

# *Episodios de ozono en España*

X. Querol<sup>1</sup>, A. Alastuey<sup>1</sup>, C. Carnerero<sup>1</sup>, N. Pérez<sup>1</sup>, J. Massagué<sup>1</sup>, G. Gangoiti<sup>2</sup>, L. Alonso<sup>2</sup>, E. Mantilla<sup>3</sup>, J.J. Diéguez<sup>3</sup>, M. Escudero<sup>4</sup>, M. Hervás<sup>5</sup>, A. Campos<sup>5</sup>, I. Olivares<sup>5</sup>, M.B. Larka<sup>5</sup>, J.R. Moreta<sup>6</sup>, M. Millán<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Barcelona

<sup>2</sup>E.T.S. Ingeniería de Bilbao, Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad País Vasco UPV/EHU, Bilbao

<sup>3</sup>Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, CEAM, Unidad Asociada al CSIC, Valencia

<sup>4</sup>Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza, Academia General Militar, Zaragoza

<sup>5</sup>D.G. Calidad y Evaluación Ambiental, Ministerio para la Transición Ecológica, Madrid

<sup>6</sup>Agencia Estatal de Meteorología, AEMET, Madrid



*Bases científico técnicas para la mejora de la calidad del aire en España  
Valencia, 11-13 de junio 2019*



GOBIERNO  
DE ESPAÑA  
MINISTERIO  
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA



# Contenido

- Conceptos básicos del O<sub>3</sub>
- Niveles de O<sub>3</sub> en España y tendencias temporales
- Origen de episodios de O<sub>3</sub> en España **house.**



Gobierno  
de España



Ministerio  
para la Transición Ecológica



Gobierno  
de España  
MINISTERIO  
DE CIENCIA, INNOVACIÓN  
Y UNIVERSIDADES



iMADRID!  
ÁREA DE GOBIERNO  
DE MEDIO AMBIENTE  
Y MOVILIDAD

high ozone, ultrafine particles and  
secondary organic aerosols  
CGI2016-78594-R

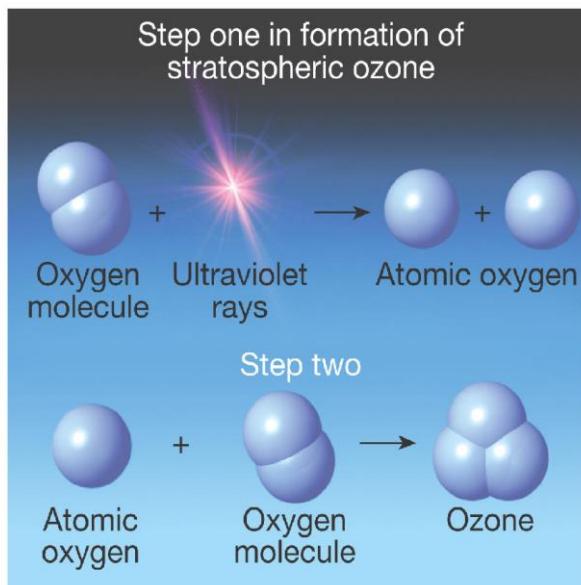


Generalitat de Catalunya  
Departament de Territori  
i Sostenibilitat

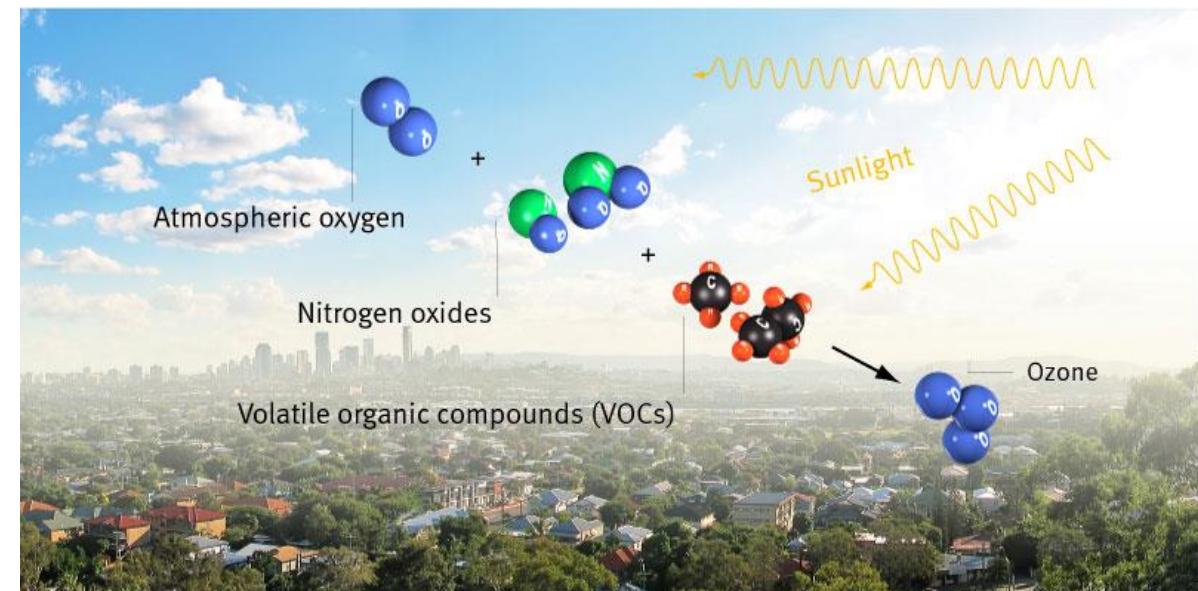


JUNTA DE ANDALUCÍA

## O<sub>3</sub> a la estratosfera



## O<sub>3</sub> a la troposfera



<http://www.geo.hunter.cuny.edu>

<https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air-pollution/ozone/>  
Queensland State Government, Australia

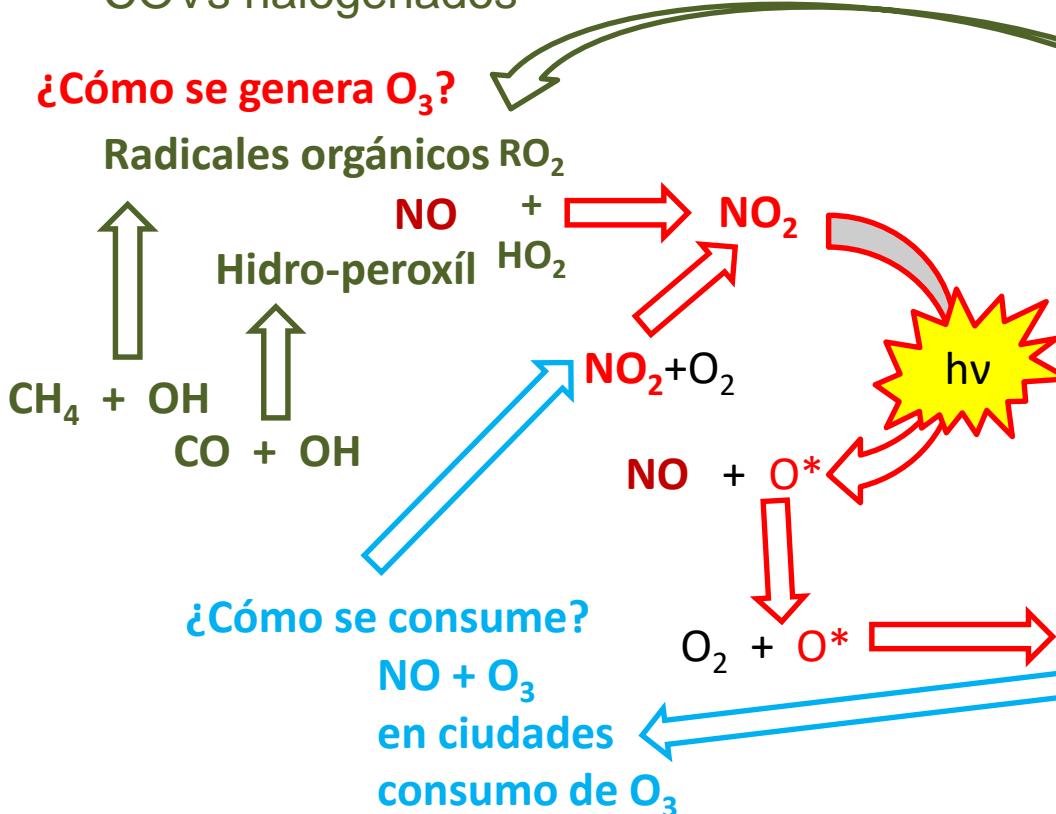
ideae

# El O<sub>3</sub> troposférico

## COVs relevantes para formar O<sub>3</sub>

- Alcanos
- Alquenos
- Carbonilos (aldehídos y cetonas)
- HAP
- Alcoholes
- Peróxidos orgánicos
- COVs halogenados

¿Cómo se genera O<sub>3</sub>?



