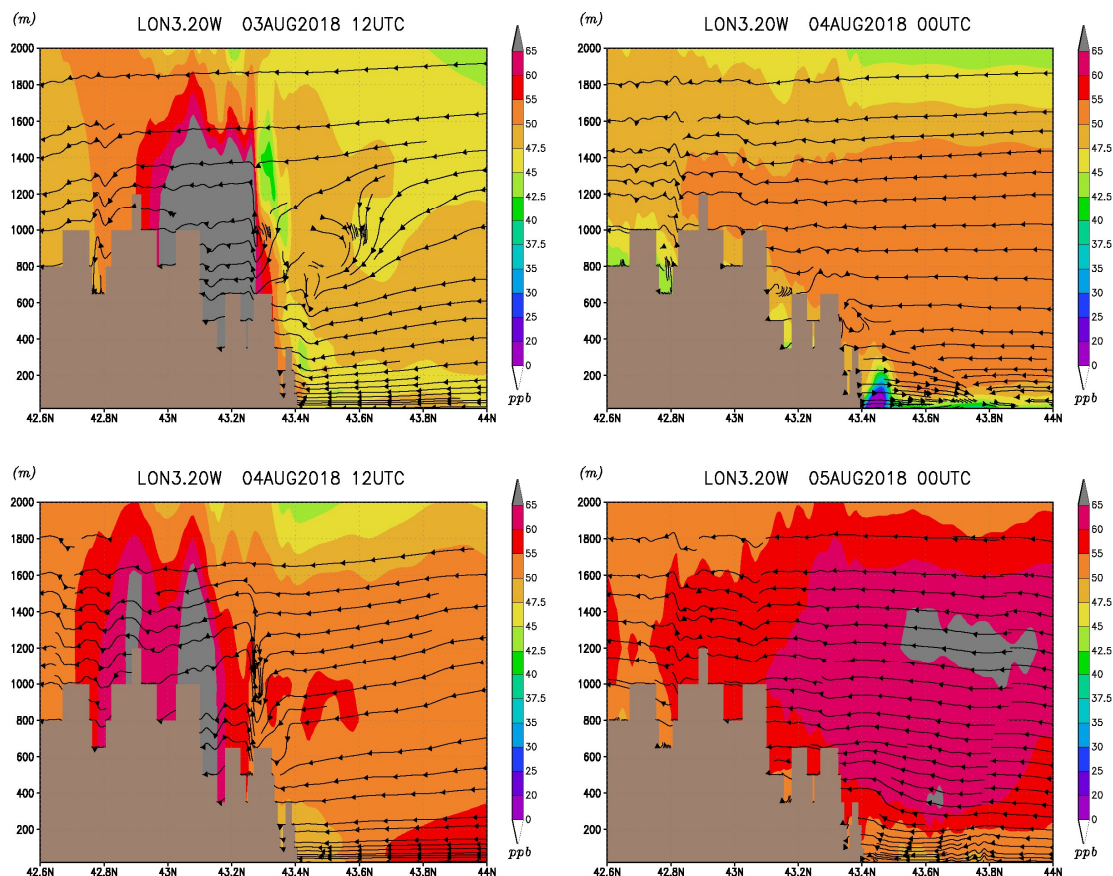


Figura 4-102. Igual que la Figura 4-100 desde las 12 UTC del 3 de agosto hasta las 00 UTC del 5 de agosto.

Tanto en la estación de Agurain (“agur”) como en la Facultad de Farmacia (“ffar”) de Vitoria-Gasteiz se observó la variación propia del ozono debido a su consumo en zonas urbanas (Figura 4-103). El modelo ha reproducido adecuadamente la tendencia registrada desde el 3 al 6 de agosto. Sin embargo, no ha reproducido adecuadamente la oscilación del ozono, lo que infiere una mayor cantidad de emisiones de carácter local en estas zonas que las simuladas en esta modelización fotoquímica.

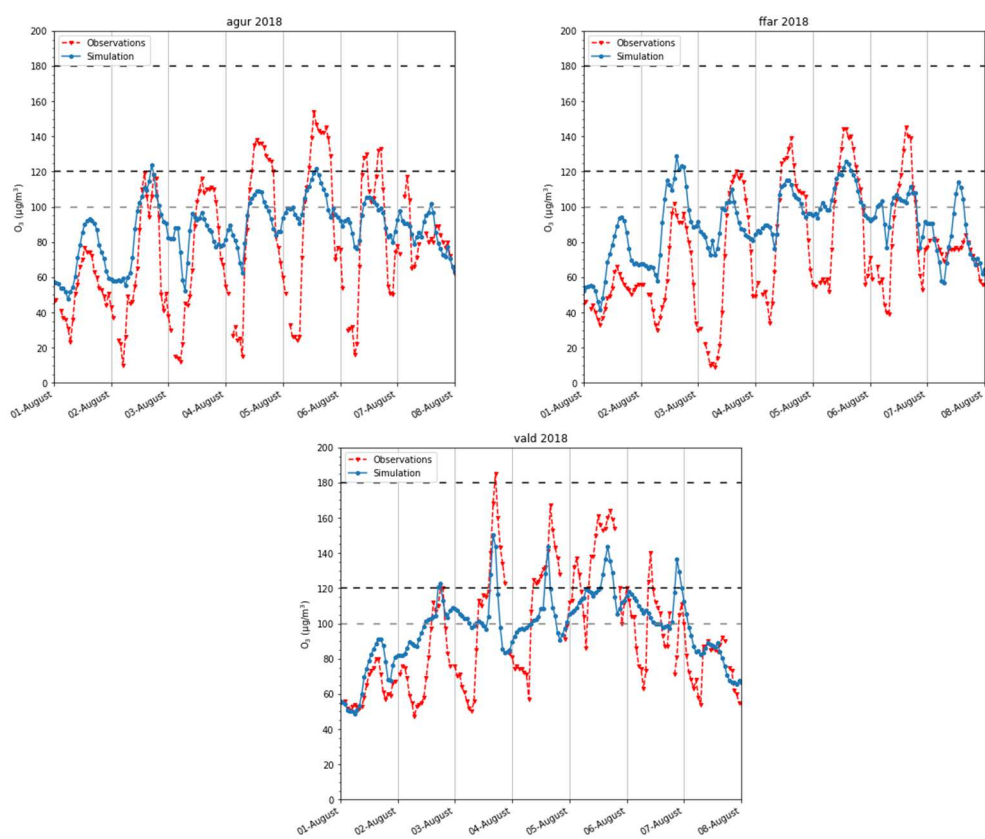


Figura 4-103. Comparación de las series temporales horarias de ozono observadas (rojo) y simuladas (azul) para el episodio del 1 al 8 de agosto para las estaciones de los Valles Interiores de la CAV: Agurain (agur), Facultad de Farmacia en Vitoria-Gasteiz (ffar) y Valderejo (vald).

Valle del Ebro

En la vertiente mediterránea de la CAV la situación fue muy similar a los Valles Interiores. En la estación de Elciego (“elci”) se produjo un aumento notable el día 2 de agosto, $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono más respecto al día previo. Posteriormente, las concentraciones tanto máximas como mínimas fueron incrementándose gradualmente, aproximadamente $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por día en los valores máximos (Figura 4-104). La modelización fotoquímica ha reproducido adecuadamente el incremento registrado el día 2 de agosto. El resto de los días también ha reproducido la tendencia, aunque de modo más amortiguado.

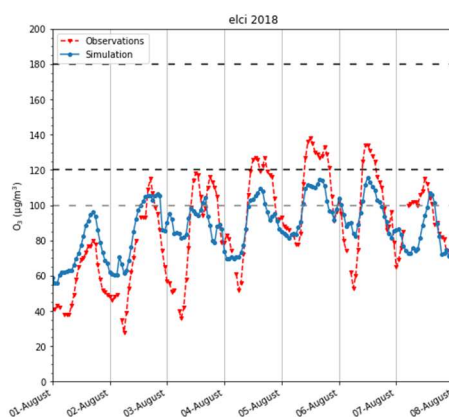


Figura 4-104. Igual que la Figura 4-103 para la estación de Elciego en el Valle del Ebro.

Valles Cantábricos

En los Valles Cantábricos los registros máximos horarios de ozono mostraron comportamientos diferentes en función de la zona (Figura 4-105). En Zalla (“zall”), a sotavento del Gran Bilbao, las concentraciones máximas se produjeron los días 3 de agosto ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y 6 de agosto ($155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Estas concentraciones máximas junto con las del resto de los días, han sido reproducidas adecuadamente por el modelo, lo cual confirma la hipótesis ya mencionada: el día 2 de agosto se produjo una fumigación de los contaminantes acumulados en altura, a la que se le añadió la contaminación procedente del penacho del Gran Bilbao, modelizando un incremento total de $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de ozono respecto al día previo. El resto de los días, 3 a 5 de agosto (Figura 4-106), los contaminantes fueron recirculados a través de los regímenes de brisas y derrames, acumulándose en estos valles. A estos contaminantes se les añadieron las aportaciones de origen francés documentados por los cortes verticales, que dieron lugar a incrementos de ozono cercanos a $10\text{-}20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

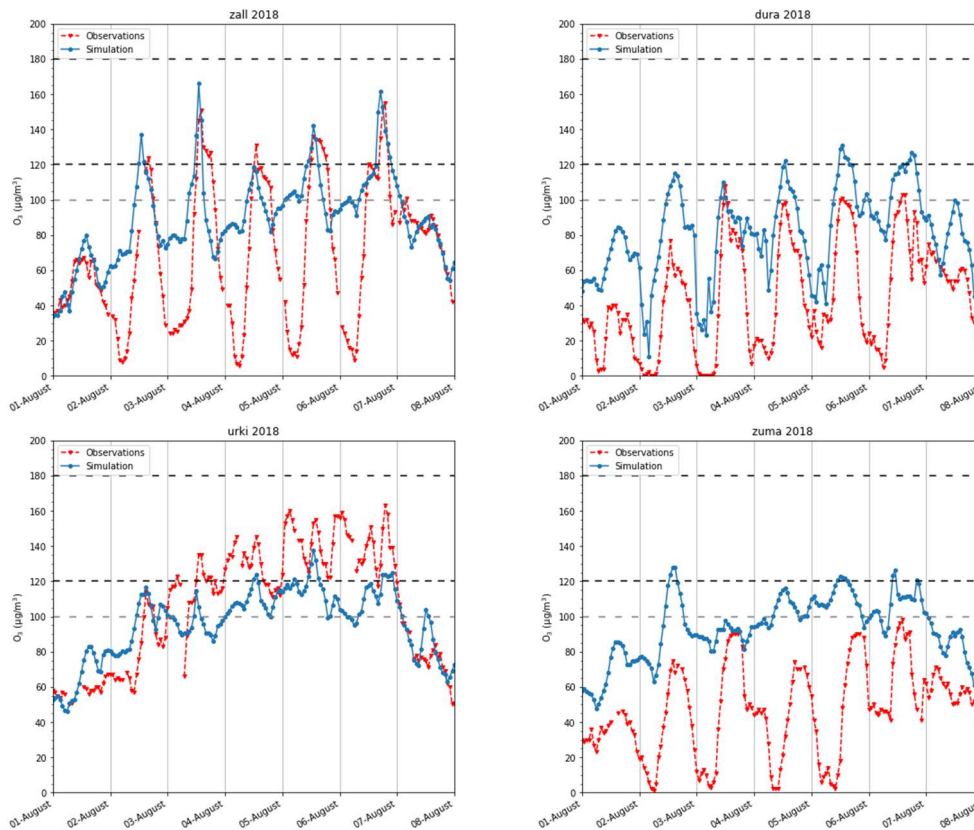


Figura 4-105. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones de los Valles Cantábricos de la CAV: Zalla (zall), Durango (dura), Urkiola (urki) y Zumarraga (zuma).

En la estación de Urkiola (“urki”), a 752 m s.n.m., se puede corroborar la hipótesis previa eliminando el efecto de la eliminación del ozono por los NO_x (Figura 4-105). Se observa el incremento súbito de ozono que tuvo lugar el día 2 de agosto y se mantuvieron las concentraciones elevadas durante los días 3-6 de agosto hasta la entrada del frente. Durante los días 3-5 de agosto el incremento en los máximos de ozono se aproximó a los $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por día, con superaciones del VL durante los tres días. El día 6 de agosto, la situación de transición propició vientos flojos de componente S y por tanto se produjo la acumulación de contaminantes en los valles Cantábricos (Figura 4-109). Esto provocó el estancamiento de los contaminantes hasta la entrada del frente por la tarde, que produjo una disminución drástica de las concentraciones de ozono hasta $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En las estaciones de Zumarraga (“zuma”) y Durango (“dura”), la tendencia mostrada para las concentraciones de ozono por la modelización es similar a las otras estaciones de tipo urbano. En ambos casos, la modelización ha sobreestimado las concentraciones de ozono (Figura 4-106). Ambas ubicaciones se encuentran en valles industrializados y, por lo tanto, las emisiones de estas zonas eliminaron el ozono de manera efectiva durante las noches. Así, en estas estaciones urbanas la concentración de ozono se vio mitigada por las emisiones locales.

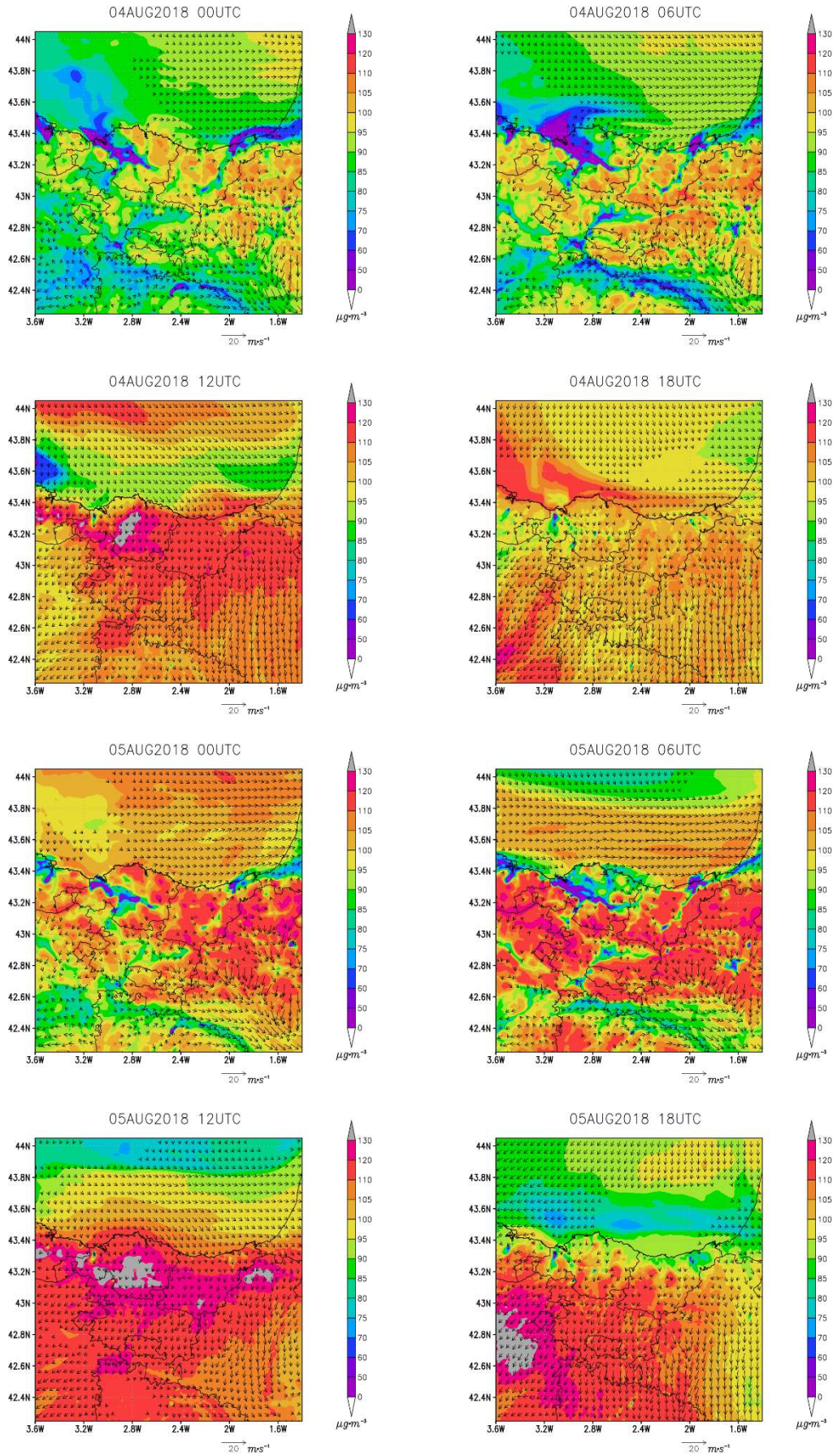


Figura 4-106. Igual que la Figura 4-99 para los días 4 y 5 de agosto.

Bilbao

En Bilbao, en la estación situada en su núcleo urbano en el Parque Europa (“euro”), los resultados de la modelización muestran la misma sobreestimación que en el resto de las estaciones urbanas (Figura 4-107). Se observa como la tendencia dentro de Bilbao es distinta: las concentraciones muestran sus máximos hacia el final del episodio y no presentan superaciones significativas el día 2 de agosto. En la estación del monte Arraiz (“arra”) situado al SO de Bilbao, a una altura de 360 m s.n.m., el modelo ha reproducido satisfactoriamente el comportamiento del ozono registrado por esta estación. Se observa el incremento de ozono el día 2 de agosto ($+30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y, posteriormente, los máximos de ozono ascendieron, llegándose a superar concentraciones horarias de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ los días 5 y 6 de agosto. El día 6 de agosto se produjo una mayor acumulación de ozono (Figura 4-109). El día 7 de agosto las concentraciones se redujeron a $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ con el paso del sistema frontal.

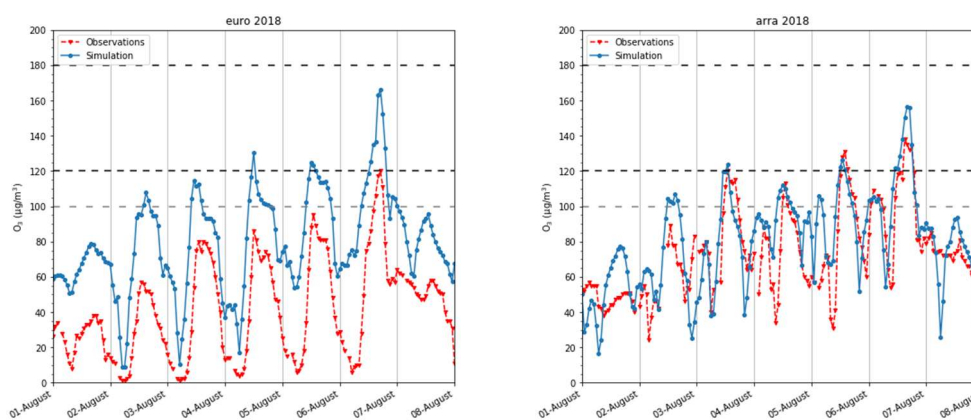


Figura 4-107. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones de Bilbao: Parque Europa (euro) y Arraiz (arra).