¿Cómo se consume?

NO + O<sub>3</sub>

en ciudades

consumo de O<sub>3</sub>

## Vida media en atmósfera

- Isopreno 1h
- Metano 10 años

Atmósferas contaminadas  
fotólisis de aldehídos,  
HONO y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

COVs + OH

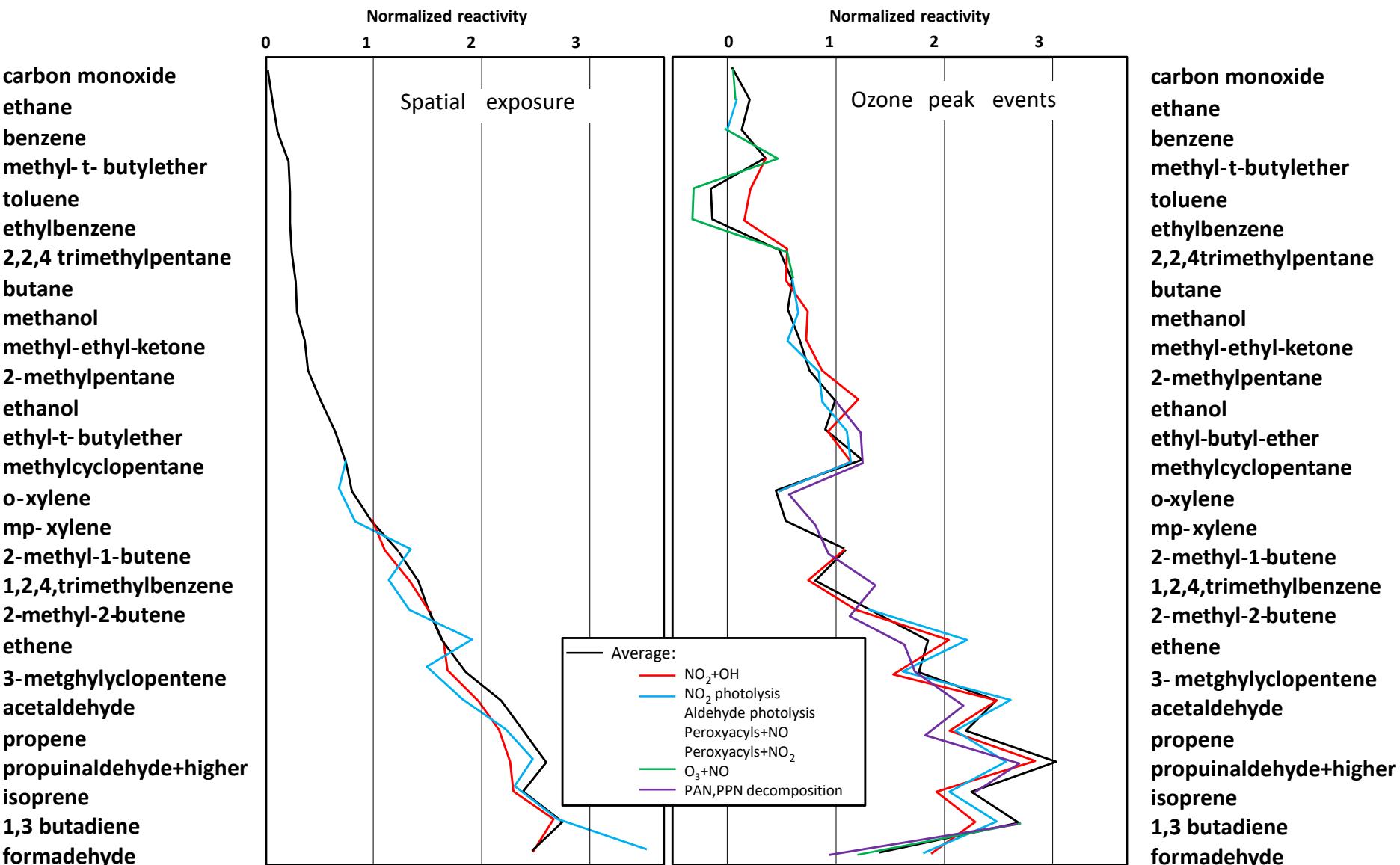
PM carbonoso  
secundario

COVs

- Reacción con vegetación:
  - Deposición estomatal
  - No estomatal
- Deposición en el agua

# El O<sub>3</sub> troposférico

## Reactividad de los COVs



# El O<sub>3</sub> troposférico

Potencial de formación de O<sub>3</sub> en base a COVs medidos con HR-ToF-PTRMS  
En Majadahonda (Madrid) Julio de 2016 (Querol X., et al., 2018, ACP)

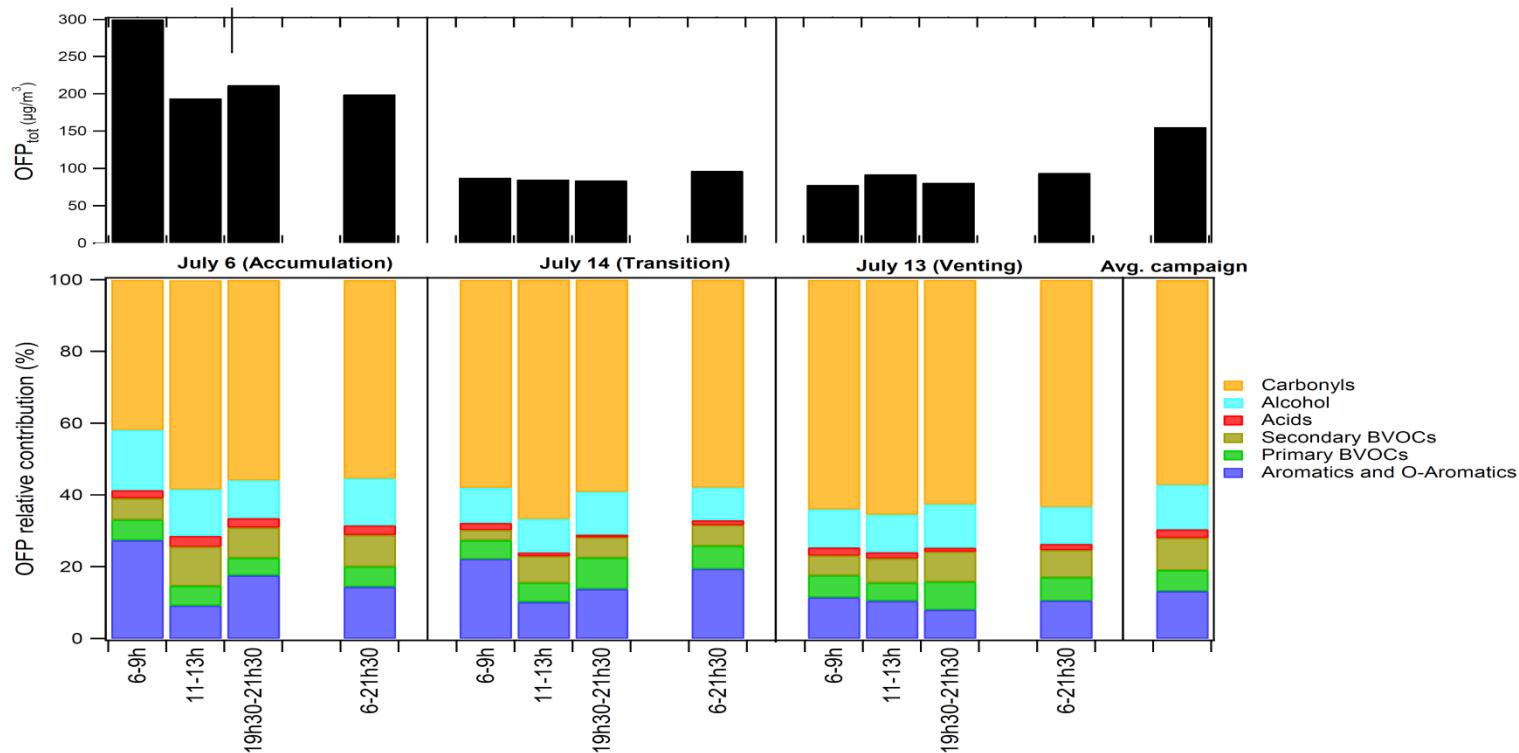
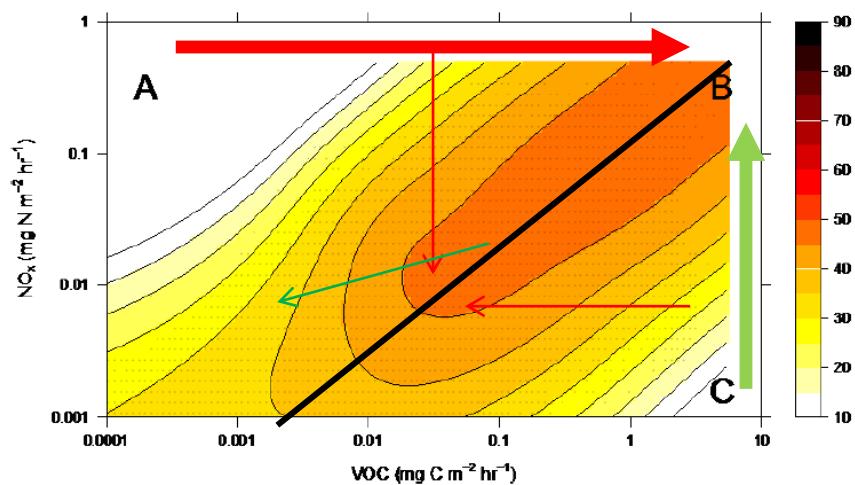