Litoral

En el litoral las mayores concentraciones se produjeron a la finalización del episodio, el día 6 de agosto. En general el comportamiento reproducido es similar a los Valles Cantábricos y cada estación mostró diferentes oscilaciones dependiendo de la influencia de sus emisiones locales.

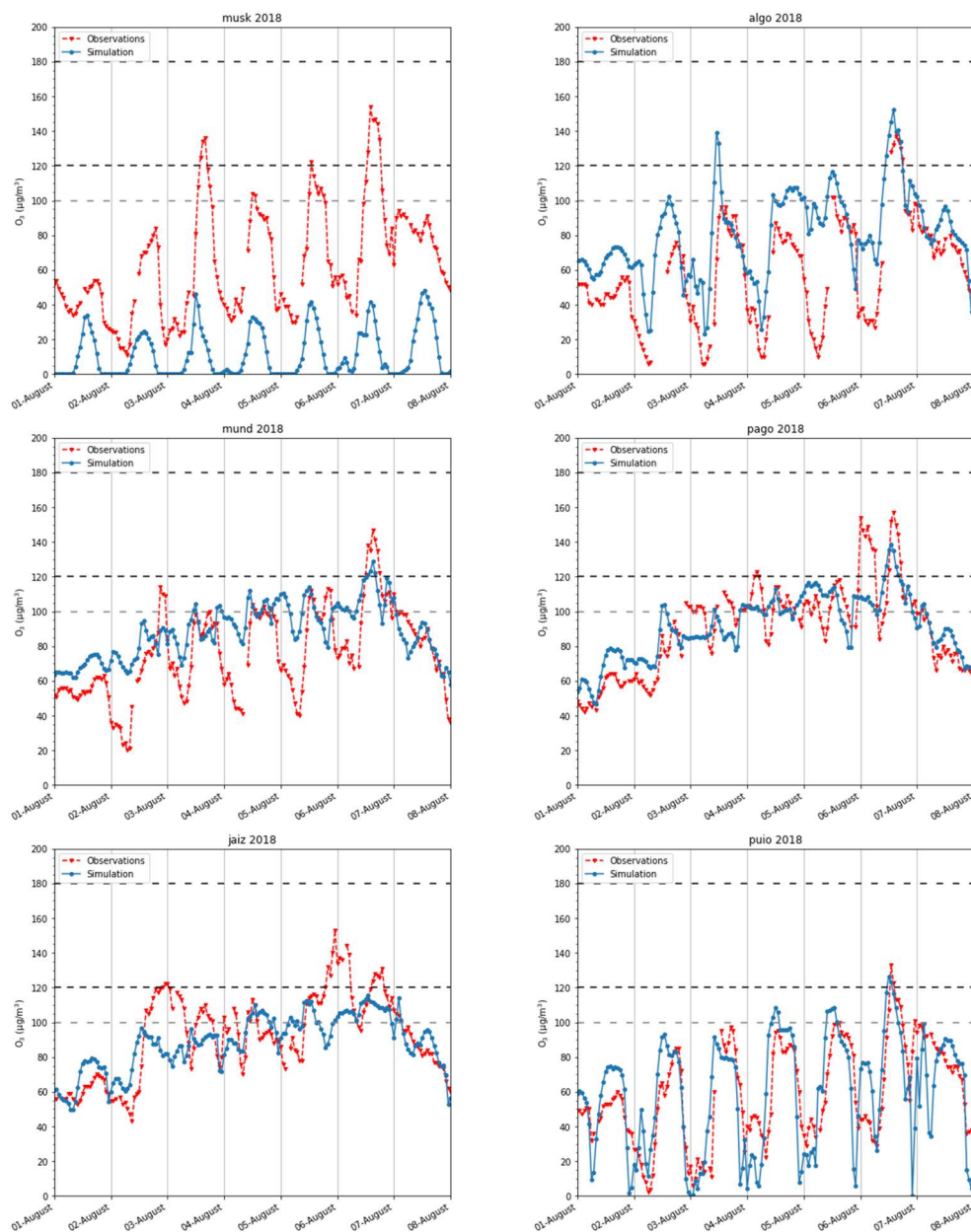


Figura 4-108. Igual que la Figura 4-103 para las estaciones del Litoral de la CAV: Muskiz (musk), Algorta (algo), Mundaka (mund), Pagoeta (pago), Jaizkibel (jaiz) y Puyo en Donostia / San Sebastián (puio).

Las estaciones de fondo situadas en el litoral, como las de Mundaka (“mund”), Pagoeta (“pago”) y Jaizkibel (“jaiz”) muestran un comportamiento muy similar a lo largo de todo el episodio (Figura 4-108). En estas tres estaciones se ha producido un incremento de ozono el día 2 de agosto, y un posterior ascenso en las concentraciones

máximas hasta el día 6 de agosto, que ha sido reproducido por el modelo. El día 6 de agosto se superó el VL en las tres estaciones, debido al estancamiento de contaminantes tanto en el litoral como en los valles cantábricos desde la noche anterior y en este momento de transición meteorológica (Figura 4-109). Además, se produjo el transporte de contaminantes de O a E del territorio producido por el paso del sistema frontal. Destacan los registros de Mundaka (“mund”), donde se produjo el consumo del ozono debido a las emisiones de la zona, y también la oscilación irregular presentada en Jaizkibel (“jaiz”) y Pagoeta (“pago”), que se debió a la intrusión de las emisiones originadas en Donostia / San Sebastián hacia estas estaciones, consumiendo parcialmente el ozono allí presente.

En la estación de Muskiz (“musk”), la modelización ha replicado el mismo comportamiento que en el episodio de 2016. Esta estación, al localizarse al lado de una refinería, la modelización ha reproduce el consumo de ozono por los NO_x emitidos en esta industria (Figura 4-108). En la realidad, estas emisiones se emiten a aproximadamente 200 m s.n.s., y, por tanto, las concentraciones de ozono que se registraron en esta zona no se estuvieron influenciadas directamente por estas emisiones. En esta estación, los máximos de ozono se produjeron los días 3 y 6 de agosto, con concentraciones máximas superiores a 130 µg·m⁻³.

Las observaciones en Algorta (“algo”) y en Puyo (“puio”) mostraron la concentración máxima de ozono día 6 de agosto, con valores cercanos a 130 µg·m⁻³ (Figura 4-108). En el caso de Algorta, una estación es de tipo industrial y que se sitúa en el estuario del Nervión, se produjo la eliminación del ozono por las emisiones de NO_x originadas en el puerto de Bilbao y en el Gran Bilbao. En Puyo destaca el buen comportamiento del modelo, reproduciendo satisfactoriamente las oscilaciones en las concentraciones de ozono para esta estación de tipo urbano y de tráfico. En ambos casos, las concentraciones máximas fueron ascendiendo con el transcurso de los días hasta alcanzar su máximo el día 6 de agosto. Posteriormente, el día 7 se produjo una disminución notable de las concentraciones con el paso del frente frío.

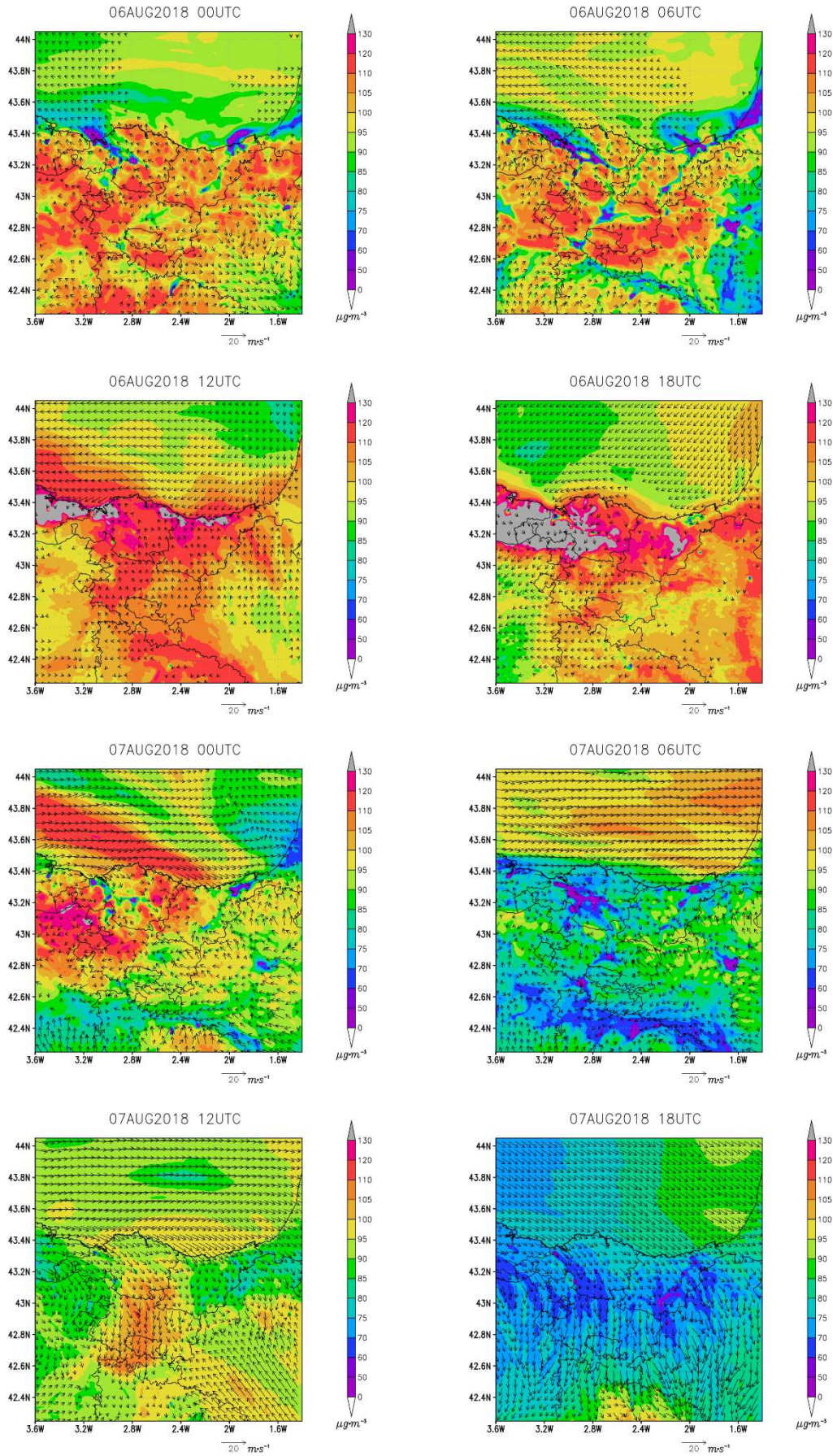


Figura 4-109. Igual que la Figura 4-99 para los días 6 y 7 de agosto de 2018.

Evaluación estadística de las concentraciones de ozono

De acuerdo con los índices estadísticos mostrados en la Tabla 4-6, la simulación realizada para la CAV supera ampliamente los parámetros de calidad aceptables para este tipo de simulaciones fotoquímicas, mostrando coeficientes r superiores a 0,7 e IOA superiores a 0,7 (Nopmongcol et al., 2012; Giordano et al., 2015; Bessagnet et al., 2016; Oikonomakis et al., 2018).

El modelo destaca por su buen comportamiento en las estaciones de Jaizkibel (“jaiz”), Pagoeta (“pago”), Puyo (“puyo”) en Donostia / San Sebastián, M^a Díaz de Haro (“madi”) y Arraiz (“arra”) en Bilbao, Valderejo (“vald”) y Elciego (“elci”). En este episodio, las estaciones de tipo urbano, sujetas a las oscilaciones diarias del ozono por el tráfico rodado, también han sido reproducidas de manera satisfactoria por la modelización. A diferencia del episodio de julio de 2016, las estaciones de fondo o rurales han mostrado una mejor correlación con las observaciones.

La modelización en las zonas cercanas a la refinería, como la estación de San Julián (“sjul”), la modelización ha cumplido con los criterios aceptables de calidad, mientras que en la estación de Muskiz (“mus”) no ha cumplido con los criterios aceptables de calidad.

La estación con peor correlación ha resultado de nuevo la del monte Serantes (“será”). Esta estación que se encuentra en el pico del monte de su mismo nombre a 450 m s.n.m. y que está afectada por numerosos focos industriales. En el caso de Zumarraga (“zuma”) el grado de correlación entre las observaciones y resultados de la simulación es también bajo. Este hecho junto con el análisis cualitativo y cuantitativo realizado para las zonas de los Valles Cantábricos infiere una mayor emisión de carácter antropogénico que no ha sido contemplada por la modelización fotoquímica y que en el futuro se debiera de complementar con un análisis exhaustivo de estas zonas.

Tabla 4-6. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 1 de agosto al 8 de agosto del 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
algo	21	23	36%	29	0,74	0,76	92%
jaiz	-4	14	-4%	18	0,71	0,80	96%
mund	13	18	16%	23	0,67	0,72	98%
musk	-52	52	-82%	58	0,62	0,49	96%
pago	1	13	1%	15	0,82	0,87	95%
puio	0	19	0%	24	0,72	0,84	96%
sera	-5	25	-6%	34	0,36	0,62	96%
sjul	-10	26	-16%	32	0,71	0,78	100%
zubi	23	31	41%	41	0,49	0,62	99%
arra	7	17	10%	22	0,71	0,83	93%
euro	39	39	95%	42	0,88	0,68	96%
kast	29	31	60%	36	0,70	0,69	93%
madi	26	28	50%	33	0,83	0,79	93%
ando	30	33	59%	41	0,65	0,67	99%
dura	37	37	84%	42	0,78	0,66	100%
larr	27	30	54%	36	0,85	0,78	89%
llod	7	25	15%	31	0,62	0,79	94%
mont	22	25	50%	30	0,83	0,82	96%
urki	-10	19	-9%	23	0,82	0,80	93%
zall	20	29	30%	39	0,54	0,67	95%
zela	27	29	55%	34	0,84	0,78	95%
zuma	47	47	102%	54	0,31	0,45	95%
agur	11	25	15%	30	0,70	0,70	95%
ffar	16	24	21%	29	0,67	0,71	96%
vald	4	19	4%	24	0,70	0,78	95%
elci	1	15	1%	18	0,80	0,81	95%

Emisiones antropogénicas mejoradas y su impacto en la evaluación de ozono

Debido a la mejora de los inventarios de emisión de carácter antropogénico realizado para la CAV descritos en el Capítulo 3, se ha realizado una comparación entre la simulación empleada en este trabajo, con el inventario mejorado (Inv-Sim en la Figura 4-56), frente a la simulación empleando el inventario de EDGAR (EDGAR-Sim), en la simulación para el dominio d04 para la CAV.

Al igual que ha ocurrido para la modelización del episodio de julio de 2016, los valores de los índices estadísticos de la simulación empleando el inventario mejorado perfeccionan sustancialmente el grado de correlación de la mayoría de las estaciones, principalmente las estaciones de tipo urbano. La estadística referida a la simulación realizada con el inventario de EDGAR se muestra en el Anexo IV.

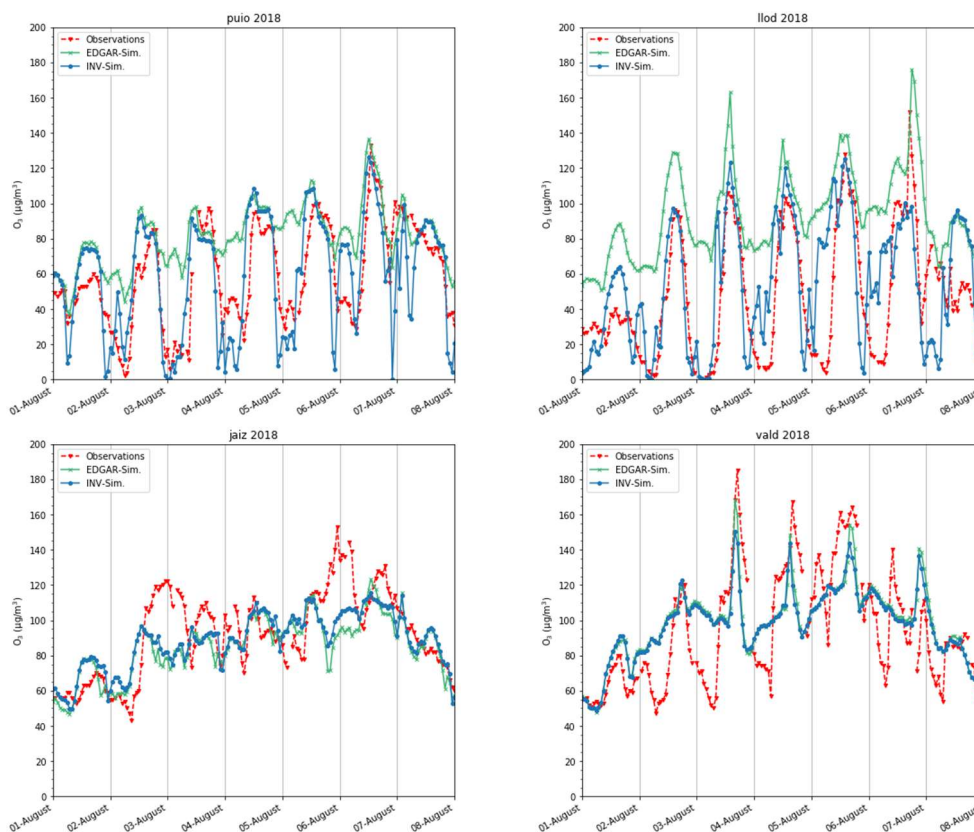


Figura 4-110. Comparación de series temporales de ozono simuladas, con dos inventarios distintos de emisión (líneas azul y verde), y observadas (línea roja) para estaciones seleccionadas de la CAV en el periodo 1 al 7 de agosto de 2018: Puyo en Donostia / San Sebastian (puio), Llodio (llod), Jaizkibel (jaiz) y Urkiola (urki)

En la Figura 4-56 se muestran a modo de ejemplo las estaciones de Puyo (“puio”) en San-Sebastián y en Llodio (“llod”), de tipo urbano y suburbano respectivamente, así como las estaciones de Jaizkibel (“jaiz”) y Valderjeo (“vald”),

ambas de tipo rural para el análisis de ozono de fondo. Como era de esperar, el empleo de unas emisiones antropogénicas más precisas ha mejorado los resultados de las simulaciones de las zonas de tipo urbano y suburbano, pero no los resultados relativos a las zonas de tipo rural o de fondo. En el caso de Valderejo, se observa que el empleo de las emisiones no mejoradas ha incrementado las concentraciones máximas simuladas durante la tarde en esta estación. Este hecho destaca la importante influencia de las emisiones antropogénicas incluso en zonas rurales, en zonas alejadas de los focos de emisión. Dada la lejanía de este tipo de zonas, el ozono registrado en estas estaciones muestra el resultado del ozono neto producido por esas emisiones, con lo que la cantidad de emisión resulta relevante ante este tipo de procesos de transporte local.