Figure S1. Ozone Formation Potential (OFP) and relative contribution of VOCs as measured by the PTR-ToF-MS (ISCIII site) to the total OFP for 3 selected days : 06/07/2016 (accumulation day), 14/07/2016 (transition day) and 13/07/2016 (venting day). For each day, we considered 3 distinct periods: Morning traffic peak (6:00-9:00 UTC), maximum insolation/biogenic VOC emissions period (11:00- 13:00 UTC), and evening traffic peak (19:30-21:30 UTC). Average daytime OFP (6:00-21:30 UTC) for each selected day as well as overall campaign average are also reported. PTR-MS measurements do not allow obtaining alkane/alkene concentrations and accordingly these are excluded in our OFP calculations.

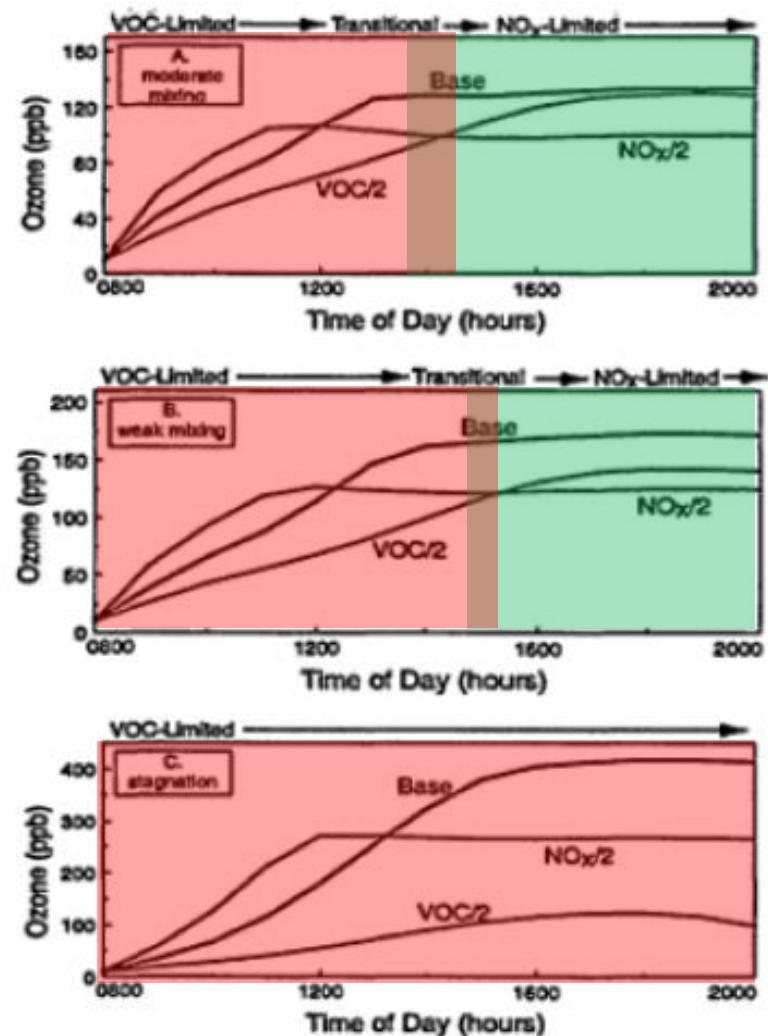
# El O<sub>3</sub> troposférico

Sensitiva a los COVs   Radicales OH<NO<sub>x</sub>



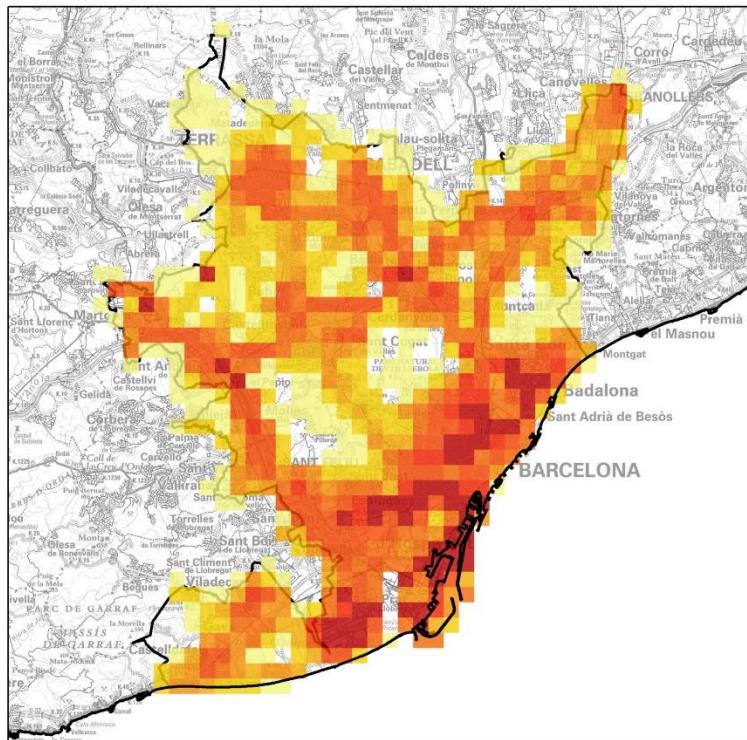
Monks et al., 2015, ACP

Sensitiva a los NO<sub>x</sub>  
Radicales OH>NO<sub>x</sub>



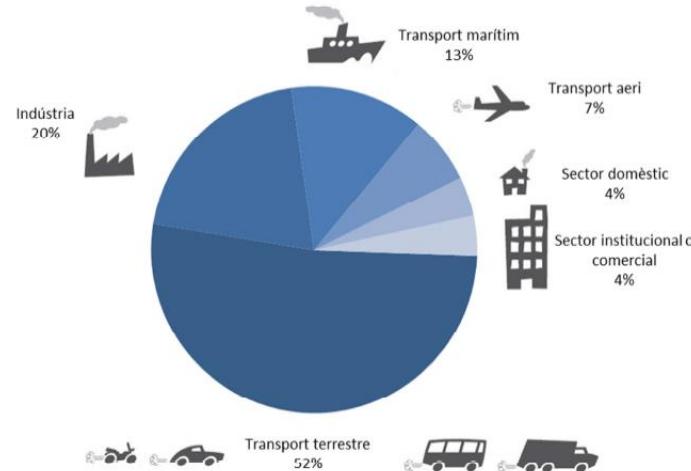
# El O<sub>3</sub> troposférico

## LOS PRECURSORES: NO<sub>x</sub>



Generalitat de Catalunya  
Departament de Territori  
i Sostenibilitat

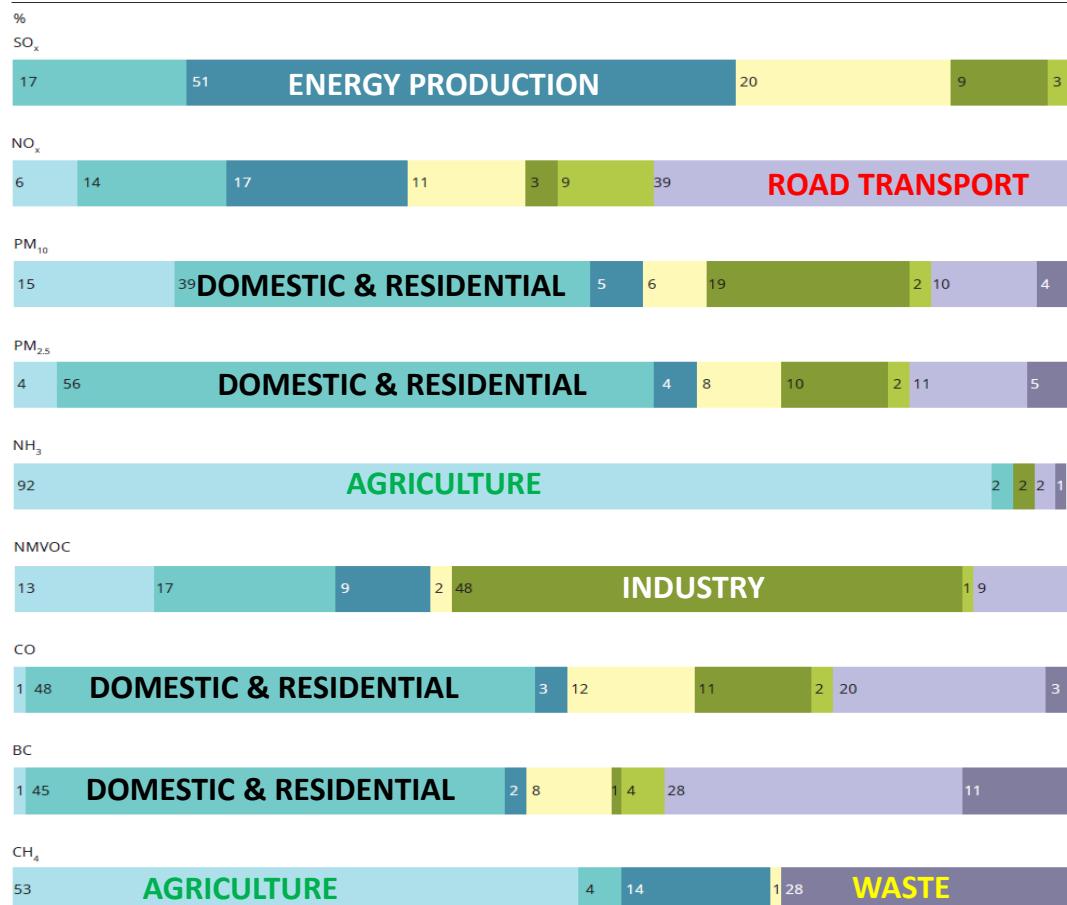
Emissions NO<sub>x</sub> 2014 (t/any)



Sector	2014		2011		Variació
	NO <sub>x</sub> (t/any)	%NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub> (t/any)	%NO <sub>x</sub>	
Transport terrestre	15.166	52	18.691	51	-19
Indústria	5.890	20	7.987	22	-26
Transport marítim	3.871	13	4.672	13	-17
Transport aeri	1.952	7	2.347	6	-17
Sector domèstic	1.142	4	1.292	4	-12
Sector institucional o comercial	1.141	4	1.497	4	-24
TOTAL	29.163	100	36.485	100	-20

# El O<sub>3</sub> troposférico

Figure 2.4 Contribution to EU-28 emissions from main source sectors in 2016 of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, primary PM<sub>10</sub>, primary PM<sub>2,5</sub>, NH<sub>3</sub>, NMVOCs, CO, BC and CH<sub>4</sub>



EEA Report | No 12/2018

29/10/2018

European Environment Agency



■ Agriculture ■ Commercial, institutional and households ■ Energy production and distribution ■ Energy use in industry

■ Industrial processes and product use ■ Non-road transport ■ Road transport ■ Waste ■ Other

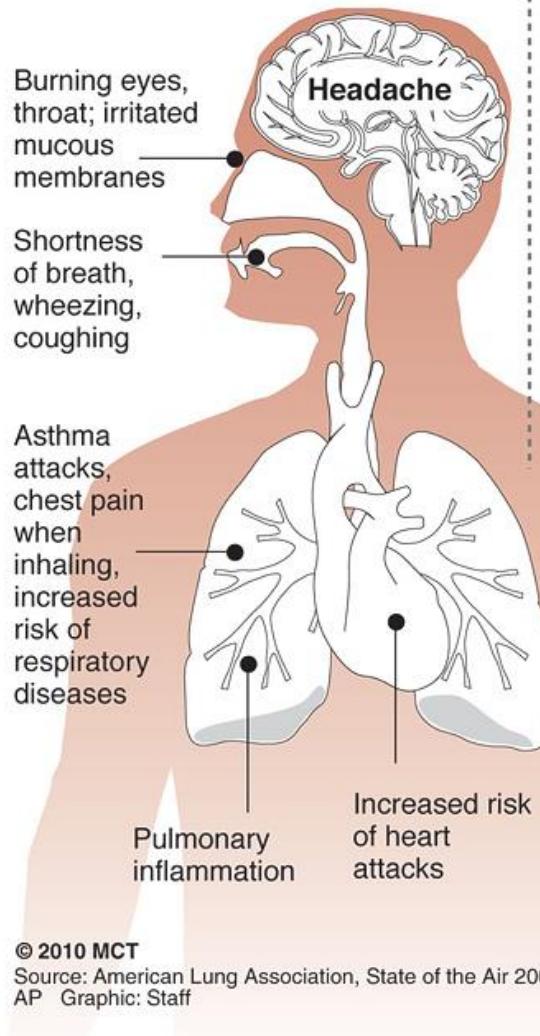
Sources: EEA, 2018c, 2018e.

# El O<sub>3</sub> troposférico

## Why smog is harmful

Ozone, the main ingredient in smog, is one of the most widespread air pollutants and among the most dangerous.

### Effects on health



### How ozone forms

1 Oxygen in the atmosphere



2 Nitric oxide, byproduct of combustion



3 Sunlight breaks up nitric oxide



4 Ozone formed by three oxygen atoms



### U.S. ozone limits

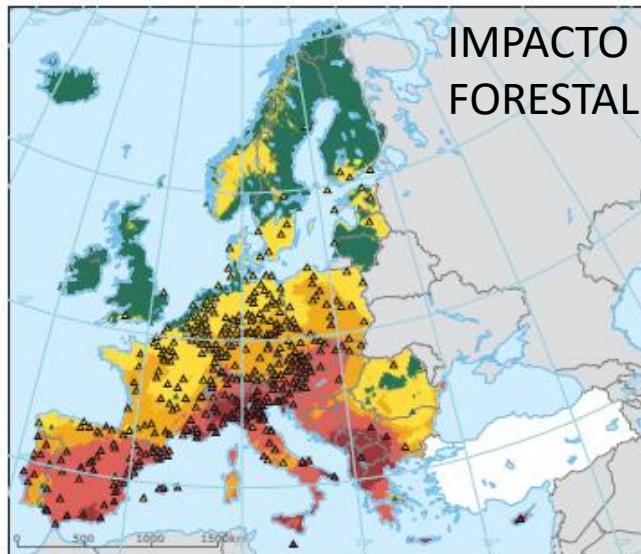
In parts per billion

- |                    |              |
|--------------------|--------------|
| • 1997-2008        | <b>84</b>    |
| • 2008-present     | <b>75</b>    |
| • New EPA proposal | <b>60-70</b> |

© 2010 MCT

Source: American Lung Association, State of the Air 2008,  
AP Graphic: Staff

# El O<sub>3</sub> troposférico



Source: ETC/ACM, 2016a.

% bajada rendimiento producción por pasar de 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Guisante y judía (-30%)	Alfalfa (-14%)
Boniato (-28%)	Sandía (-14%)
Naranja (-27%)	Tomate (-14%)
Cebolla (-23%)	Oliva (-13%)
Nabo (-22%)	Maíz (-10%)
Ciruela (-22%)	Arroz (-9%)
Lechuga (-19%)	Patata (-9%)
Trigo (-18%)	Cebada (-18%)
Soja (-18%)	Uva (-5%)

Fuente: Ozone Pollution: A hidden threat for food security  
WGE-ICP Vegetation, CEH, 2011, UK