Evaluación de resultados del IPR

En la Figura 4-111 se han representado las aportaciones a las variaciones de las concentraciones de ozono promedio para toda la CAV calculadas por la herramienta IPR, y la concentración promedia simulada por el modelo fotoquímico. La concentración promedia horaria de ozono simulada para la malla d04 ha mostrado máximos diarios de 54-55 ppb para los días 2, 4, 5 y 6 de agosto. Las concentraciones mínimas aumentaron progresivamente con el transcurso de los días, comenzando el día 2 de agosto con valores cercanos a los 40 ppb y finalizando el episodio con 52 ppb. El día 2 de agosto, la concentración promedio máxima se elevó hasta 54 ppb (+10 ppb respecto a la máxima mostrada el día previo). Esto supone un incremento notable en las concentraciones promedio para toda la región de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en un solo día. El día 3 de agosto la máxima concentración descendió hasta 52 ppb, y los días 4, 5 y 6 de agosto los máximos volvieron a ascender hasta 55 ppb.

Estos datos resaltan la subida de la concentración máxima del día 2 de agosto, +10 ppb respecto al día anterior, así como la subida de la concentración mínima de +5 ppb respecto al día anterior. También destaca la subida de la mínima concentración simulada para el día 3 de agosto, que es de +7,5 ppb respecto al día previo (2 de agosto).

Durante el 2 de agosto destacaron las aportaciones procedentes del N y E de la malla, mientras que las aportaciones del S y de las capas superiores (*Top Boundary*) son inferiores respecto a las dos primeras. La fumigación de ozono descrita en la modelización fotoquímica no se ve reflejada en este tipo de gráfico debido al efecto compensatorio entre las distintas zonas de la malla de la CAV. La meteorología del litoral y los valles cantábricos difiere notablemente de la ocurrida en los valles interiores y valle del Ebro dando lugar a este resultado.

Durante los días 3, 4 y 5 de agosto las principales aportaciones procedieron de las capas superiores y del N. Este resultado muestra coherencia con la descripción sinóptica descrita y con el transporte de masas de aire contaminado que han sido documentados, esto es, la entrada de masas de procedencia francesa en la CAV durante estos tres días.

El día 6 de agosto la magnitud de las aportaciones fue significativamente inferior, debido a la simulación de vientos en calma durante este día. La aportación del N desapareció hasta la tarde y las únicas aportaciones positivas procedieron de las

capas superiores y de los procesos químicos. El día 7 de agosto, con el paso del frente, las aportaciones cambiaron de sentido y el ozono en superficie fue eliminado principalmente a través de las capas superiores y por procesos de deposición.

En cuanto a la eliminación del ozono a través de los procesos de deposición, se observa que dicha eliminación no presentó grandes variaciones a lo largo del episodio, con valores máximos de eliminación de ozono de 5 ppb durante las horas diurnas. También se observa una eliminación producida por la química troposférica durante las noches, principalmente por efecto de las emisiones nocturnas de NO_x , pero en cantidades muy pequeñas. Por lo tanto, las disminuciones promedio de ozono simuladas en este episodio se deben en gran medida a los procesos de transporte.

Analizando aisladamente los procesos químicos relacionados con el ozono, al tratarse de un contaminante secundario, estos están directamente ligados a las emisiones directas que se producen en la CAV. A diferencia del episodio de julio de 2016, la contribución promedio de los procesos químicos durante los días de este episodio fue constante y de aproximadamente 2,5 ppb. Una vez más, la generación positiva de ozono a través de procesos químicos durante el día permite afirmar la existencia de una contribución de carácter local en este tipo de episodios ($5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

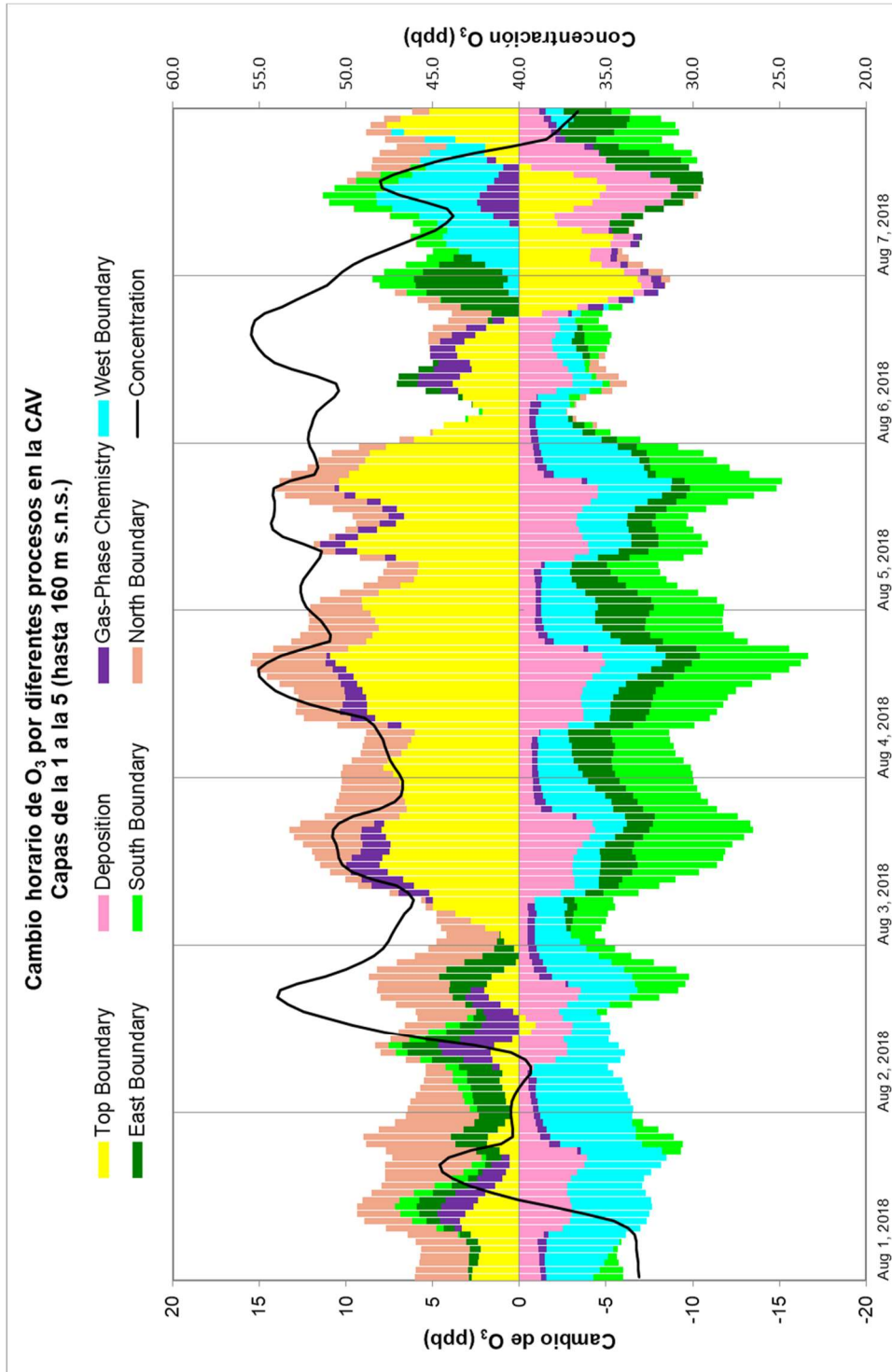


Figura 4-111 Resultados de la contribución de diferentes aportaciones a los niveles de ozono simulados para la CAV para el episodio de contaminación por ozono de agosto de 2018 de la herramienta IPR para la malla d04.

Recapitulación del episodio

En este episodio no es posible diferenciar entre distintas fases (acumulación, máximas concentraciones y disipación) tal y como sí se diferencia en el episodio de 2016 y en los episodios tradicionalmente analizados. Este episodio se caracterizó por mostrar un primer día de incremento súbito de ozono en las zonas de interior, concretamente en los Valles Interiores y en el Valle del Ebro el día 2 de agosto. En el resto del territorio el día 2 de agosto se produjo una subida notable de ozono, pero no con la misma intensidad que en estos últimos. Este incremento se produjo como consecuencia del transporte de masas de aire contaminado procedentes del S de la CAV hacia esta región. El incremento de ozono simulado en los Valles Interiores para el día 2 de agosto fue de 30-40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ adicionales mientras que para los Valles Cantábricos y el Litoral fue de aproximadamente 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Durante el día 3 de agosto la situación sinóptica cambió y se caracterizó por la prevalencia de vientos de componente N en altura y de componente NE en la superficie del mar. Este día predominaron los regímenes de brisas y derrames en el litoral y los valles y originaron la primera superación del VL. Esta superación se produjo en la estación de Valderejo, como consecuencia del impacto del penacho de Bilbao en este parque natural.

Durante los días 3, 4 y 5 de agosto la situación sinóptica se mantuvo sin variaciones. Predominaron los regímenes de brisas y derrames en superficie, mientras que en altura los flujos del N transportaron constantemente masas de aire contaminado de Francia que fueron siendo acumulados en la región a través de los procesos recirculatorios locales. Este fenómeno se evidencia a través del incremento de las concentraciones mínimas registradas en las estaciones de fondo y en altura durante los tres días. El régimen de brisas durante la tarde provocó concentraciones superiores a 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en los Valles Interiores de la CAV. En el caso concreto de Valderejo, destaca nuevamente el impacto del penacho de Bilbao los días 4 y 5 de agosto. El impacto del Gran Bilbao sobre este parque natural provocó incrementos de ozono tanto registrados como simulados del orden de 20-50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El día 6 de agosto, con el acercamiento del sistema frontal se registraron vientos en calma, en general de componente S, con lo que los contaminantes quedaron atrapados en los Valles Cantábricos y en el Litoral. Esta situación provocó que este fuera el día con mayores superaciones del VL en las estaciones de ambas zonas, esto es, en los Valles Cantábricos y en el Litoral durante este día, pero no así en Valderejo. En los

Valles Interiores y en el Valle del Ebro también se registraron concentraciones elevadas de más de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, aunque no se ha percibido a través de la simulación el impacto de las emisiones procedentes del Norte del territorio como en los días previos.

Finalmente, el día 6 de agosto por la tarde, la entrada el sistema frontal en la CAV provocó una disminución drástica de las concentraciones de ozono hasta $70\text{-}80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El día 7 de agosto las concentraciones de ozono se mantuvieron bajas en la CAV, pero no así en el Valle del Ebro donde se mantuvieron elevadas ya que el paso del sistema frontal no se hizo notar hasta la noche del mismo día.

CHAPTER 5

CONCLUSIONS

In the development of this doctoral thesis, an optimized photochemical modeling system has been designed and used in the Atlantic Southern Europe for the analysis of two ozone pollution episodes. This system has been composed with state-of-the-art models: the WRF meteorological model, the CAMx photochemical model, and MEGAN and SMOKE emission models. The results from these meteorological and photochemical models have been evaluated with meteorological and air quality observations. In addition, emissions from default databases have been improved. Post-processing tools such as the use of integrated ozone concentrations and the Integrated Processes Rate analysis (IPR) have also been relevant for the understanding and quantification of the contribution of the different ozone transport pathways identified in this thesis. The main transport of ozone occurs at upper levels and, the combination of these tools has been a key element for analyzing the ozone pollution episodes.

This new modeling system has been applied to two tropospheric ozone pollution episodes observed in the Basque Country (BC). The first one occurred in July 2016, and it showed similar meteorological characteristics to the episodes traditionally documented in the region (Gangoiti et al., 2006, Valdenebro, 2007; Valdenebro et al., 2011, Sáez de Cámara et al., 2018). The analysis of this kind of episodes addressed the need to quantify the ozone transport from its main pathways. The second episode, occurred in August 2018, showed some different characteristics to the traditional ones.

The analysis and evaluation of the photochemical modeling results vs. experimental data have led to the following general conclusions for the **Iberian Peninsula (IP)**:

- The optimization of the modelling system employed in this thesis represents a breakthrough in its application for the Atlantic Southern Europe. Photochemical simulations with the most up-to-date, adapted input databases, and improved emission databases, have shown a good performance based on the recorded experimental information for both episodes.

- The improvement of biogenic emissions has produced a greater impact on ozone concentrations, precisely in those areas with greater affection during both episodes: into the Atlantic Coast to the west of the IP and the Cantabrian Coast, increasing the simulated concentrations by $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ compared to the ones obtained by using MEGAN default databases.
- In both episodes, the Atlantic Coast of the IP, the Cantabrian Coast, and their surrounding air basins were the most ozone affected areas. The Target Value established by the European Air Quality Directive (2008/50/EC) was exceeded several times. Both episodes showed high atmospheric surface pressures dominating over the Atlantic Sea. Under this synoptic situation, the Mediterranean Coast and the South Coast of the IP did not present ozone pollution episodes, except for the receptors of the metropolitan area of Barcelona. During each episode, ozone transport from France to the North of the Peninsula has been documented for at least two days, despite the different temporal sequence of the episodes.

The dissipation of the episodes over the Atlantic IP occurred gradually from West to East. Ozone concentrations dropped significantly on the Atlantic Coast and later on the Cantabrian Coast. This was concurrent with the entrance of a frontal system that forced the transport of pollutants from West to East over the IP, producing peaks of concentrations inside the evolving prefrontal region. After the passage of the front, the concentrations dropped significantly.

- The evolution of the observed (and simulated) ozone concentrations was different for the two episodes. In episode I ozone concentrations increased gradually day by day, while in the second episode (episode II), concentrations rose drastically on the first day and remained high until its dissipation.

The mechanisms of the ozone transport have also been found to be different. In episode I, transport processes between air basins of the Ebro, Duero, Tagus, and Guadalquivir rivers were relevant. Episode II stands out mainly for its recirculation and pollutants accumulation processes over the entire IP due to a stable warm air mass at altitude.

- The metropolitan areas of Madrid and Barcelona caused elevated ozone concentrations in receptor monitoring sites, which are located in areas outside of the cities but affected by metropolitan plumes. During all simulated days, Madrid and Barcelona's plumes exceeded hourly concentrations of $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- In the Atlantic Coast of the IP, ozone transport from other IP air basins have been documented, such as the transport from the Tagus Basin (Madrid plume) or the Duero Basin into the Atlantic Coast. In addition to these processes, the coastal recirculation caused by the sea breeze regimes in the Portuguese coast has been shown to transport inland the ozone from the aforementioned pathways, together with fresh pollutants (precursors) emitted in the coastal area.

The following conclusions can be drawn from the specific case study for the **Basque Country (BC)**:

- Significant meteorological and topographic differences within the BC caused a different evolution of the ozone concentrations between the coastal and inland areas of the region. Meteorological and ozone concentration differences in both episodes have been well reproduced by the modelling system.
- The improvement in the anthropogenic emissions has had a substantial impact on the simulated concentrations in urban and industrial areas of the BC, but not in rural areas where the simulated ozone concentrations have not shown any significant modification.
- Ozone transport from the French Atlantic Coast and the English Channel to the BC was common to both episodes. It has been demonstrated that the contribution of these transported polluted air masses was cumulative, being $5\text{-}10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ per day when prevailing winds were from the N-NE.
- The impact of ozone concentrations downwind from Bilbao and the Nervion estuary was relevant. Emissions from this area increase downwind ozone concentrations by $20\text{-}50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ over the already existing high ozone concentrations.

- The impact of Bilbao and the Nervion estuary's emissions have been recorded in rural areas such as the Valderejo Natural Park and they were well simulated by photochemical model. The highest ozone concentrations were recorded in this Natural Park, exceeding hourly concentrations of $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- The application of CAMx IPR tool to the BC domain (d04) has estimated a daily and spatial average ozone gas-phase chemistry contribution of $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. This confirms the existence of local ozone contribution during these two episodes.
- Simulations of this thesis suggest that a large part of the territory, without monitoring, and with relative important population centers, receives high ozone impacts. Contrarily, an excessive number of air quality stations are covering urban areas where ozone concentrations are low (depleted by the effect of ozone titration by NO_x).

In particular, and for each episode, the following conclusions regarding ozone pollution transport can be drawn.

For **Episode I**:

- **In the BC**, the episode was characterized by the transport of polluted air masses from the French Atlantic Coast to this area in its accumulation phase. During the peak phase, additional ozone contributions from the Ebro valley have been documented for two days, which could add between $10\text{-}20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ to background ozone concentrations.
- **The Madrid plume** impacted on different basins depending on the day of the episode. During the first two days (July 14th and 15th), E-NE winds transported the plume along its basin, through the Tagus Basin towards W-SW. Therefore, the Madrid's polluted air masses reached the Portuguese coast. In the middle areas of this transport pathway, as in Cáceres (Extremadura), ozone from Madrid is shown to have an impact and, contributed to the high concentrations registered in Extremadura. On subsequent days, the main transport of the plume from Madrid was to the N-NW. This suggests an ozone transport from the Madrid air basin towards the

upper zone of the Duero Valley, in the Northern Plateau, where high ozone concentrations were also observed at this later stage of the episode.

- A transport pathway of **pollutants from the Duero Basin** to the north coast of Portugal has also been identified when prevailing winds were from the NE at the beginning of the episode (July 14th and 15th),
- **In Extremadura**, in Cáceres and Mérida, between the basins of Tagus and Guadiana rivers, high ozone concentrations were recorded, exceeding hourly values of $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The assessment of the photochemical modeling results suggests the impact of the Madrid plume on this area during the first days of the episode, coinciding with the NE winds. Subsequently, when the wind shifted to SE, our results show a second pollutant transport pathway from the Guadalquivir Valley to this area.