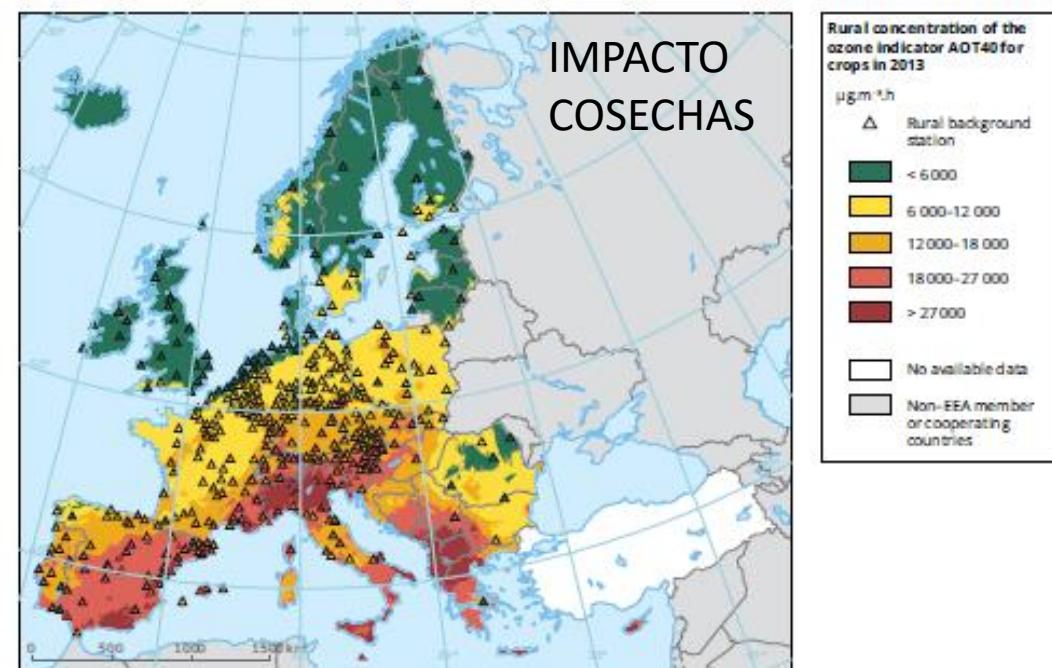
Pérdidas globales para 2030 por disminución cosechas  
17-35 billones \$/año

EU-28: 2020

Trigo 2.0 billones €/año  
Tomate 0.6 billones €/año

EU-28: 2020:  
0.1 billones €/año  
0.1 billones €/año

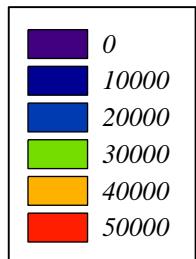
Funete: Ozone Pollution: A hidden threat for food security  
WGE-ICP Vegetation, CEH, 2011, UK



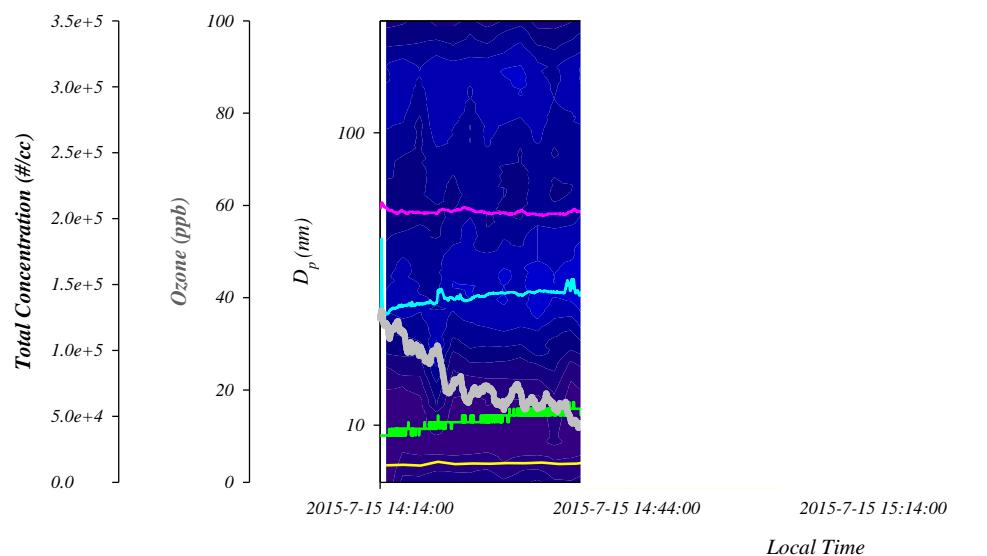
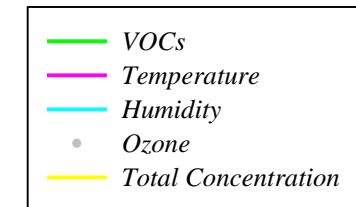
Source: ETC/ACM, 2016a.

# El O<sub>3</sub> troposférico

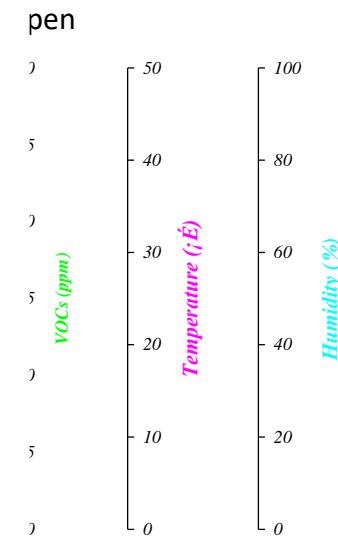
$dN/d\log D_p$  (#/cc)



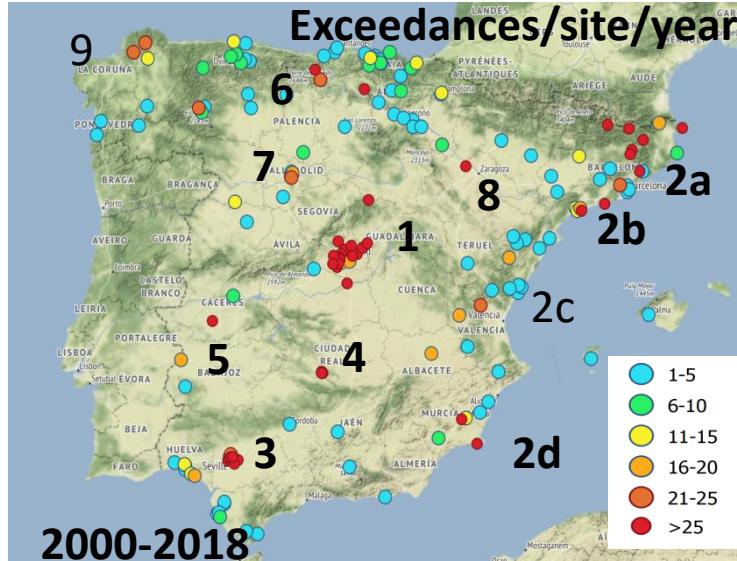
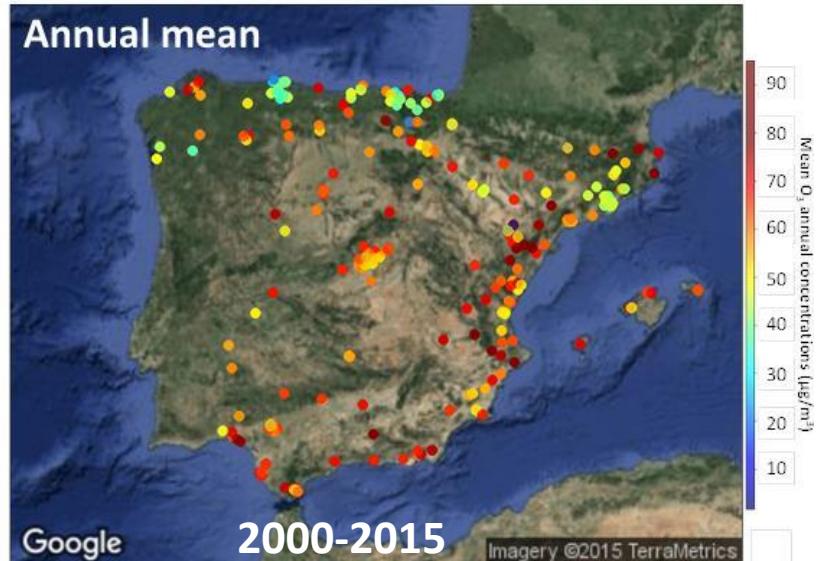
20150715\_Classroom Test : w/ Ozone data