For **Episode II**:

- This episode began with a sudden increase in ozone concentrations, much more significant than in Episode I, over the **Atlantic Coast and inland valleys of the BC**. This was due to the fumigation of pollutants from the upper layers of the atmosphere (above 3000 m a.s.l.), which were accumulated during August 1st and 2nd over the IP. This fumigation in the BC represented an average increase of $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and, as high as $40\text{-}60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in its inner valleys. Therefore, it can be stated that ozone pollution episodes can occur without previous accumulation phase on the surface during previous days.
- After the fumigation process, the northerly winds transported the ozone towards the South of the IP, and this air mass was replaced during the following days by another polluted air mass, this time from France. Thus, the origin of the pollution during this episode varied, but at the surface ozone concentrations remained high.
- In the BC, N winds were channeled towards the Ebro Valley, and the transport documented in Episode I did not occur. These results suggest another pollutant transport pathway from the BC to the Ebro Valley, which would also transport air masses of French (European Continental) origin in

addition to the ones originated in the BC. This transport pathway is in the opposite direction to the one that has been traditionally studied.

The evaluation carried out at different spatial scales in this doctoral thesis has been useful to analyze ozone transport at European and interregional scales. **Ozone reduction strategies** should take into consideration the different spatial scales addressed in this work. This method allows considering all the processes of ozone production and transport, whether on an international, interregional, or local scale, that affect a given region.

In view of the transport pathways simulated in both episodes, it is proposed to complement the analysis of this doctoral thesis with more observations in order to verify and document the simulated pathways listed before. In particular, **there is a need for high altitude ozone monitoring data**. This could be carried out through soundings or LIDAR instrumentation, which could provide more information on the ozone transport at upper layers and add new insights to the suggested pathways and processes.

Photochemical models do not only estimate ozone concentrations, but also the concentrations of other interesting pollutants such as **PM or Secondary Organic Aerosols (SOA)**. In relation to the latter, biogenic emissions are of relevance. Therefore, the same improvements made for the biogenic emissions in Spain should also be implemented in Portugal and Southern France. Regarding the PM pollution, which is of the most concern in Europe due to its impact on health, attributable to lung cancer, improvements on PM emissions should be implemented. Results from photochemical simulations assessing PM in this type of pollution episodes will also help to address this air quality problem.

At local level, it has also been observed that large cities have a significant impact on ozone concentrations downwind, such is the case of Madrid and Barcelona. In the BC, a similar case occurs downwind from Bilbao and the Nervión estuary. The increase in ozone concentrations produced by these cities is significant and should also be considered for **mitigation strategies**. However, the adoption of these strategies will only be effective if they would be combined altogether, since a reduction of emissions at only one of the scales will not solve the problem. As evidence of the difficulty of dealing with effective mitigation strategies, during the COVID-19 lockdown the WHO Air Quality Guideline concentration of $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ was exceeded five times in the BC during episodes similar to Episode I.

The methodology used and contrasted in this doctoral thesis has proven to be a good tool for the analysis of ozone pollution episodes in the region. In the future, it could be used for the analysis of other kind of secondary pollutants and other pollution episodes. In addition, it could also be employed in the assessment of different emission scenarios, such as the COVID-19 lockdown emission reduction scenario, or other scenarios associated with the intended pollution mitigation policy strategies.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ainsworth, E. A., Yendrek, C. R., Sitch, S., Collins, W. J., & Emberson, L. D. (2012). The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change. *Annual Review of Plant Biology*, 63(1), 637-661. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042110-103829>
- Aksoyoglu, S., Ciarelli, G., El-Haddad, I., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2017). Secondary inorganic aerosols in Europe: Sources and the significant influence of biogenic VOC emissions, especially on ammonium nitrate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7757-7773. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7757-2017>
- Alapaty, K., Niyogi, D., Chen, F., Pyle, P., Chandrasekar, A., & Seaman, N. (2008). Development of the Flux-Adjusting Surface Data Assimilation System for Mesoscale Models. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47(9), 2331-2350. <https://doi.org/10.1175/2008JAMC1831.1>
- Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M. M., & Mantilla, E. (2000). Transport of Tropospheric Ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain. *Journal of Applied Meteorology*, 39(4), 475-486. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2000\)039<0475:TOTOOT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2000)039<0475:TOTOOT>2.0.CO;2)
- American Lung Association. (2020). Ozone | American Lung Association. <https://www.lung.org/clean-air/outdoors/what-makes-air-unhealthy/ozone> Última visita: mayo de 2021.
- Archibald, A. T., Levine, J. G., Abraham, N. L., Cooke, M. C., Edwards, P. M., Heard, D. E., Jenkin, M. E., Karunaharan, A., Pike, R. C., Monks, P. S., Shallcross, D. E., Telford, P. J., Whalley, L. K., & Pyle, J. A. (2011). Impacts of HO_x regeneration and recycling in the oxidation of isoprene: Consequences for the composition of past, present and future atmospheres. *Geophysical Research Letters*, 38(5). <https://doi.org/10.1029/2010GL046520>
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34(12), 2063-2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Baldasano, J., Pay, M., Jorba, O., Gassó, S., & Jimenez-Guerrero, P. (2011). An annual assessment of air quality with the CALIOPE modeling system over Spain. *The Science of the total environment*, 409, 2163-2178. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.041>
- Banks, R. F., & Baldasano, J. M. (2016). Impact of WRF model PBL schemes on air quality simulations over Catalonia, Spain. *Science of The Total Environment*, 572, 98-113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.167>

- Banzon, V., Smith, T. M., Chin, T. M., Liu, C., & Hankins, W. (2016). A long-term record of blended satellite and in situ sea-surface temperature for climate monitoring, modeling and environmental studies. *Earth System Science Data*, 8(1), 165-176. <https://doi.org/10.5194/essd-8-165-2016>
- Berrisford, P., Dee, D. P., Poli, P., Brugge, R., Fielding, M., Fuentes, M., Kållberg, P. W., Kobayashi, S., Uppala, S., Simmons, A. (2011). The ERA-Interim archive Version 2.0. Report. ERA Report Series. ECMWF. Shinfield Park, Reading.
- Bessagnet, B., Pirovano, G., Mircea, M., Cuvelier, C., Aulinger, A., Calori, G., Ciarelli, G., Manders, A., Stern, R., Tsyro, S., García Vivanco, M., Thunis, P., Pay, M. T., Colette, A., Couvidat, F., Meleux, F., Rouïl, L., Ung, A., Aksoyoglu, S., ... White, L. (2016). Presentation of the EURODELTA III intercomparison exercise – evaluation of the chemistry transport models' performance on criteria pollutants and joint analysis with meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19), 12667-12701. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12667-2016>
- Bieser, J., Aulinger, A., Matthias, V., Quante, M., & Builtjes, P. (2011). SMOKE for Europe – adaptation, modification and evaluation of a comprehensive emission model for Europe. *Geoscientific Model Development*, 4(1), 47-68. <https://doi.org/10.5194/gmd-4-47-2011>
- Borge, R., Alexandrov, V., José del Vas, J., Lumberras, J., & Rodríguez, E. (2008). A comprehensive sensitivity analysis of the WRF model for air quality applications over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 42(37), 8560-8574. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.032>
- Borge, R., Lumberras, J., Pérez, J., de la Paz, D., Vedrenne, M., de Andrés, J. M., & Rodríguez, M. E. (2014). Emission inventories and modeling requirements for the development of air quality plans. Application to Madrid (Spain). *Science of The Total Environment*, 466-467, 809-819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.093>
- Borrego, C., Monteiro, A., Ferreira, J., Miranda, A. I., Costa, A. M., Carvalho, A. C., & Lopes, M. (2008). Procedures for estimation of modelling uncertainty in air quality assessment. *Environment International*, 34(5), 613-620. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.12.005>
- Borrego, C., Souto, J. A., Monteiro, A., Dios, M., Rodríguez, A., Ferreira, J., Saavedra, S., Casares, J. J., & Miranda, A. I. (2013). The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2924-2936. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1201-9>
- Borrego, C., Monteiro, A., Martins, H., Ferreira, J., Fernandes, A. P., Rafael, S., Miranda, A. I., Guevara, M., & Baldasano, J. M. (2016). Air quality plan for ozone: An urgent need for North Portugal. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9(5), 447-460. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0352-5>
- Bott, A. (1989). A Positive Definite Advection Scheme Obtained by Nonlinear Renormalization of the Advective Fluxes. *Monthly Weather Review*, 117(5), 1006-1016. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1989\)117<1006:APDASO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1989)117<1006:APDASO>2.0.CO;2)

Boylan, J. W., & Russell, A. G. (2006). PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmospheric Environment*, 40(26), 4946-4959. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.087>

BSC / Marc Guevara (2019). D81.6.2.1: Report on emission temporal profiles for the global and regional scales. CAMS_81 – Global and Regional emissions. Copernicus Atmosphere Monitoring Service. ECMWF.

Buchholz, R. R., Emmons, L. K., Tilmes, S., & the CESM2 development team (2019). CESM2.1/CAM-chem instantaneous output for boundary conditions. UCAR/NCAR - Atmospheric Chemistry Observations and Modeling Laboratory. Accessed 1 June 2019, <https://doi-org.ehu.idm.oclc.org/10.5065/NMP7-EP60>

Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., & Loreto, F. (2013). Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution*, 183, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>

Castell (2008). Modelización aplicada a la evaluación y control de la contaminación fotoquímica en el Suroeste de la Península Ibérica. Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Física. Departament de Física de la Terra i Termodinàmica. Facultat de Física. Universitat de València.

CMAS Center (2021). Latest Version: CMAQ. <https://www.cmascenter.org/cmaq/> Última visita: mayo de 2021.

Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., van Aardenne, J. A., Monni, S., Doering, U., Olivier, J. G. J., Pagliari, V., & Janssens-Maenhout, G. (2018). Gridded emissions of air pollutants for the period 1970–2012 within EDGAR v4.3.2. *Earth System Science Data*, 10(4), 1987-2013. <https://doi.org/10.5194/essd-10-1987-2018>

Cristofanelli, P., & Bonasoni, P. (2009). Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area: Influence of the transport processes. *Environmental Pollution*, 157(5), 1399-1406. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.017>

de Blas, M., Ibáñez, P., García, J. A., Gómez, M. C., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J., Gangoiti, G., & de Cámara, E. S. (2019). Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area. *Science of The Total Environment*, 647, 862-877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.411>

De la Torre, E. (2014). Diseño y desarrollo de un inventario de emisiones atmosféricas debidas al tráfico rodado en la CAPV para su aplicación en modelos fotoquímicos. Proyecto Fin de Carrera. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

De la Torre, E., Sáez de Cámara, E., Gangoiti, G., Zuazo, I. (2019). Biogenic VOC emission modelling for Spain: Adaptation of the National Forest Inventory as input for MEGANv3. International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application, Hamburg, Germany.

Dear, K., Ranmuthugala, G., Kjellström, T., Skinner, C., Hanigan, I. (2005). Effects of Temperature and Ozone on Daily Mortality During the August 2003 Heat Wave in France. *Archives of Environmental & Occupational Health*. Washington, 60(4), 205-12.

Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., Berg, L. van de, Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., ... Vitart, F. (2011). The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(656), 553-597. <https://doi.org/10.1002/qj.828>

Denier van der Gon, H.A.C., Hendriks, C., Kuenen, J., Segers, A., Visschedijk, A.J.H. (2011). Description of current temporal emission patterns and sensitivity of predicted AQ for temporal emission patterns. EU FP7 MACC deliverable report D_D-EMIS_1.3.

Derwent RG, McInnes G, Stewart HNM, Williams ML. (1976). The occurrence and significance of air pollution by photochemically produced oxidant in the British Isles. Warren Spring Laboratory, Report No. LR 227 (AP), HMSO.

Diéguez, J. J., Millán, M. M., Padilla, L., & Palau, J. L. (2009). Informe Final "Estudio y Evaluación de la contaminación atmosférica por ozono troposférico en España", CEAM. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/8_A_Informe%20final%20ozono-ceam%20Julio%202009_tcm30-188048.pdf Última visita: mayo de 2021.

Dudhia, J. (1989). Numerical Study of Convection Observed during the Winter Monsoon Experiment Using a Mesoscale Two-Dimensional Model. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 46(20), 3077-3107. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1989\)046<3077:NSOCOD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1989)046<3077:NSOCOD>2.0.CO;2)

EC (2008). 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 OJ L 152, 11.6.2008, p. 1-44.

EC (2015). Commission Directive (EU) 2015/1480 of 28 August 2015 amending several annexes to Directives 2004/107/EC and 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council laying down the rules concerning reference methods, data validation and location of sampling points for the assessment of ambient air quality (Text with EEA relevance) OJ L 226, 29.8.2015, p. 4-11.

EEA (2015). Air quality in Europe — 2015 report. EEA Report No 5/2015. <http://doi.org/10.2800/62459>

EEA (2016). Human activity and emission inventories. Chapter 4. Guidance report on preliminary assessment under EC air quality directives. <https://www.eea.europa.eu/publications/TEC11a/page010.html> Última visita: mayo de 2021.

EEA (2017). Air quality in Europe — 2018 report. EEA Report No 13/2017. <http://doi.org/10.2800/358908>

EEA (2018). Air quality in Europe — 2018 report. EEA Report No 12/18. <http://doi.org/10.2800/777411>

EEA (2019). Air quality in Europe — 2019 report. EEA Report No 10/2019. <http://doi.org/10.2800/822355>

EEA (2020). Air quality in Europe — 2020 report. EEA Report No 09/20. <http://doi.org/10.2800/786656>

Ehhalt, D. H. (1999). Photooxidation of trace gases in the troposphere Plenary Lecture. Physical Chemistry Chemical Physics, 1(24), 5401-5408. <https://doi.org/10.1039/A905097C>

Emery, C., Tai, E., & Yarwood, G. (2001). Enhanced Meteorological Modeling and Performance Evaluation for Two Texas Ozone Episodes, Final Report Submitted to Texas Natural Resources Conservation Commission, ENVIRON, International Corp., Novato, CA.

Emery, C., Koo B., Karamchandani, P., (2016). Updates to CAMx: Secondary Organic Aerosol Chemistry, Heterogeneous Aerosol Chemistry, and Wet Deposition. Prepared for the US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. Prepared by Ramboll Environ, Novato, CA.

Emmons, L. K., Schwantes, R. H., Orlando, J. J., Tyndall, G., Kinnison, D., Lamarque, J.-F., Marsh, D., Mills, M. J., Tilmes, S., Bardeen, C., Buchholz, R. R., Conley, A., Gettelman, A., Garcia, R., Simpson, I., Blake, D. R., Meinardi, S., & Pétron, G. (2020). The Chemistry Mechanism in the Community Earth System Model Version 2 (CESM2). Journal of Advances in Modeling Earth Systems, 12(4), e2019MS001882. <https://doi.org/10.1029/2019MS001882>

Environment & Systems (2015). Zonificación propuesta para la evaluación de OZONO en la CAPV., Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV. https://www.euskadi.eus/contenidos/informacion/ozono_troposferico/es_def/Zonificacion%20ozono.pdf Última visita: mayo de 2021.

EPA (2007). Guidance on the use of models and other analyses for demonstrating attainment of air quality goals for ozone, PM_{2.5}, and regional haze, US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards.

EPA (2015). Managing Air Quality—Emissions Inventories. <https://www.epa.gov/air-quality-management-process/managing-air-quality-emissions-inventories> Última visita: mayo de 2021.

EPA (2017). Photochemical Air Quality Modeling. <https://www.epa.gov/scram/photochemical-air-quality-modeling> Última visita: mayo de 2021.

EPA (2021a). Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications [Reports and Assessments]. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications> Última visita: mayo de 2021.

EPA (2021b). SPECIATE. <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate> Última visita: mayo de 2021.

Escudero, M., Segers, A., Kranenburg, R., Querol, X., Alastuey, A., Borge, R., de la Paz, D., Gangoiti, G., & Schaap, M. (2019). Analysis of summer O₃ in the Madrid air basin with the LOTOS-EUROS chemical transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(22), 14211-14232. <https://doi.org/10.5194/acp-19-14211-2019>

ETC/ACM, 2018b, European air quality maps for 2015 — PM10, PM2.5, ozone, NO₂ and NO_x spatial estimates and their uncertainties, Technical Paper 2017/7, European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation. https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etcacm_tp_2017_7_aqmaps2015

ETC/ACM, 2018d, Ozone in southern Europe — assessment and effectiveness of measures, Technical Paper 2017/3, European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation. https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etcacm_tp_2017_3_ozone_s-europe

European Commission. (2017). Special Eurobarometer 468: Attitudes of European citizens towards the environment. https://data.europa.eu/data/datasets/s2156_88_1_468_eng?locale=en

Fowler, D., Brimblecombe, P., Burrows, J., Heal, M. R., Grennfelt, P., Stevenson, D. S., Jowett, A., Nemitz, E., Coyle, M., Lui, X., Chang, Y., Fuller, G. W., Sutton, M. A., Klimont, Z., Unsworth, M. H., & Vieno, M. (2020). A chronology of global air quality. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378(2183), 20190314. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0314>

Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., & Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6267-6276. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00440-X)

Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. A., & Millán, M. M. (2006). Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(6), 1469-1484. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1469-2006>

GIA (2019). Medida y análisis de COV precursores de Ozono y Formaldehído en el Parque Natural de Valderejo (Álava).

Giordano, L., Brunner, D., Flemming, J., Hogrefe, C., Im, U., Bianconi, R., Badia, A., Balzarini, A., Baró, R., Chemel, C., Curci, G., Forkel, R., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Hodzic, A., Honzak, L., Jorba, O., Knöbe, C., Kuenen, J. J. P., ... Galmarini, S. (2015). Assessment of the MACC reanalysis and its influence as chemical boundary conditions for regional air quality modeling in AQMEII-2. *Atmospheric Environment*, 115, 371-388. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.034>

Goldstein, A. H., & Galbally, I. E. (2007). Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 41, 1514-1521. <https://doi.org/10.1021/es072476p>

Gómez, M. C., Durana, N., García, J. A., de Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoiti, G., Torre-Pascual, E., & Iza, J. (2020). Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation. *Atmospheric Environment*, 224, 117315. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117315>

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., & Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873-8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 6, 107-173.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5(6), 1471-1492. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>

Guenther, A. (2017). BVOC Emission modeling. MEGAN BVOC Emissions training course. National University of Colombia, August 15-17. https://drive.google.com/file/d/0B53BwxgQlv_3TTJWbU1MQIFZOGs/view Última visita: mayo de 2021.

GV (2015). Informe Anual de la Calidad del Aire de la CAPV. Gobierno Vasco. Departamento de Medio Ambiente y Política Territorial.

GV (2016). Informe Anual de la Calidad del Aire de la CAPV. Gobierno Vasco. Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda.

GV (2017). Informe Anual de la Calidad del Aire de la CAPV. Gobierno Vasco. Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda.

GV (2018). Informe Anual de la Calidad del Aire de la CAPV. Gobierno Vasco. Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda.

GV (2019). Informe Anual de la Calidad del Aire de la CAPV. Gobierno Vasco. Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda.

Harmens, H., et al., (2015). Climate change and reactive nitrogen as modifiers of vegetation responses to ozone pollution, NERC/Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK. <http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/510476/>

Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., & Hov, Ø. (1993). Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(16), 2591-2611. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90032-T](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90032-T)

Hodzic, A., Kasibhatla, P. S., Jo, D. S., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Madronich, S., & Park, R. J. (2016). Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: Stronger production, faster removal, shorter lifetime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(12), 7917-7941. <https://doi.org/10.5194/acp-16-7917-2016>

Holland, E.A., Dentener, F.J., Braswell, B.H., Sulzman, J.M. (1999). Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 46, 7-43.

Hong, S. & Lim, J. (2006). The WRF Single-Moment 6-Class Microphysics Scheme (WSM6). *Journal of the Korean Meteorological Society*, 42, 129-151.

Hong, S.-Y., Noh, Y. and Dudhia, J. (2006) A New Vertical Diffusion Package with an Explicit Treatment of Entrainment Processes. *Monthly Weather Review*, 134, 2318-2341. <http://dx.doi.org/10.1175/MWR3199.1>

Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., & Friedrich, R. (2017). Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: A global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7683-7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>

IHOBE (2017). Perfil Ambiental de Euskadi 2016. AIRE. <https://www.ihobe.eus/publicaciones/perfil-ambiental-euskadi-2016-aire> Última visita: mayo de 2021.

IHOBE (2020). Medio Ambiente en Euskadi 2019. <https://www.ihobe.eus/publicaciones/medio-ambiente-en-euskadi-2> Última visita: mayo de 2021.

in 't Veld, M., Carnerero, C., Massagué, J., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A. M., Escudero, M., Mantilla, E., Gangoiti, G., García-Pando, C. P., Olid, M., Moreta, J. R., Hernández, J. L., Santamaría, J., Millán, M., & Querol, X. (2021). 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144579>

INERIS (2020). CHIMERE. <https://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/> Última visita: mayo de 2021.

Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., Bergamaschi, P., Pagliari, V., Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W., van Aardenne, J. A., Monni, S., Doering, U., Petrescu, A. M. R., Solazzo, E., & Oreggioni, G. D. (2019). EDGAR v4.3.2 Global Atlas of the three major greenhouse gas emissions for the period 1970–2012. *Earth System Science Data*, 11(3), 959-1002. <https://doi.org/10.5194/essd-11-959-2019>

- Jenkin, M. E., & Clemitshaw, K. C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, 34(16), 2499-2527. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00478-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00478-1)
- Jiang, J., Aksoyoglu, S., Ciarelli, G., Oikonomakis, E., El-Haddad, I., Canonaco, F., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Minguillón, M. C., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2019). Effects of two different biogenic emission models on modelled ozone and aerosol concentrations in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6), 3747-3768. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3747-2019>
- Jiménez, P., Lelieveld, J., & Baldasano, J. M. (2006). Multiscale modeling of air pollutants dynamics in the northwestern Mediterranean basin during a typical summertime episode. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D18). <https://doi.org/10.1029/2005JD006516>
- Kallos, G., Solomos, S., Kushta, J., Mitsakou, C., Spyrou, C., Bartsotas, N., & Kalogeri, C. (2014). Natural and anthropogenic aerosols in the Eastern Mediterranean and Middle East: Possible impacts. *Science of The Total Environment*, 488-489, 389-397. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.035>
- Kassomenos, P., Kotroni, V., & Kallos, G. (1995). Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area. *Atmospheric Environment*, 29(24), 3671-3688. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00358-R](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00358-R)
- Kesselmeier, J., & Staudt, M. (1999). Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33(1), 23-88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I. K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., ... Curtius, J. (2016). Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature*, 533(7604), 521-526. <https://doi.org/10.1038/nature17953>
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., & Riahi, K. (2010). Historical (1850-2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: Methodology and application. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15), 7017-7039. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>
- Lamarque, J.-F., Emmons, L. K., Hess, P. G., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Vitt, F., Heald, C. L., Holland, E. A., Lauritzen, P. H., Neu, J., Orlando, J. J., Rasch, P. J., & Tyndall, G. K. (2012). CAM-chem: Description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model. *Geoscientific Model Development*, 5(2), 369-411. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-369-2012>
- Lathiere, J., Hauglustaine, D. A., Friend, A. D., Noblet-Ducoudre, N. D., Viovy, N., & Folberth, G. A. (2006). Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 18. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2129-2006>

- Lee, D. S., Holland, M. R., & Falla, N. (1996). The potential impact of ozone on materials in the U.K. *Atmospheric Environment*, 30(7), 1053-1065. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00407-6)
- Lhotka, O., Kyselý, J., & Farda, A. (2018). Climate change scenarios of heat waves in Central Europe and their uncertainties. *Theoretical and Applied Climatology*, 131(3), 1043-1054. <https://doi.org/10.1007/s00704-016-2031-3>
- Middleton JT, Kendrick JB, Schwalm HW (1950). Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. *Plant Disease Reporter* 34, 245–252.
- Millán, M.M., Artíñano, B., Alonso, L., Castro, M., Patier, R., & Goberna, J. (1992). Meso-meteorological cycles of air pollution in the Iberian peninsula, (MECAPIP), Contract EV4V-0097-E, Air Pollution Research Report 44, (Eur No. 14834) CEC-DG XII/E-1. Rue de la Loi, 200.
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., & Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D7), 8811-8823. <https://doi.org/10.1029/96JD03610>
- Millán, M. M., José Sanz, M., Salvador, R., & Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 118(2), 167-186. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00311-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00311-6)
- Millán, M. M. (2014). Extreme hydrometeorological events and climate change predictions in Europe. *Journal of Hydrology*, 518, 206-224. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.041>
- MITECO (2021). Mapa Forestal de España: la situación actual y su evolución histórica. <https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/inventarios-nacionales/mapa-forestal-espana/situacion-actual-historica.aspx> Última visita: mayo de 2021.
- Miyazaki, K., Eskes, H. J., Sudo, K. (2012). Global NO_x emission derived from an assimilation of OMI tropospheric NO₂ columns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (5), 2263–2288. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2263-2012>
- Mlawer, E. J., Taubman, S. J., Brown, P. D., Iacono, M. J., & Clough, S. A. (1997). Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D14), 16663-16682. <https://doi.org/10.1029/97JD00237>
- Monks, P. S. (2005). Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 34(5), 376-395. <https://doi.org/10.1039/B307982C>
- 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. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*; Katlenburg-Lindau, 15(15). <http://dx.doi.org.ehu.idm.oclc.org/10.5194/acp-15-8889-2015>

Monteiro, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Ferreira, J., Martins, H., Miranda, A., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., & Souto, J. A. (2009). Photochemical Air Pollution in the North of Portugal: a High Tropospheric Ozone Episode. AGU Fall Meeting Abstracts, 21, A21C-0186.

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. (2012). 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>

Myneni, R. B., Hoffman, S., Knyazikhin, Y., Privette, J. L., Glassy, J., Tian, Y., Wang, Y., Song, X., Zhang, Y., Smith, G. R., Lotsch, A., Friedl, M., Morisette, J. T., Votava, P., Nemani, R. R., & Running, S. W. (2002). Global products of vegetation leaf area and fraction absorbed PAR from year one of MODIS data. *Remote Sensing of Environment*, 83(1), 214-231. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(02\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(02)00074-3)

Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, M., García, J., 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*, 136, 53-68. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9720-4>

NCAR. (2011). Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model | Atmospheric Chemistry Observations & Modeling (ACOM). <https://www2.acom.ucar.edu/modeling/tropospheric-ultraviolet-and-visible-tuv-radiation-model> Última visita: mayo de 2021.

NCAR/UCAR (2021). Weather Research and Forecasting Model. <https://www.mmm.ucar.edu/weather-research-and-forecasting-model> Última visita: mayo de 2021.

Nenes, A., Pandis, S. N., & Pilinis, C. (1998). ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4(1), 123-152. <https://doi.org/10.1023/A:1009604003981>

Niinemets, Ü., Kuhn, U., Harley, P. C., Staudt, M., Arneth, A., Cescatti, A., Ciccioli, P., Copolovici, L., Geron, C., Guenther, A., Kesselmeier, J., Lerdau, M. T., Monson, R. K., & Peñuelas, J. (2011). Estimations of isoprenoid emission capacity from enclosure studies: Measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols. *Biogeosciences*, 8(8), 2209-2246. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2209-2011>

NOAA, 2014. "New report finds human-caused climate change increased severity of 2013 heat waves in Asia, Europe and Australia" <https://www.noaa.gov/media-release/new-report-finds-human-caused-climate-change-increased-severity-of-2013-heat-waves-in> Última visita: mayo de 2021.

NOAA, 2021. Weather Research and Forecasting model coupled to Chemistry (WRF-Chem). <https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/> Última visita: mayo de 2021.

- Nopmongkol, U., Koo, B., Tai, E., Jung, J., Piyachaturawat, P., Emery, C., Yarwood, G., Pirovano, G., Mitsakou, C., & Kallos, G. (2012). Modeling Europe with CAMx for the Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII). *Atmospheric Environment*, 53, 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.023>
- Oderbolz, D. C., Aksoyoglu, S., Keller, J., Barmpadimos, I., Steinbrecher, R., Skjøth, C. A., Plaß-Dülmer, C., & Prévôt, A. S. H. (2013). A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: Improved seasonality and land-cover. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 1689-1712. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1689-2013>
- Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (1997). The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor. *Science*, 276(5309), 96-99. <https://doi.org/10.1126/science.276.5309.96>
- Oikonomakis, E., Aksoyoglu, S., Ciarelli, G., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2018). Low modeled ozone production suggests underestimation of precursor emissions (especially NO_x) in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(3), 2175-2198. <https://doi.org/10.5194/acp-18-2175-2018>
- Otte, T. L., & Pleim, J. E. (2010). The Meteorology-Chemistry Interface Processor (MCIP) for the CMAQ modeling system: Updates through MCIPv3.4.1. *Geoscientific Model Development*, 3(1), 243-256. <https://doi.org/10.5194/gmd-3-243-2010>
- Pay, M. T., Piot, M., Jorba, O., Gassó, S., Gonçalves, M., Basart, S., Dabdub, D., Jiménez-Guerrero, P., & Baldasano, J. M. (2010). A full year evaluation of the CALIOPE-EU air quality modeling system over Europe for 2004. *Atmospheric Environment*, 44(27), 3322-3342. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.040>
- Pay, M. T., Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., & Pérez García-Pando, C. (2019). Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(8), 5467-5494. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5467-2019>
- Pielke, R.A., W.R. Cotton, R.L. Walko, C.J. Tremback, W.A. Lyons, D. Grasso, M.E. Nicholls, M.D. Moran, D.A. Wesley, T.L. Lee, J.H. Copeland (1992) A comprehensive meteorological modelling system-RAMS. *Meteor. Atmos. Phys.*, 49, 69-91.
- Prather, M. & Ehhalt, D., Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., Isaksen, I., Katima, J., Kirchhoff, V., Matson, P., Midgley, P., Wang, M. (2001). Chapter 4: Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge, United Kingdom. Cambridge University Press, pp. 241-281. https://www.ess.uci.edu/researchgrp/prather/files/2001IPCC_Chap04-PratherEhhalt.pdf
- Pusede, S. E., Steiner, A. L., & Cohen, R. C. (2015). Temperature and Recent Trends in the Chemistry of Continental Surface Ozone. *Chemical Reviews*, 115(10), 3898-3918. <https://doi.org/10.1021/cr5006815>

- 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., Artífano, B., García dos Santos, S., Anguas, M., Notario, A., Saiz-Lopez, A., M. Harrison, R., Millán, M., & Ahn Ahn, K.-H. (2018). Phenomenology of summer ozone episodes over the Madrid Metropolitan Area, central Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(9), 6511-6533. <https://doi.org/10.5194/acp-18-6511-2018>
- Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orio, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J. J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., & Millán, M. (2016). On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Science of The Total Environment*, 572, 379-389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.193>
- 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., M. Harrison, R., Bertrand, A., Marchand, N., Lyasota, A., Codina, B., Olid, M., Udina, M., Jiménez-Esteve, B., R. Soler, M., Alonso, L., Millán, M., Ahn, K.-H. (2017). Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(4), 2817-2838. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2817-2017>
- Ramboll (2018). User's Guide: Comprehensive Air Quality Model with Extensions. Version 6.5. Novato, California. https://camx-wp.azurewebsites.net/Files/CAMxUsersGuide_v6.50.pdf
- Ramboll (2021). Comprehensive Air Quality Model with Extensions. www.camx.com
- RD. (2011). Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Reynolds, R. W., T. M. Smith, C. Liu, D. B. Chelton, K. S. Casey, and M. G. Schlax, (2007). Daily high-resolution-blended analyses for sea surface temperature. *Journal of Climate*, 20, 5473–5496, [doi:10.1175/JCLI-D-14-00293.1](https://doi.org/10.1175/JCLI-D-14-00293.1)
- Rodríguez, A. (2018). Análisis del impacto de las olas de calor en la salud en la Comunidad Autónoma del País Vasco. Trabajo Fin de Máster.
- Sáez de Cámara, E., Gangoiti, G., Alonso, L., Valdenebro, V., Aksoyoglu, S., & Oikonomakis, E. (2018). Ozone Source Apportionment to Quantify Local-to-Continental Source Contributions to Episodic Events in Northern Iberia. C. Mensink & G. Kallos (Eds.), *Air Pollution Modeling and its Application XXV* (pp. 361-365). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-57645-9_57
- Saitoh, T. M., Nagai, S., Noda, H. M., Muraoka, H., & Nasahara, K. N. (2012). Examination of the extinction coefficient in the Beer–Lambert law for an accurate estimation of the forest canopy leaf area index. *Forest Science and Technology*, 8(2), 67-76. <https://doi.org/10.1080/21580103.2012.673744>
- Screpanti, A., & De Marco, A. (2009). Corrosion on cultural heritage buildings in Italy: A role for ozone? *Environmental Pollution*, 157(5), 1513-1520. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.046>

Seinfeld, J.H., & S.N. Pandis. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, Inc., NY.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., & Knorr, W. (2014). Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17), 9317-9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>

Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., & Powers, J. G. (2008). A Description of the Advanced Research WRF Version 3. 125.

Strader, R., Lurmann, F., & Pandis, S. N. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33(29), 4849-4863. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00310-6)

The Royal Society (2008). Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. Science Policy REPORT 15/08. London, UK. https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2008/7925.pdf

Tilmes, S., Hodzic, A., Emmons, L. K., Mills, M. J., Gettelman, A., Kinnison, D. E., Park, M., Lamarque, J.-F., Vitt, F., Shrivastava, M., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J. L., & Liu, X. (2019). Climate Forcing and Trends of Organic Aerosols in the Community Earth System Model (CESM2). *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 11(12), 4323-4351. <https://doi.org/10.1029/2019MS001827>

Tremback, C.J., W.A. Lyons, W.P. Thorson, R.L. Walko (1993) An emergency response and local weather forecasting software system. In: (18 Eds.), *Proceedings of the 20th ITM ON Air Pollution and its Applications*. Plenum Press, New York, 423-429.

UCI BAI. (2020). MEGAN. Biosphere Atmosphere Interactions Group. University of California, Irvine. <https://sites.google.com/uci.edu/bai/megan> Última visita: mayo de 2021.

Valdenebro, V. (2007). Episodios de ozono troposférico en la región cántabro-pirenaica bajo el anticiclón atlántico europeo: Análisis de los mecanismos y vías de transporte de contaminantes mediante simulaciones de alta resolución. *Universidad del País Vasco*.

Valdenebro, V., Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., García, J., Iza, J., & Millán, M. (2011). Build-up and decay of two ozone episodes through northern Iberia and southern France—An inter-regional transport analysis. *Atmospheric Environment*, 45, 1595-1603. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.031>

Valverde, V., Pay, M. T., & Baldasano, J. M. (2016). Ozone attributed to Madrid and Barcelona on-road transport emissions: Characterization of plume dynamics over the Iberian Peninsula. *Science of The Total Environment*, 543, 670-682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.070>

- Wesely, M. L. (1989). Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* (1967), 23(6), 1293-1304. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90153-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90153-4)
- WHO. (2006). Air Quality Guidelines. Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen, Dioxide and Sulphur Dioxide. https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/ Última visita: mayo de 2021.
- WHO. (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution –REVIHAAP Project. <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report> Última visita: mayo de 2021.
- WHO. (2015). WHO Expert Consultation: Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines (AQGs). Meeting report. Bonn, Germany. https://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0013/301720/Evidence-future-update-AQGs-mtg-report-Bonn-sept-oct-15.pdf Última visita: mayo de 2021.
- WHO. (2020). WHO | Ambient air pollution: Health impacts. WHO; World Health Organization. <http://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/> Última visita: mayo de 2021.
- Yang, W., Bin Tan, Dong Huang, Rautiainen, M., Shabanov, N. V., Wang, Y., Privette, J. L., Huemmrich, K. F., Fensholt, R., Sandholt, I., Weiss, M., Ahl, D. E., Gower, S. T., Nemani, R. R., Knyazikhin, Y., & Myneni, R. B. (2006). MODIS leaf area index products: From validation to algorithm improvement. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44(7), 1885-1898. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.871215>
- Yarwood, G., Heo, G., Austin, U., Whitten, G., & Estes, P. M. (2010). Version 6 of the Carbon Bond Mechanism. 29.
- Yuan, H., Dai, Y., Xiao, Z., Ji, D., & Shangguan, W. (2011). Reprocessing the MODIS Leaf Area Index products for land surface and climate modelling. *Remote Sensing of Environment*, 115(5), 1171-1187. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.01.001>
- Zhang, L., Brook, J. R., & Vet, R. (2003). A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 3, 2067-2082.
- Zhang, Leiming, Gong, S., Padro, J., & Barrie, L. (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35(3), 549-560. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00326-5)
- Zannetti, P. (1990). Air Pollution Modeling. Theories, Computational Methods and Available Software. AeroVironment Inc. Springer Science+Business Media, LLC.
- Zuazo, J.I. (2019). Desarrollo de un inventario de emisiones atmosféricas sobre plataforma SIG, aplicación en la Comunidad Autónoma de Euskadi. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea.

ANEXOS

ANEXO I: HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS

En este anexo se describen brevemente las herramientas informáticas compiladas y utilizadas para el pre y post procesado de los datos experimentales que resultan necesarios para inicializar la simulación fotoquímica y la simulación de emisiones biogénicas, empleando CAMx y MEGAN respectivamente.

Herramientas para CAMx

WRFCAMX: Genera los archivos meteorológicos de entrada para CAMx v6+ de la salida de WRF-ARW v3. Este programa permite el cambio de proyección entre la salida de WRF y el archivo de entrada de CAMx.

MOZART2CAMX: Genera las condiciones iniciales y de contorno de CAMx. Procesa los resultados de la simulación global de CAM-Chem y los adapta al formato de entrada de CAMx. El modelo global parte de una resolución espacial horizontal de $0,9^\circ \times 1,25^\circ$, una resolución vertical de 56 niveles y una resolución temporal cada 6 h. (Buchholz et al., 2019).