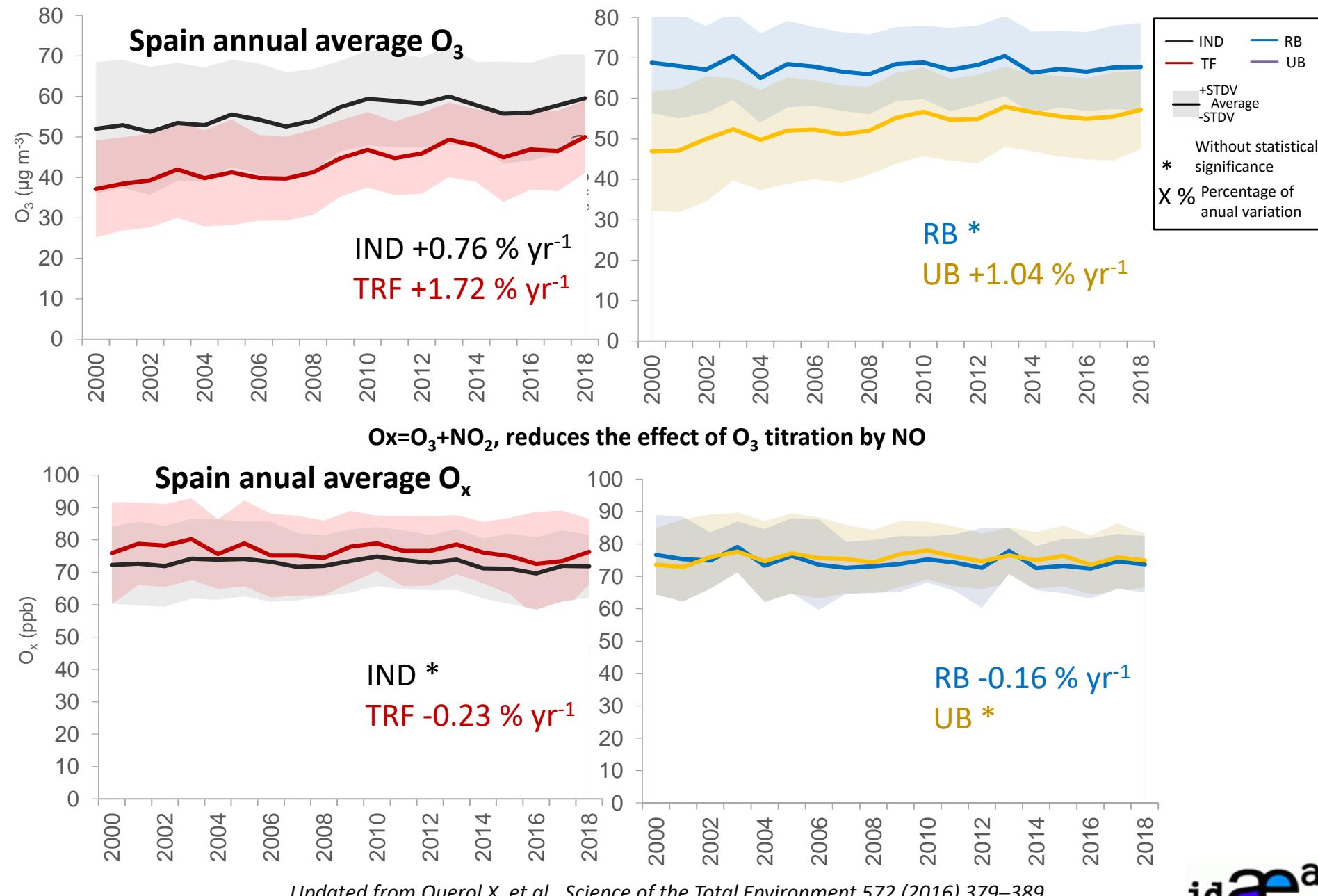
Local Time



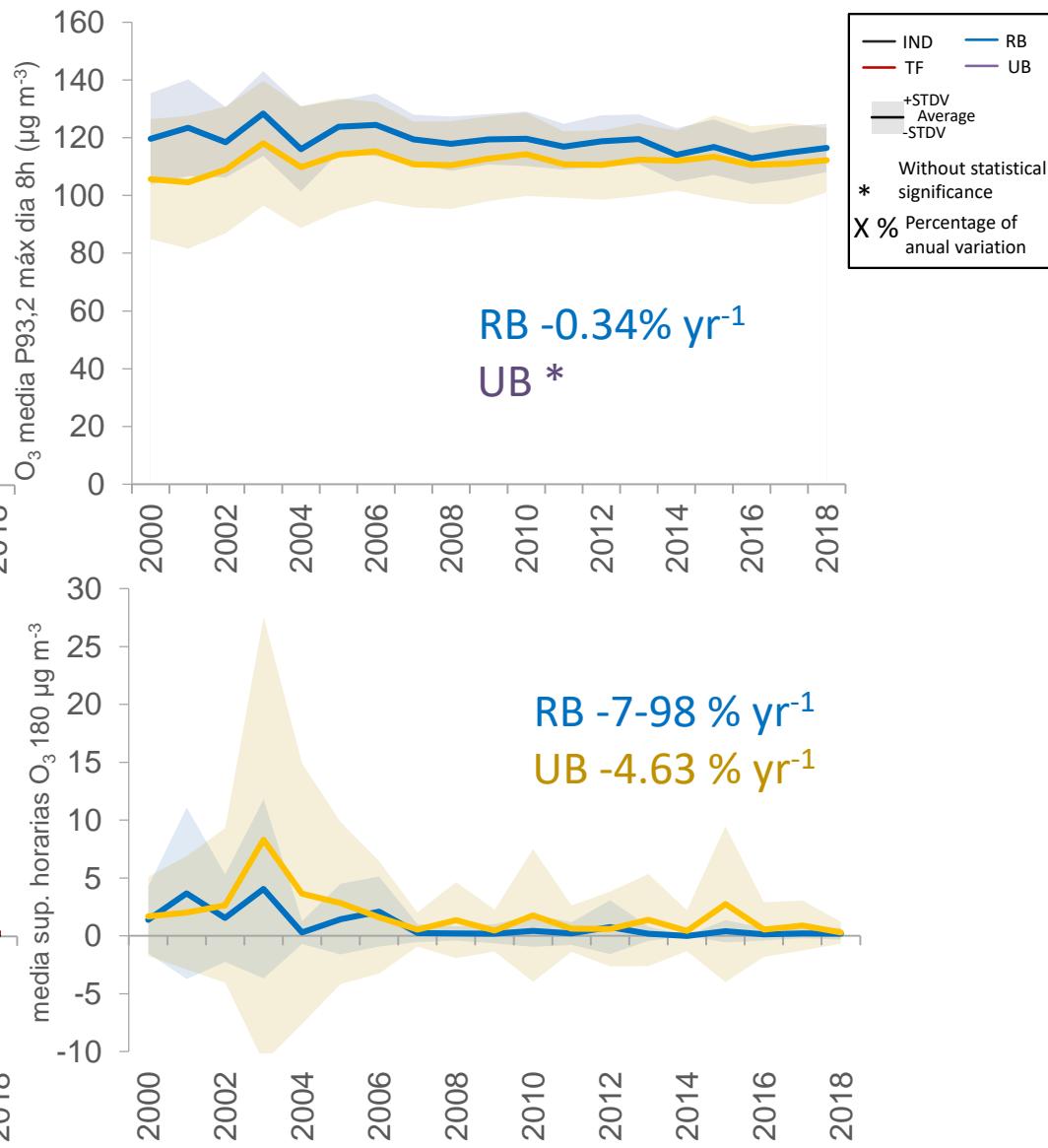
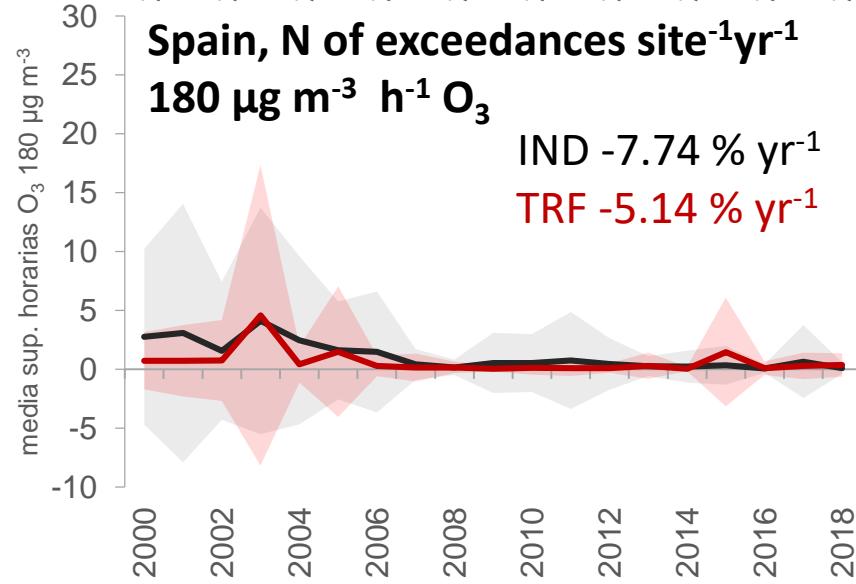
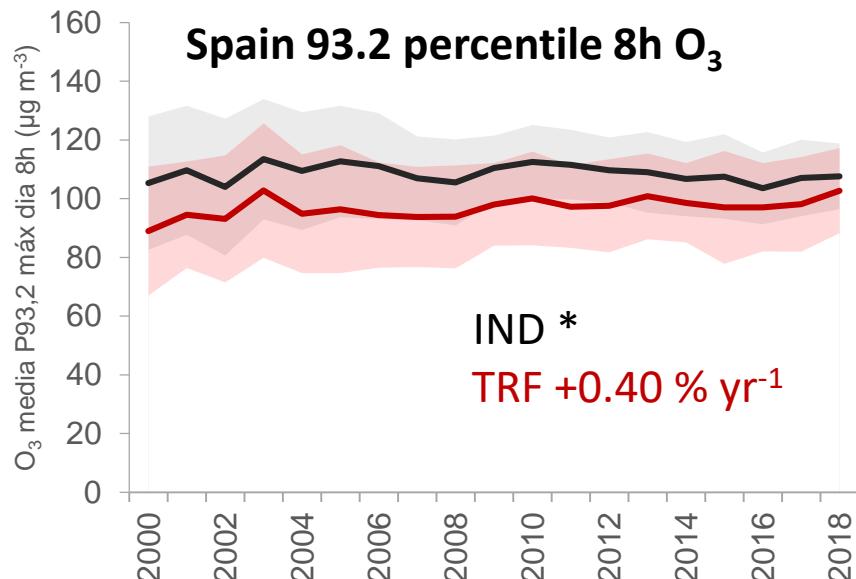
# Niveles de O<sub>3</sub> en España