PseudoNetCDF: transforma los archivos binarios de CAMx en formato netCDF con lo que la visualización de estos archivos se puede realizar más fácilmente. Este programa se ha instalado a través del interfaz de Python. Este procesador no se ha empleado en cambios de formato que luego vayan a ser empleados por otros modelos debido a su bajo soporte dentro de la comunidad científica, no obstante, sí que se ha empleado para una rápida visualización de los resultados de los pre-procesadores de CAMx y los resultados de la simulación de CAMx.

Herramientas para MEGAN

I/O-API: Se trata de una interfaz de programación y no de un formato de datos. Con estas librerías se pueden consultar directamente datos de archivos auto-descriptivos (“self-describing”). Estas librerías resultan imprescindibles para trabajar con formatos relativos a CMAQ y de manera adicional a CAMx y MEGAN.

Meteorology-Chemistry Interface Processor (MCIP): Este pre-procesador trata la salida de WRF y las transforma en archivos de entrada para modelos como MEGAN y CMAQ. Los datos de entrada meteorológicos deben de ser introducidos en las siguientes proyecciones: Lambert conformal, Polar Stereographic y Mercator. No se pueden emplear mallas en latitud-longitud ya que por limitaciones técnicas no los admite. Se ha compilado la versión 4.3 de este procesador con el compilador Intel y librerías netCDF e I/O-API.

PREP4CMAQ: Es un pre-procesador que transforma los archivos de partida de MEGAN en archivos de texto “csv”. Reacondiciona la resolución espacial de los datos de partida a la resolución de la modelización meteorológica. Este programa no se ha compilado, se ha empleado su ejecutable precompilado.

Cimate Data Operators (CDO): Herramientas de análisis, cálculo y transformación de archivos netCDF-3 y netCDF-4 (<https://code.mpimet.mpg.de/projects/cdo>). Se ha empleado este procesador para tratar los rásters obtenidos a través de QGIS y transformarlos nuevamente a netCDF tras realizar cálculos. Este programa se ha compilado con el compilador Intel en y se han hecho uso de las librerías utilizadas para la compilación de WRF.

NetCDF Operators (NCO): (<http://nco.sourceforge.net/>) Similar en aplicación al anterior, consiste en una recopilación de una docena de programas que permite manipular archivos netCDF. Se ha empleado este procesador para realizar cálculos con los archivos netCDF creados para MEGAN. Este programa ha sido compilado a través del Interfaz de Python.

ANEXO II: ÍNDICES ESTADÍSTICOS

Los resultados de las simulaciones de modelos meteorológicos y modelos fotoquímicos constan de gran incertidumbre. Esta incertidumbre se debe tanto a la incertidumbre de los datos de entrada como a la formulación de los modelos. Debido a estas incertidumbres los resultados del modelo no son “perfectos”, sin embargo, los resultados de los modelos meteorológicos y de calidad del aire pueden evaluarse apropiadamente para proceder a una interpretación y explotación adecuada de sus resultados, así como que las conclusiones derivadas puedan aplicarse con un alto nivel de confianza. Los resultados y conclusiones de los modelos meteorológicos o de calidad del aire se emplean en la toma de decisiones que conllevan consecuencias económicas o sobre la salud, por lo tanto, toda información referida a su incertidumbre debe de ser estimada, interpretada y reflejada correctamente.

Por lo general, la incertidumbre asociada a los modelos se determina por la comparación entre datos experimentales (datos observados) y los resultados de sus simulaciones o predicciones. Para establecer dicha comparación es necesario el uso de indicadores con los que contrastar y valorar el desempeño del modelo en su objeto de reproducir los procesos que ocurren en la realidad. Para proceder a la evaluación de las simulaciones de los modelos resulta necesaria la recopilación de datos observados, así como la evaluación de la calidad de los mismos. El conjunto de datos observados requiere una evaluación de calidad que asegure la ausencia de datos anómalos, por ejemplo, debidos a un mal funcionamiento del sensor, y un conocimiento del entorno y circunstancias en las que se produce la medición, ya que los datos pueden estar muy estrechamente condicionados por fuentes puntuales de emisión o decisiones inadecuadas como, por ejemplo, sensores mal ubicados.

La evaluación de las simulaciones de los modelos numéricos y sus incertidumbres se determinan a través del análisis estadístico. Este análisis permite evaluar el grado de fiabilidad del modelo respecto a las observaciones. Existen varias metodologías válidas para evaluar los modelos numéricos. Diversos estudios han desarrollado distintas metodologías y no existe en la actualidad una metodología estandarizada para tal fin (Borrego et al., 2008). En los últimos años, en la literatura científica ha prevalecido el uso de una serie de indicadores estadísticos (Bessagnet et al., 2016; Oikonomakis et al., 2018). Estos indicadores fueron publicados en Emery et al., 2001, para la evaluación estadística de modelos meteorológicos, y en las

publicaciones la (EPA, 2007) y (Boylan & Russell, 2006), para la evaluación estadística de los modelos fotoquímicos. En este trabajo se ha optado por emplear un conjunto de métricas habitualmente empleadas por los estudios mencionados que son descritas en en la Tabla A-1. Este hecho permite comparar las métricas aquí empleadas con trabajos de otros autores. Cada una de estas métricas asume la existencia de un número N de pares de concentraciones simuladas (Model) y observadas (Obs).

Tabla A-1. Selección de métricas estadísticas para la evaluación de la modelización meteorológica y fotoquímica.

Nombre de la métrica	Nombre de la métrica en inglés y abreviatura	Ecuación
Desviación media	Mean Bias (MB)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Model_i - Obs_i)$
Error Medio	Mean Error (ME)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Model_i - Obs_i $
Desviación media normalizada	Normalized Mean Bias (NMB)	$\frac{\sum_{i=1}^N (Model_i - Obs_i)}{\sum_{i=1}^N Obs_i}$
Error cuadrático Medio	Root Mean Square Error (RMSE)	$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Model_i - Obs_i)^2}$
-	Index of Agreement (IOA)	$1 - \frac{N \cdot RMSE^2}{\sum_{i=1}^N (Model_i - \overline{Obs} + Obs_i - \overline{Obs})^2}$
Coefficiente de correlación de Pearson	Pearson correlation coefficient (r)	$\frac{\sum_{i=1}^N (Model_i - \overline{Model}) \cdot (Obs_i - \overline{Obs})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (Model_i - \overline{Model})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N (Obs_i - \overline{Obs})^2}}$

Los resultados estadísticos para las simulaciones meteorológicas se han comparado con los criterios recomendados por la Emery en aplicaciones de modelización fotoquímica (Tabla A-2). Para el caso de las concentraciones de ozono simuladas a través del modelo fotoquímico, se evalúan el resto de los indicadores

recogidos en la Tabla A-1 y se han comparado con los que se han mostrado habitualmente en modelizaciones previas realizadas durante la época estival en Europa.

Tabla A-2. Tabla de criterios estadísticos para la evaluación de modelizaciones meteorológicas aplicadas a la modelización fotoquímica recomendados por Emery (2001).

<i>Variable</i>	<i>Métrica</i>	<i>Criterio</i>
Temperatura	MB	$\leq \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
	MGE	$\leq 2^{\circ}\text{C}$
	IOA	≥ 0.8
Velocidad del Viento	MB	$\leq \pm 0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
	MGE	$\leq 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
	IOA	$\geq 0,6$
Dirección del Viento	MB	$\leq \pm 10^{\circ}$

ANEXO III: EMISIONES

En este anexo se muestran los mapas detallados de las emisiones biogénicas y antropogénicas calculadas para la modelización fotoquímica.

Emisiones Biogénicas

Episodio de julio de 2016

d01

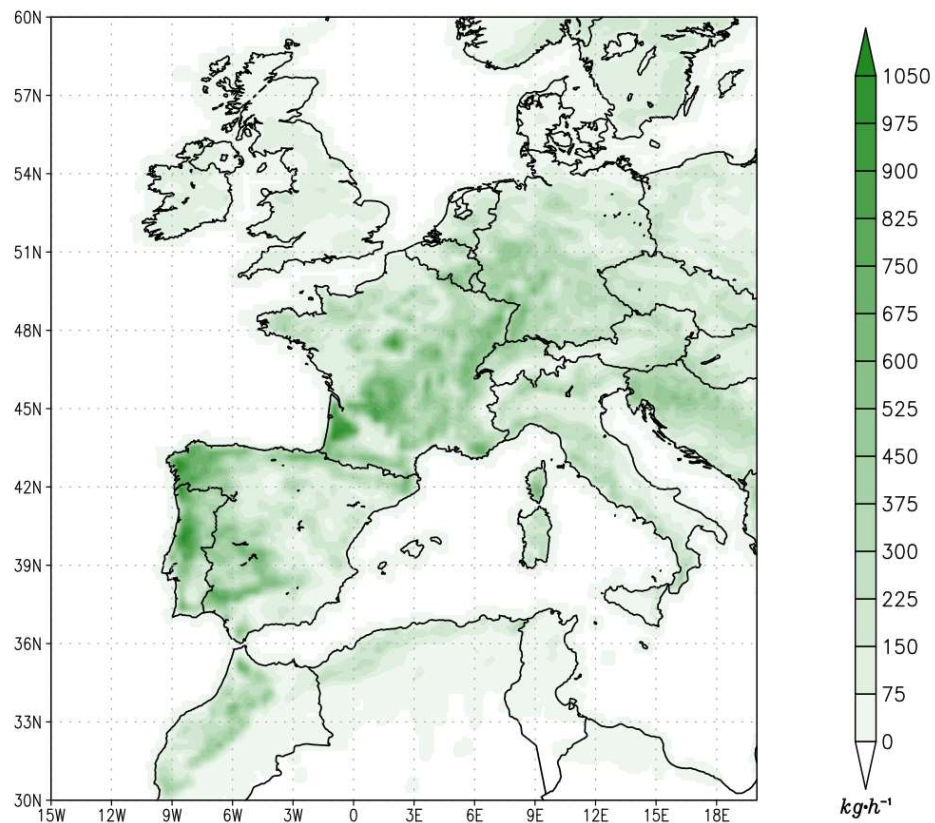


Figura A-1. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.

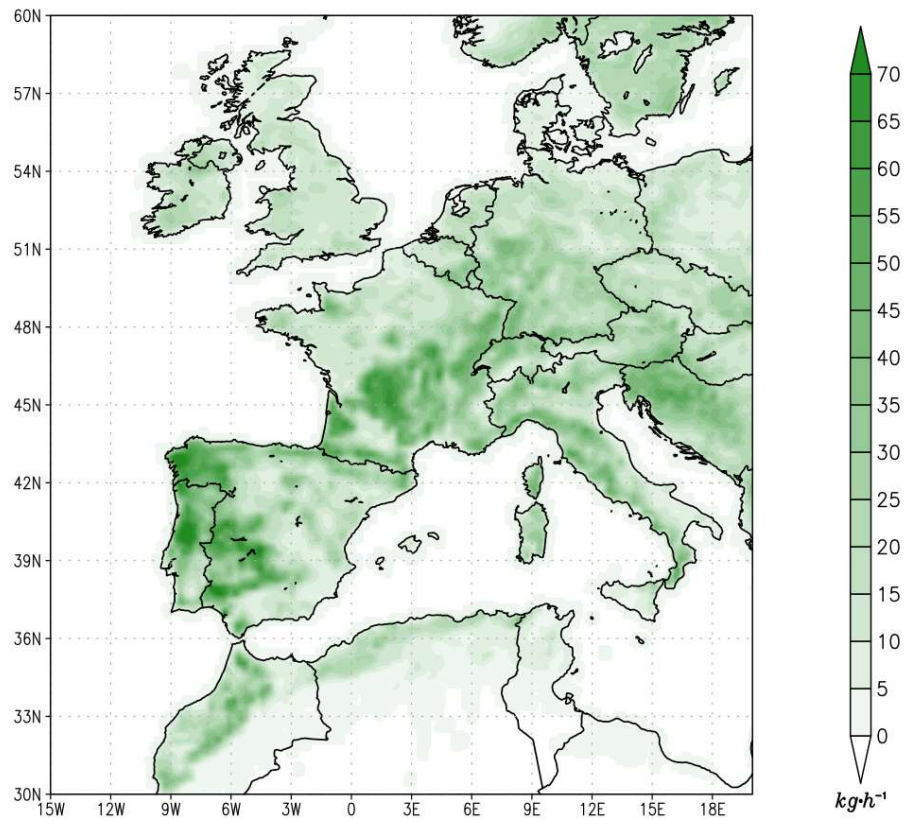


Figura A-2. Emisión promedio horaria de MT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.

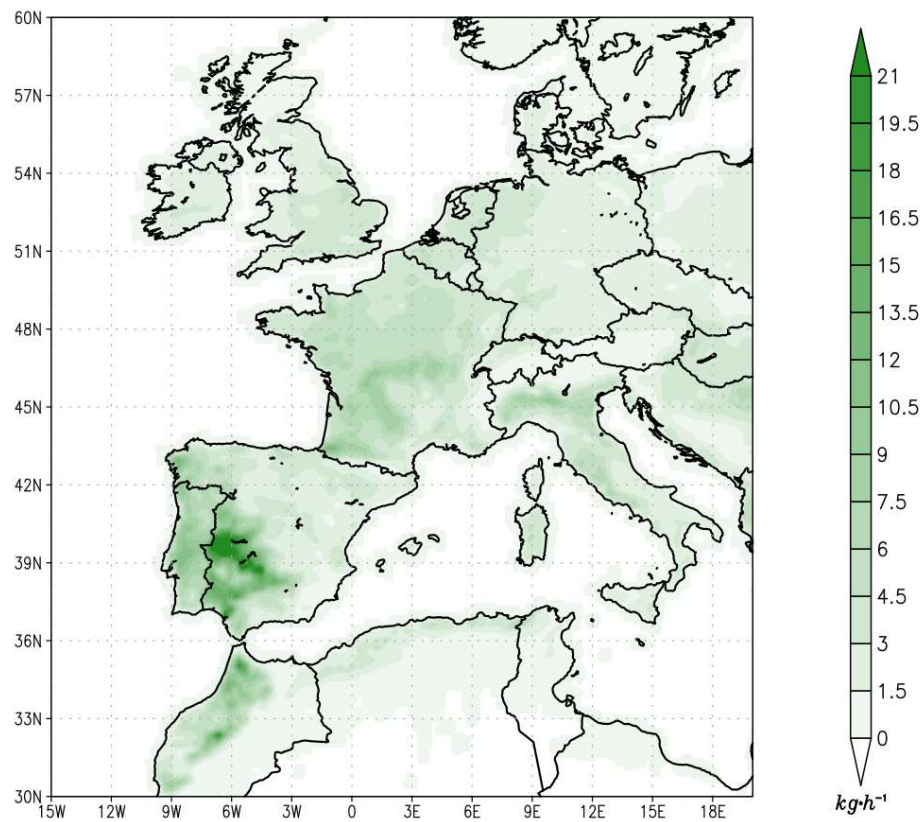


Figura A-3. Emisión promedio horaria de SQT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.

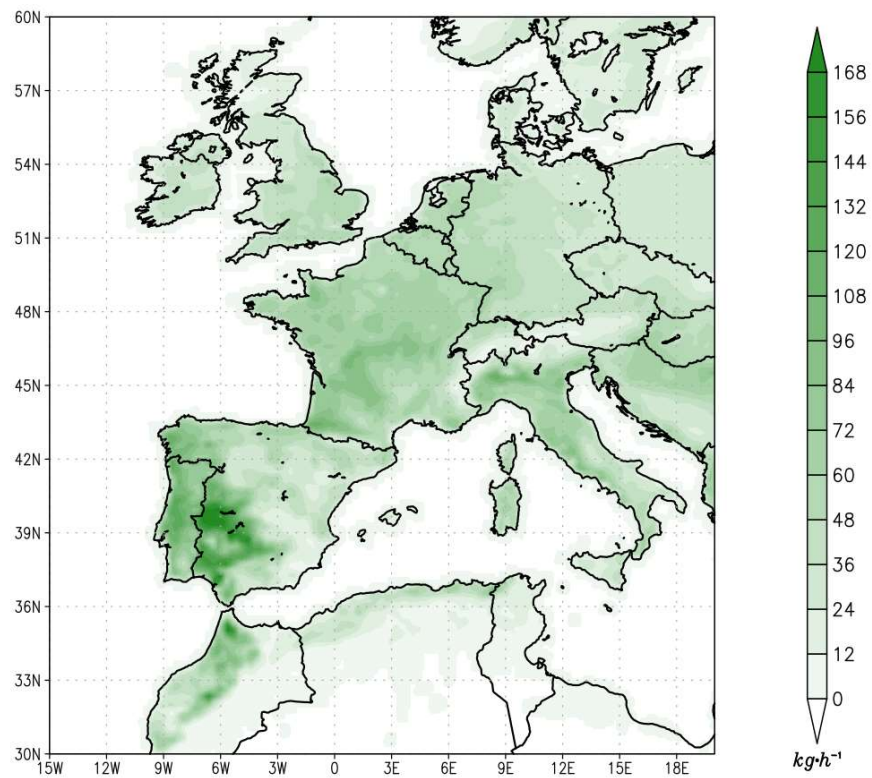


Figura A-4. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d01.

Episodio de agosto de 2018

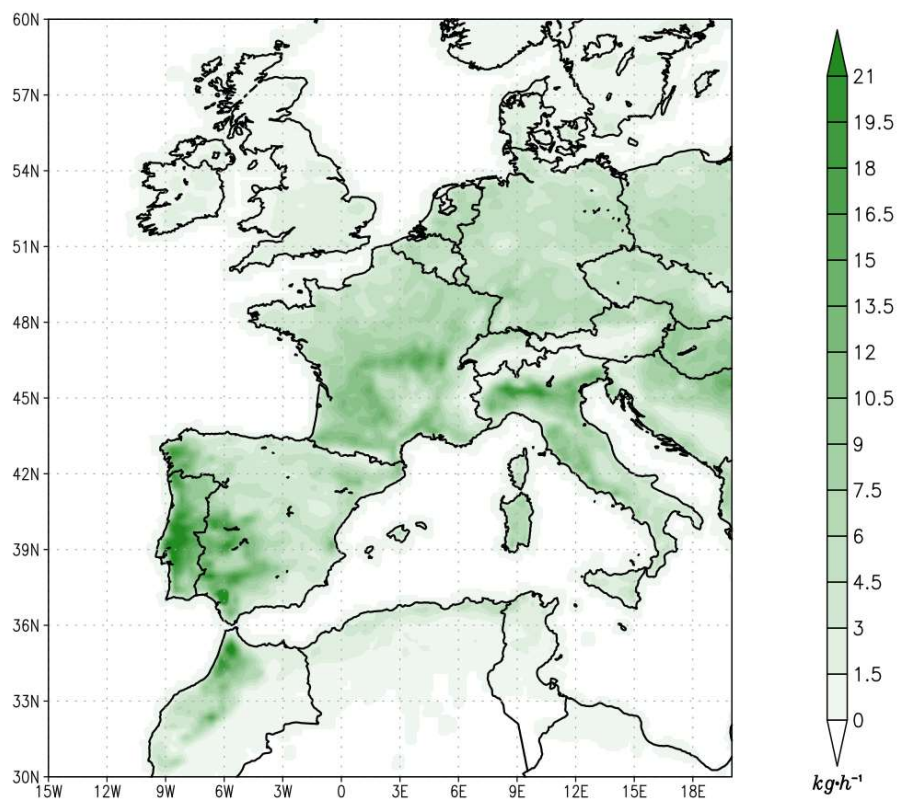


Figura A-5. Emisión promedio horaria de SQT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.

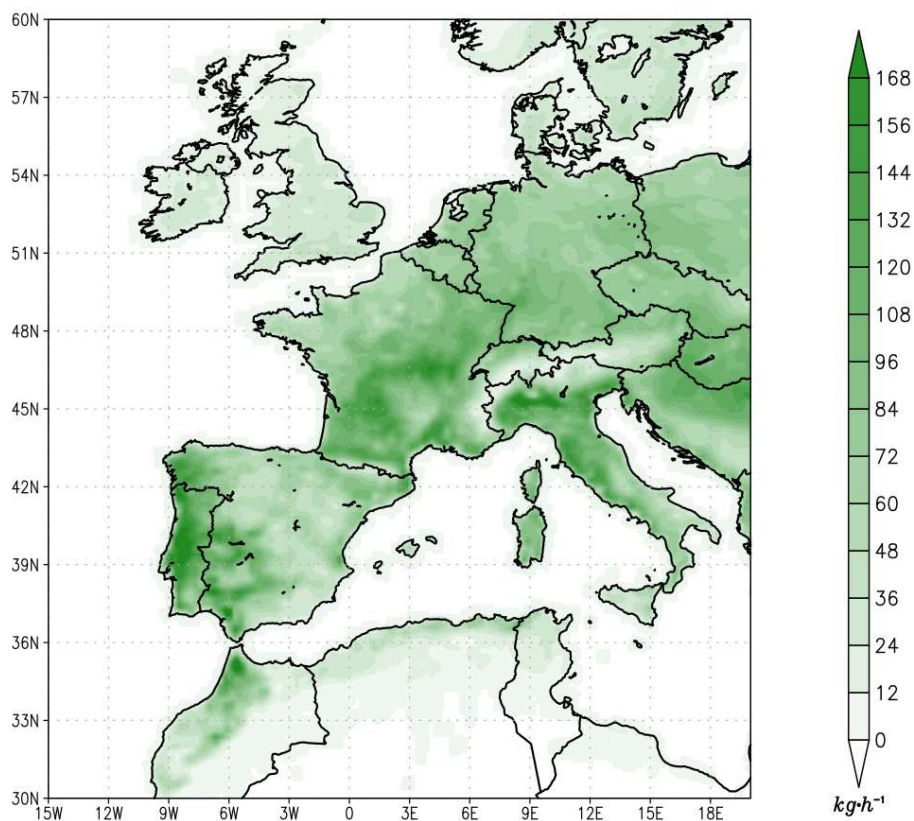


Figura A-6. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d01.

Episodio de julio de 2016

d02

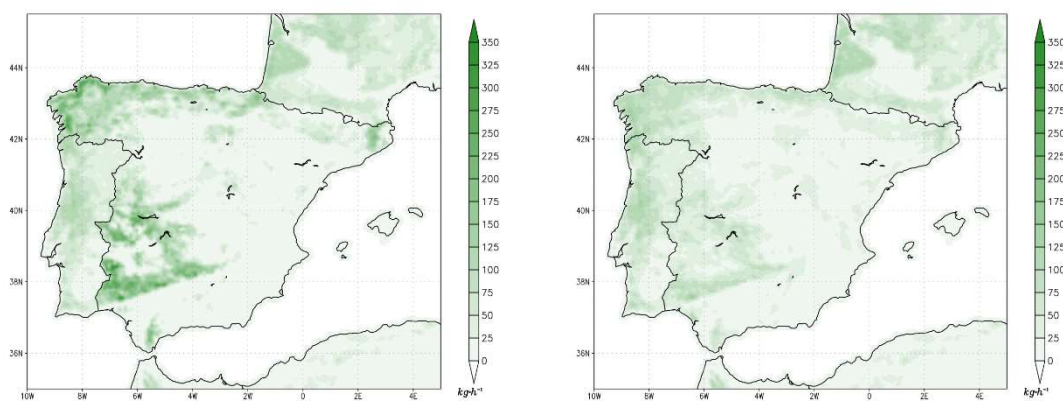


Figura A-7. Emisión promedio horaria de ISOP para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

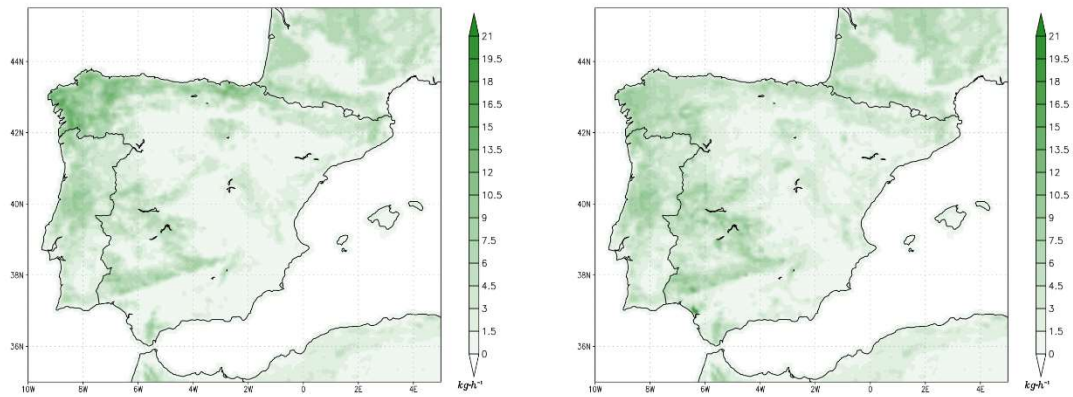


Figura A-8. Emisión promedio horaria de MT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

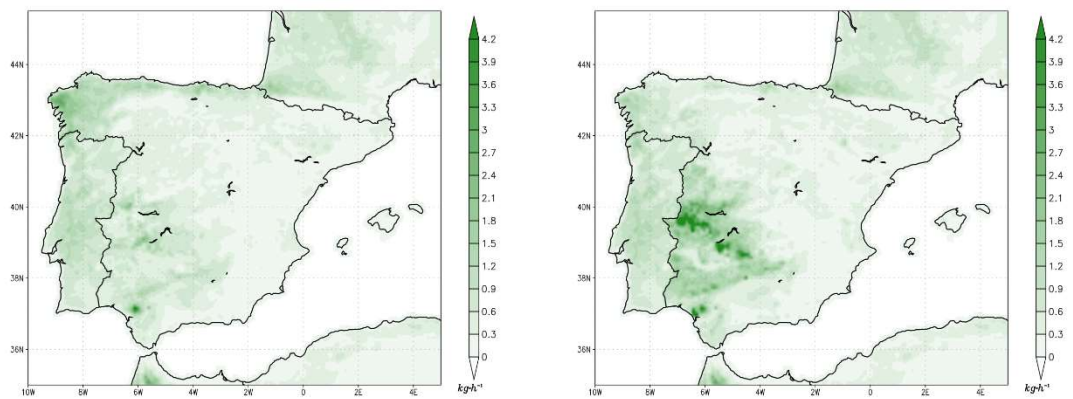


Figura A-9. Emisión promedio horaria de SQT para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

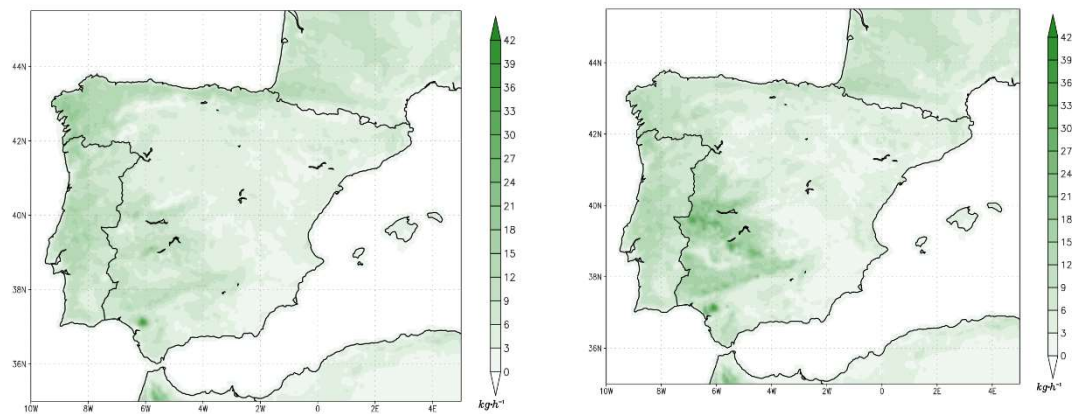


Figura A-10. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 14-20 de julio de 2016 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

Episodio de agosto de 2018

d02

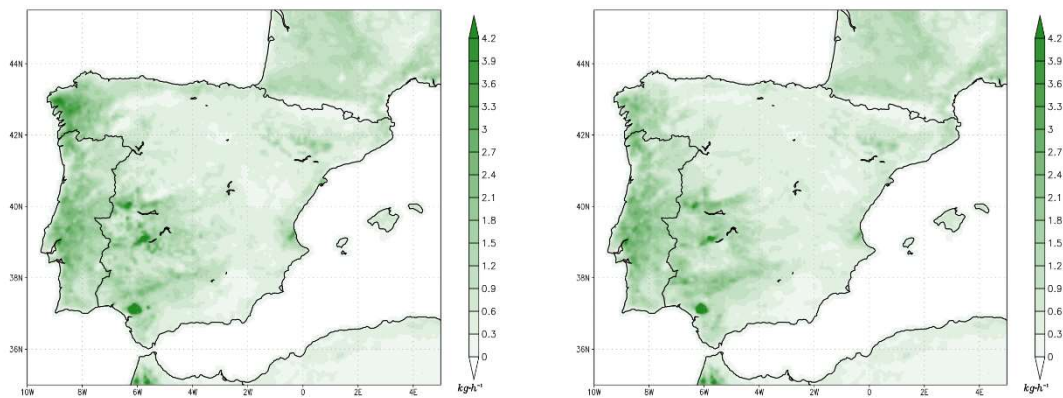


Figura A-11. Emisión promedio horaria de SQT para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

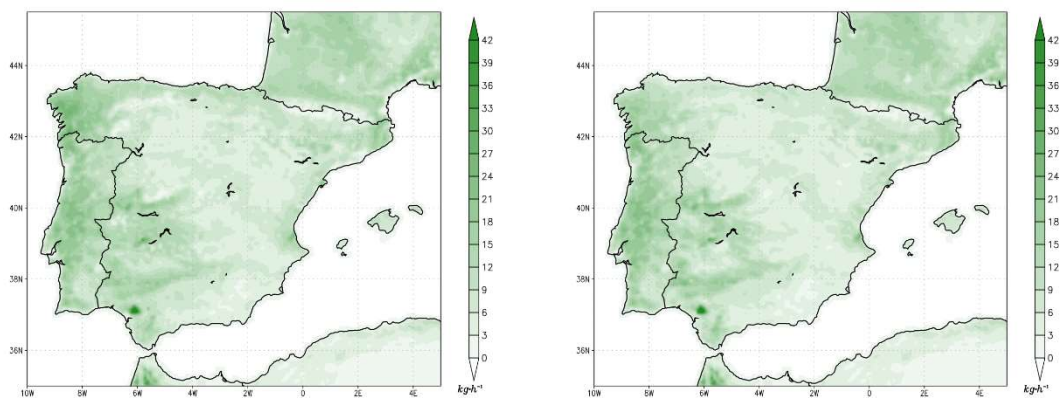


Figura A-12. Emisión promedio horaria de COV Oxigenados para los días 1-7 de agosto de 2018 en la malla d02. Versión mejorada (izquierda) y versión por defecto (derecha).

Se presentan a continuación la representación gráfica de las emisiones antropogénicas para distintas mallas.

d02

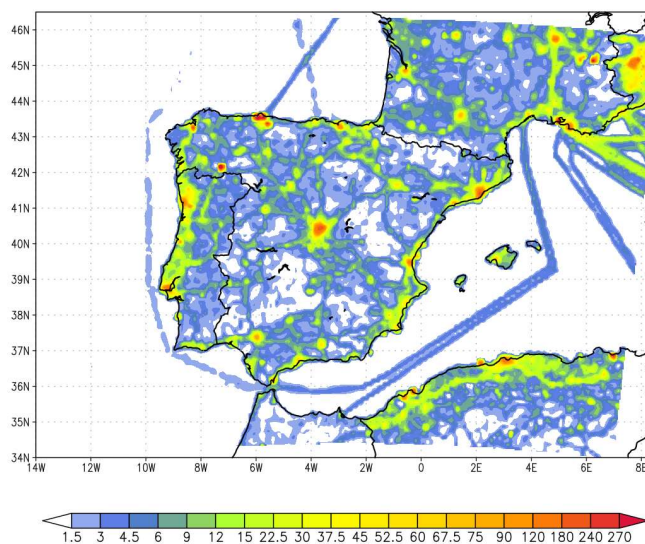


Figura A-13. Emisiones horarias ($10^2 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d02.

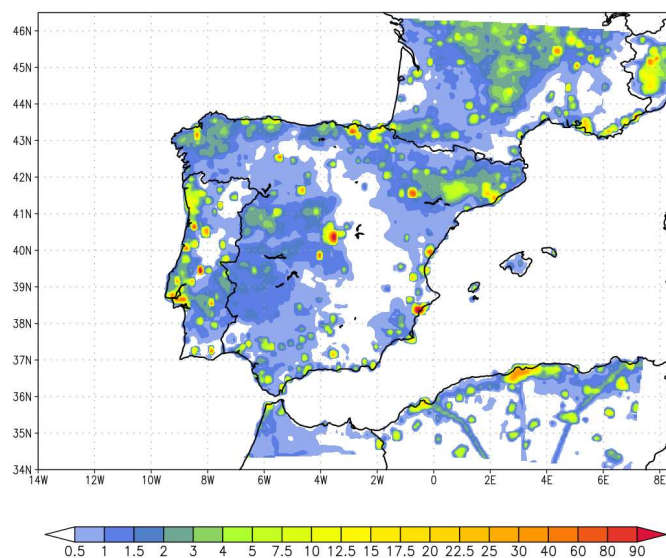


Figura A-14. Emisiones horarias ($10^3 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CH₄ para un día laborable para el dominio d02.

d04

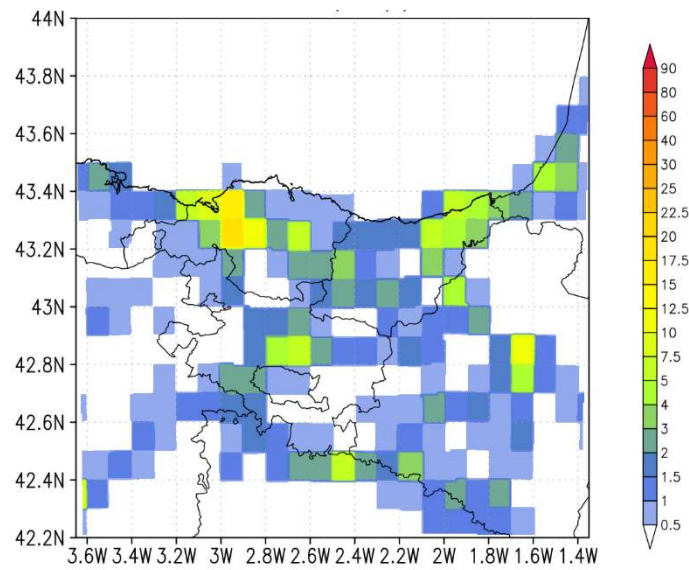


Figura A-15. Emisiones horarias ($10 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.

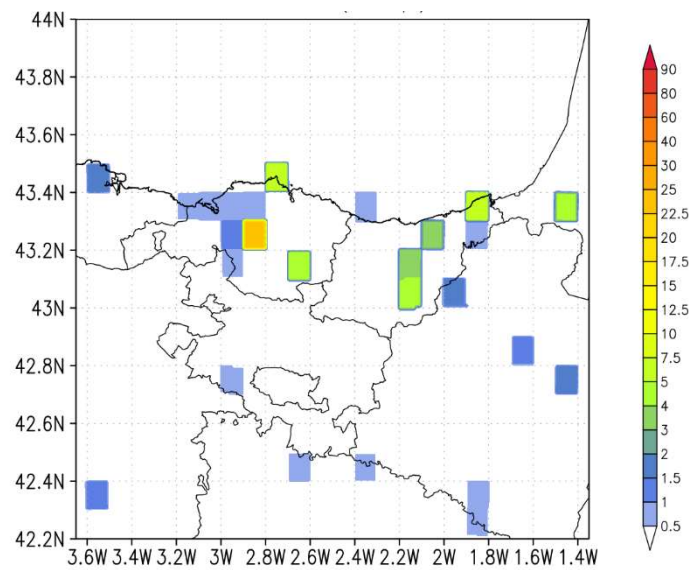


Figura A-16. Emisiones horarias ($10^2 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CH₄ para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.

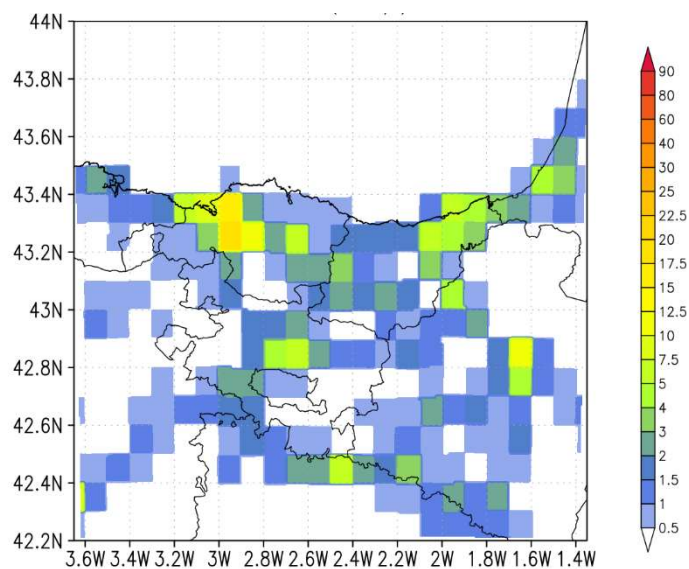


Figura A-17. Emisiones horarias ($10 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CO para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.