# Niveles de O<sub>3</sub> en España



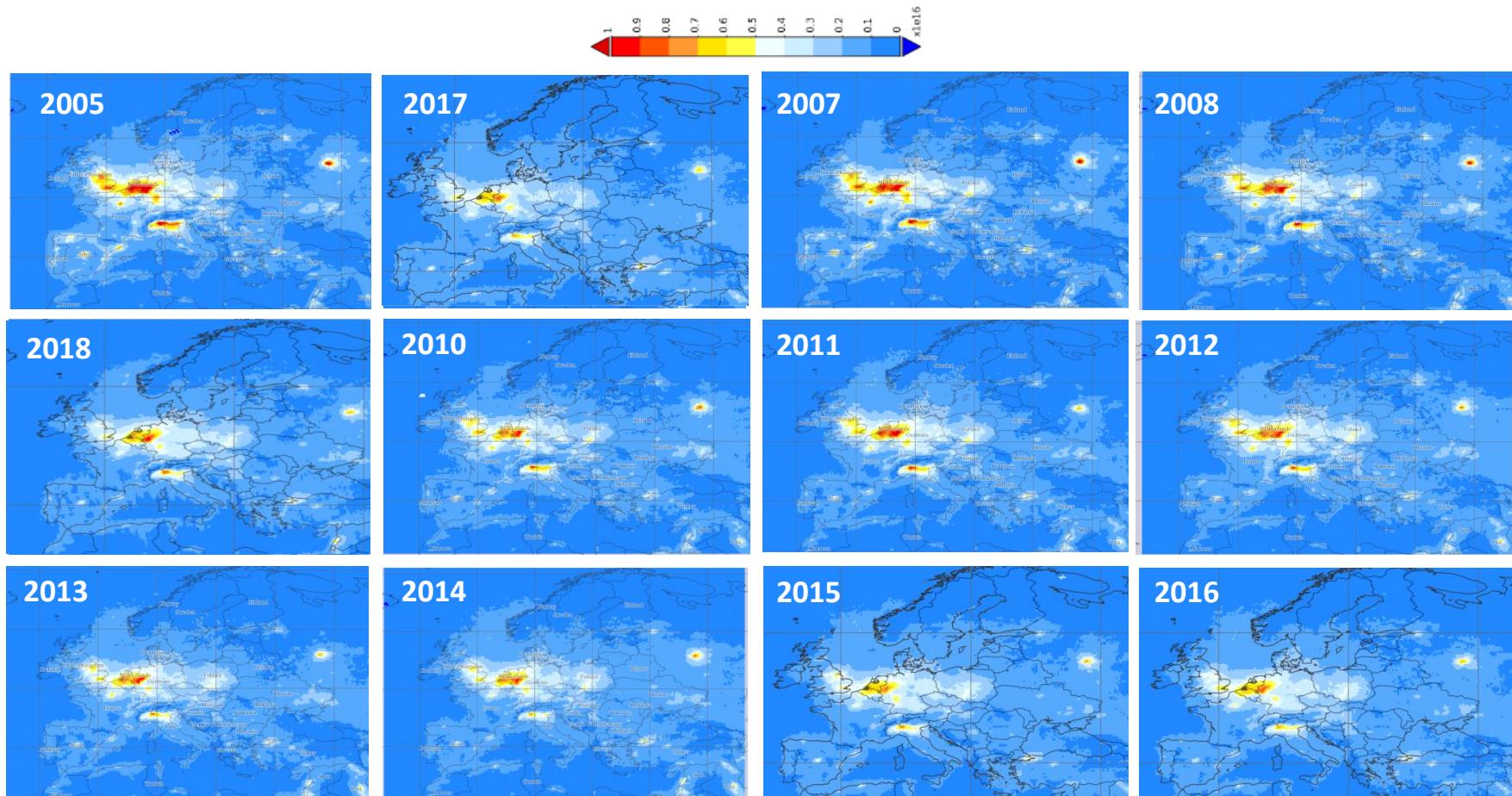
# Niveles de O<sub>3</sub> en España



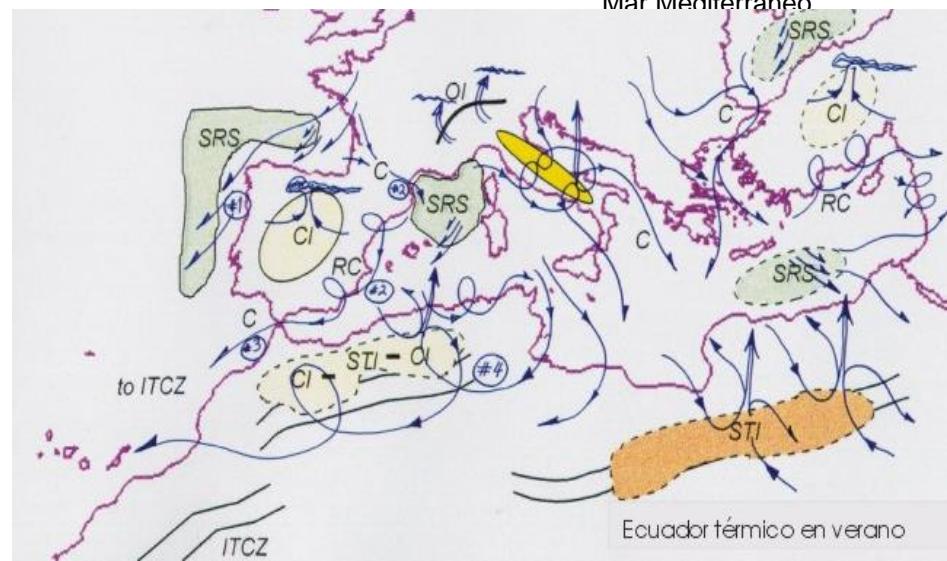
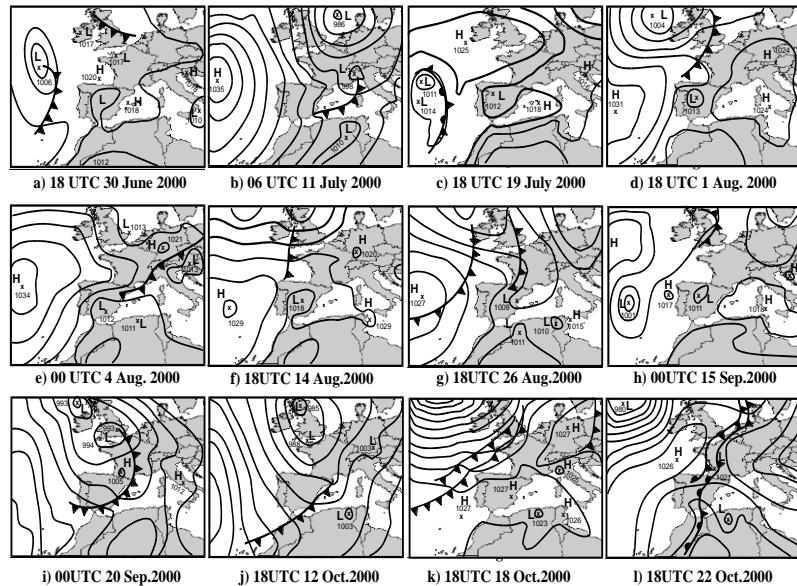
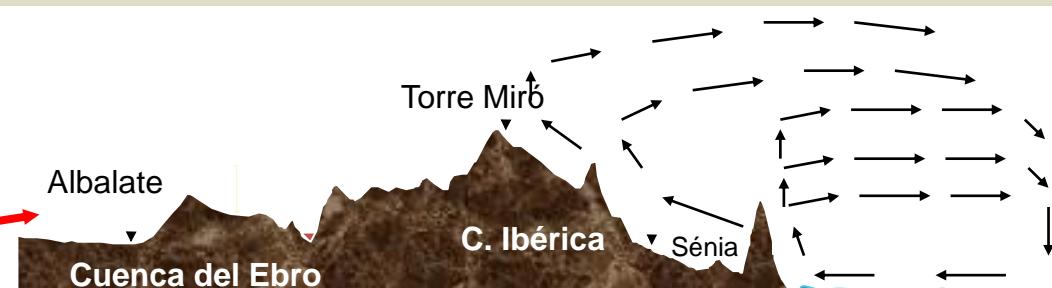
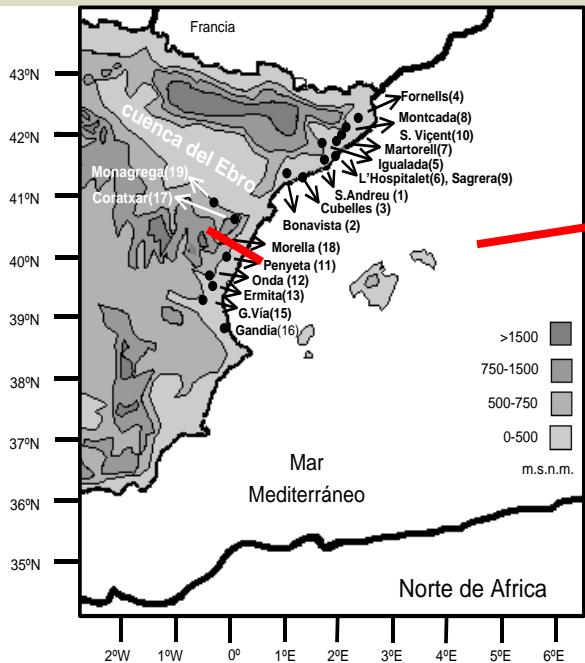
Updated from Querol X. et al., Science of the Total Environment 572 (2016) 379–389