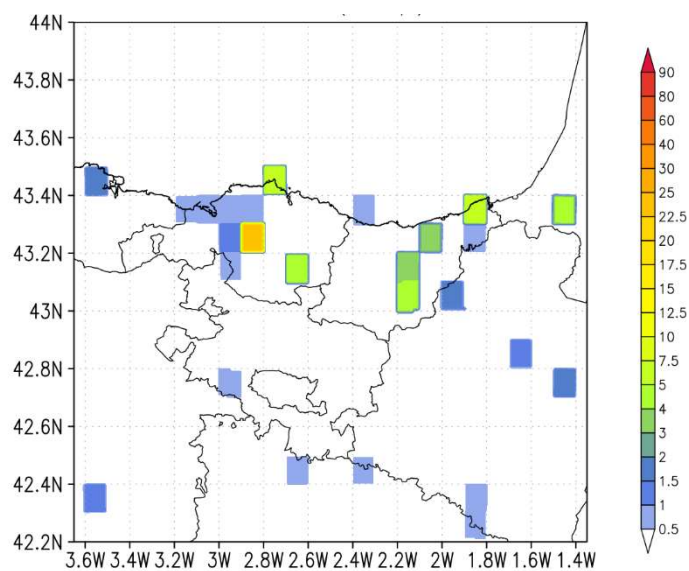


Figura A-18. Emisiones horarias ($10^2 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) a las 16:00 UTC de CH₄ para un día laborable para el dominio d04 a partir de EDGAR.

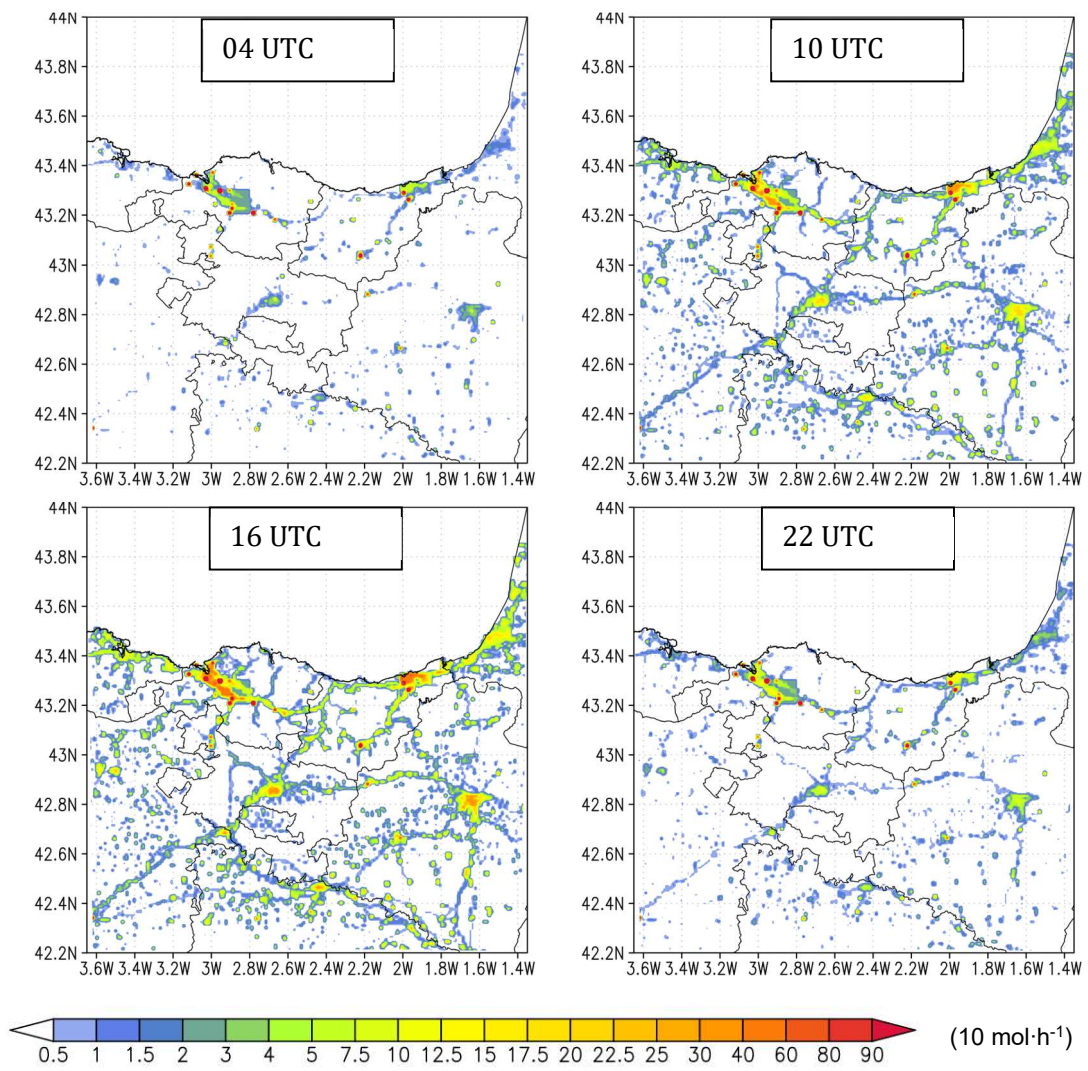


Figura A-19. Emisiones antropogénicas horarias totales de CO para el dominio d04 a partir de los inventarios de la CAV y EDGAR.

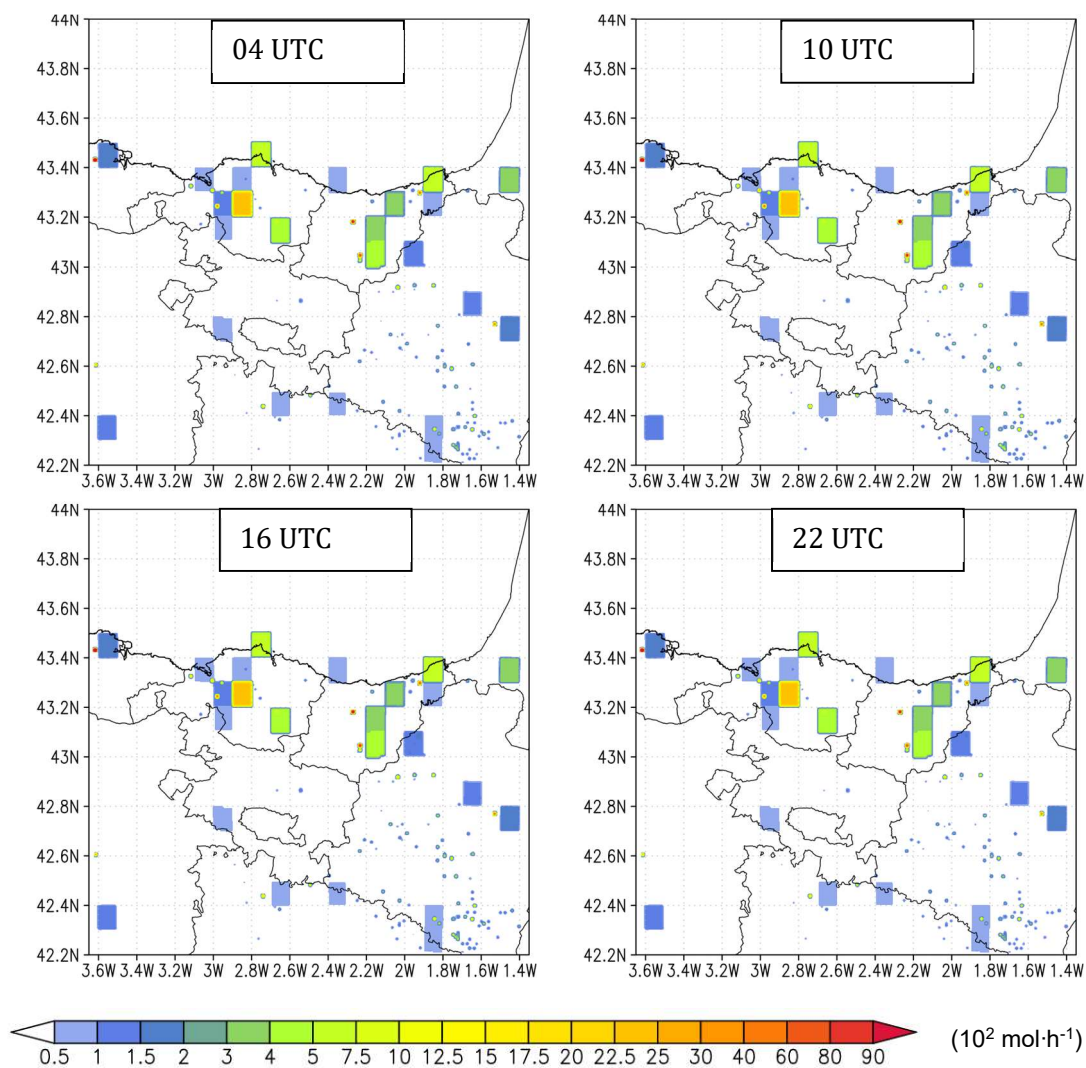


Figura A-20. Emisiones antropogénicas horarias totales de CH_4 para el dominio d04 a partir de los inventarios de la CAV y EDGAR.

ANEXO IV: RESULTADOS DE LOS ÍNDICES ESTADÍSTICOS

En este anexo se pormenorizan los resultados derivados de los cálculos de los índices estadísticos para los pares observado-simulado para los dos episodios de contaminación por ozono analizados.

Evaluación estadística de la modelización meteorológica de la CAV para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

En la Tabla A-5 y en la Tabla A-6 se muestran los cálculos de los índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para el episodio de julio de 2016. Se han seleccionado aquellas estaciones que presentan una disponibilidad de datos mayor al 99%.

Tabla A-5. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para las temperaturas horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

	MB (°C)	ME (°C)	IOA
agur	0,1	3,2	0,93
algo	1,2	2,5	0,92
arra	-0,6	2,1	0,95
avto	-0,2	2,3	0,93
azpe	0,3	2,6	0,94
Deusto*	1,2	2,3	0,93
dura	0,1	2,3	0,96
elci	-1,1	1,6	0,98
jaiz	0,0	2,5	0,93
kast	0,2	2,4	0,94
mund	0,5	2,0	0,93
musk	-0,3	2,0	0,94
Oiz*	-0,2	1,4	0,97
pago	-0,7	1,8	0,96
puio	-1,1	2,3	0,94
sera	0,9	2,9	0,91
sjul	0,2	2,2	0,93
vald	-1,4	2,4	0,95
zuma	-1,8	2,8	0,93

Tabla A-6. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para la velocidad y dirección del viento horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

	Velocidad del viento			Dirección del viento	
	MB ($m \cdot s^{-1}$)	ME ($m \cdot s^{-1}$)	IOA	MB (°)	ME (°)
agur	1,6	2,0	0,45	-0,6	63
algo	1,3	1,4	0,63	-12,9	36
arra	1,7	1,8	0,42	-11,8	62
avto	1,3	1,6	0,67	-12,3	37
azpe	1,4	1,6	0,65	7,4	64
Deusto*	-0,6	1,2	0,73	8,0	45
dura	1,0	1,3	0,52	-3,9	44
elci	-0,5	1,3	0,83	3,9	31
jaiz	-1,5	2,5	0,41	0,8	31
kast	1,6	1,8	0,42	21,5	51
mund	1,3	1,5	0,67	6,6	38
musk	2,1	2,2	0,51	0,5	52
Oiz*	-2,7	3,3	0,63	1,4	35
pago	1,6	1,7	0,47	-29,2	55
puio	2,2	2,2	0,40	1,4	43
sera	-0,7	1,8	0,50	-15,2	47
sjul	1,8	2,1	0,71	4,7	51
vald	1,5	1,6	0,50	-20,9	66
zuma	1,1	1,5	0,46	-14,8	49

Evaluación estadística para el ozono simulado con emisiones antropogénicas en la CAV para el episodio del 14 al 20 de julio de 2016.

En la Tabla A-7 se muestran los cálculos de los índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo fotoquímico empleando las emisiones antropogénicas no mejoradas (solamente EDGAR) para el episodio de julio de 2016.

Tabla A-7. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 14 al 20 de julio de 2016. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
algo	-16	23	-23%	30	0,71	0,80	96%
avto	14	23	24%	29	0,76	0,69	96%
jaiz	-20	23	-21%	28	0,64	0,65	98%
mund	-9	17	-10%	21	0,86	0,80	98%
musk	-20	25	-27%	33	0,62	0,69	95%
pago	-13	17	-14%	20	0,78	0,73	95%
puio	4	21	7%	24	0,75	0,74	96%
sera	-22	25	-25%	33	0,33	0,56	98%
sjul	-23	26	-31%	35	0,57	0,64	96%
alon	0	19	-1%	23	0,67	0,80	95%
arra	-7	19	-9%	23	0,54	0,71	95%
euro	0	21	0%	25	0,76	0,79	96%
kast	-3	19	-5%	23	0,67	0,79	95%
madi	13	23	25%	28	0,72	0,78	98%
azpe	17	29	28%	35	0,68	0,61	97%
dura	24	28	46%	34	0,77	0,68	100%
larr	5	20	9%	24	0,83	0,84	95%
llod	21	25	38%	31	0,72	0,65	95%
mont	18	26	34%	32	0,74	0,74	93%
urki	-21	24	-21%	28	0,74	0,65	96%
zall	13	28	19%	34	0,71	0,66	94%
zela	13	23	24%	28	0,75	0,78	96%
zuma	3	20	4%	23	0,81	0,69	95%
agur	-11	26	-13%	29	0,80	0,62	98%
ffar	-5	16	-7%	20	0,76	0,79	96%
vald	-19	21	-19%	27	0,69	0,62	95%
elci	-16	21	-19%	24	0,90	0,69	95%

Evaluación estadística de la modelización meteorológica de la CAV para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

En la Tabla A-8 y en la Tabla A-9 se muestran los cálculos de los índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para el episodio de agosto de 2018. Se han seleccionado aquellas estaciones que presentan una disponibilidad de datos mayor al 98%.

Tabla A-8. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para las temperaturas horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

	MB (°C)	ME (°C)	IOA
agur	1,2	2,4	0,93
algo	1,5	1,9	0,90
arra	1,6	1,8	0,92
avto	0,7	1,6	0,96
azpe	-0,1	1,7	0,96
Deusto*	2,5	2,7	0,85
dura	0,0	1,5	0,96
elci	1,0	2,4	0,82
jaiz	1,1	1,9	0,92
kast	2,1	2,6	0,90
mund	0,5	1,4	0,90
musk	1,3	1,8	0,91
Oiz*	0,4	1,9	0,91
pago	0,2	1,2	0,94
puio	0,3	1,1	0,95
sera	1,2	2,6	0,81
sjul	-1,2	1,6	0,90
vald	-0,3	2,2	0,93
zuma	-1,0	3,0	0,78

Tabla A-9. Índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo meteorológico para la velocidad y dirección del viento horarias registradas en las estaciones de calidad del aire de la Red de Calidad del Aire del País Vasco y de Euskalmet (marcadas con *) durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

	Velocidad del viento			Dirección del viento	
	MB ($m \cdot s^{-1}$)	ME ($m \cdot s^{-1}$)	IOA	MB (°)	ME (°)
agur	0,7	1,1	0,81	17,4	70
algo	1,1	1,2	0,81	-4,9	47
arra	0,9	1,1	0,67	-0,2	51
avto	0,9	1,1	0,67	1,1	56
azpe	0,4	1,2	0,76	3,9	53
Deusto*	-0,5	1,1	0,81	9,2	44
dura	1,1	1,2	0,67	-4,0	49
elci	-0,9	1,9	0,71	10,2	41
jaiz	1,6	1,7	0,36	-22,5	52
kast	0,6	0,9	0,75	-23,1	73
mund	1,3	1,5	0,49	13,4	38
musk	1,1	1,3	0,51	2,9	52
Oiz*	-2,3	2,6	0,56	9,9	32
pago	1,0	1,1	0,44	-22,8	47
puio	1,7	1,7	0,28	-6,5	33
sera	-1,0	1,7	0,76	-13,2	49
sjul	1,5	1,7	0,56	5,0	44
vald	1,9	1,9	0,42	-10,5	69
zuma	0,4	1,2	0,38	-12,2	52

Evaluación estadística para el ozono simulado con emisiones antropogénicas en la CAV para el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018.

En la Tabla A-10 se muestran los cálculos de los índices estadísticos para la evaluación del desempeño del modelo fotoquímico empleando las emisiones antropogénicas no mejoradas (solamente EDGAR) para el episodio de agosto de 2018.

Tabla A-10. Desempeño del modelo para las concentraciones medias horarias de ozono registradas en las estaciones de calidad del aire del País Vasco durante el episodio del 1 al 7 de agosto de 2018. MB, ME y RMSE expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Código	MB	ME	NMB	RMSE	r	IOA	% datos
algo	20	4%	34%	26	0.76	0.85	92%
jaiz	15	-7%	16%	20	0.62	0.75	96%
mund	17	15%	22%	21	0.76	0.78	98%
musk	26	-18%	41%	32	0.68	0.79	96%
pago	13	1%	14%	15	0.81	0.87	95%
puio	24	37%	41%	31	0.67	0.67	96%
sera	27	-12%	34%	35	0.36	0.61	96%
sjul	25	-21%	38%	31	0.70	0.78	100%
zubi	30	43%	53%	39	0.60	0.65	99%
arra	22	-5%	30%	27	0.64	0.77	93%
euro	37	88%	90%	42	0.77	0.67	96%
kast	27	47%	56%	32	0.76	0.77	93%
madi	27	36%	53%	33	0.74	0.81	93%
ando	37	70%	73%	44	0.68	0.64	99%
dura	42	95%	95%	46	0.77	0.63	100%
larr	30	49%	59%	35	0.80	0.78	89%
llod	45	91%	91%	50	0.76	0.64	94%
mont	31	66%	69%	37	0.77	0.75	96%
urki	19	-9%	17%	23	0.81	0.82	93%
zall	29	34%	42%	39	0.60	0.70	95%
zela	28	52%	56%	34	0.79	0.78	95%
zuma	49	105%	105%	55	0.33	0.44	95%
agur	26	19%	35%	32	0.67	0.67	95%
ffar	21	20%	29%	26	0.75	0.78	96%
vald	19	5%	20%	24	0.71	0.80	95%
elci	15	2%	17%	18	0.80	0.83	95%