# Niveles de O<sub>3</sub> en España

NASA NO<sub>2</sub> OMI level 3 Plotted using the Giovanni online data system, developed and maintained by the NASA GES DISC  
Mean annual tropospheric NO<sub>2</sub> column (clear, 0-30% cloud) ( $10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup>)



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

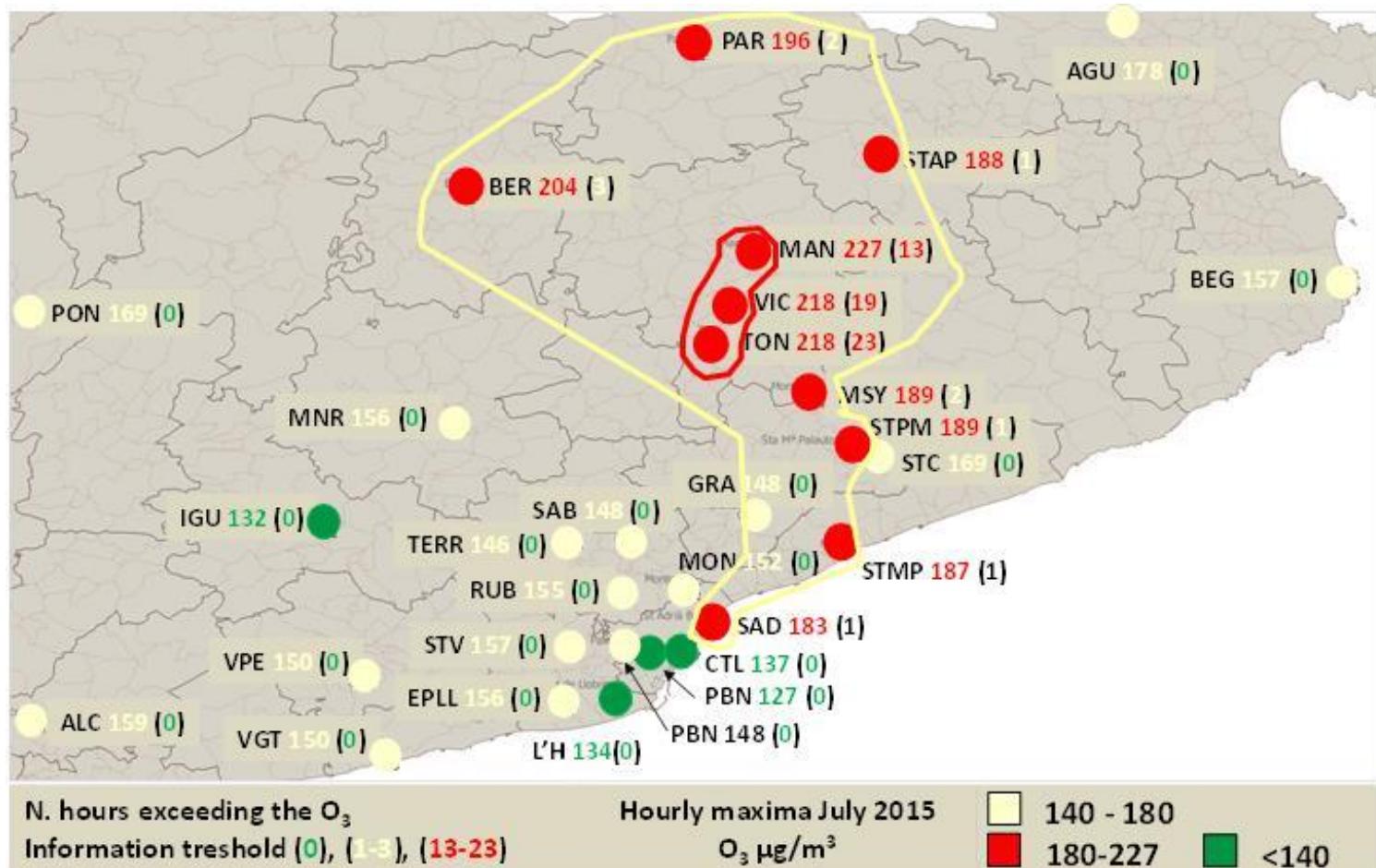


Millán et al., 1991, 1996a, 1996b, 1996c, 2000, 2002, 2014; Millán, 2002a; Millán and Sanz, 1999; Mantilla et al., 1997; Salvador et al., 1997, 1999; Gangoiti et al., 2001; Stein et al., 2004, 2005; Castell et al., 2008a, 2008b, 2012; Dieguez et al., 2009, 2014; Plaza et al., 1997

# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

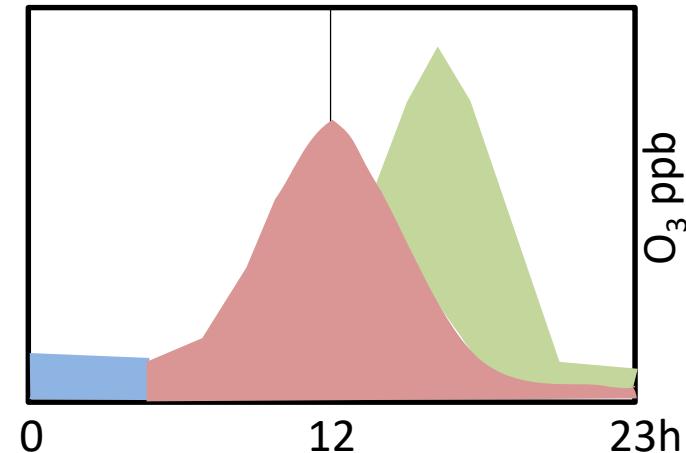
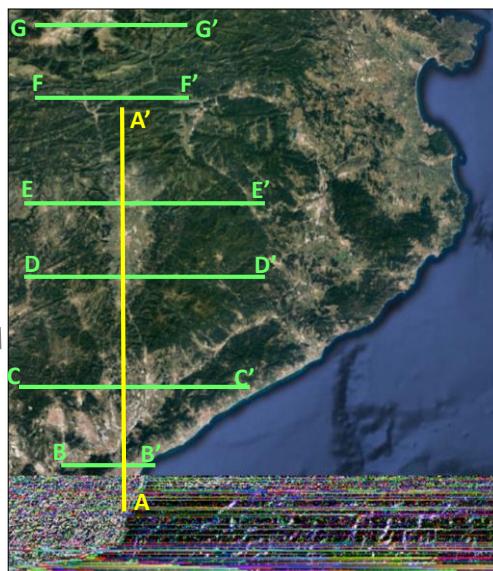
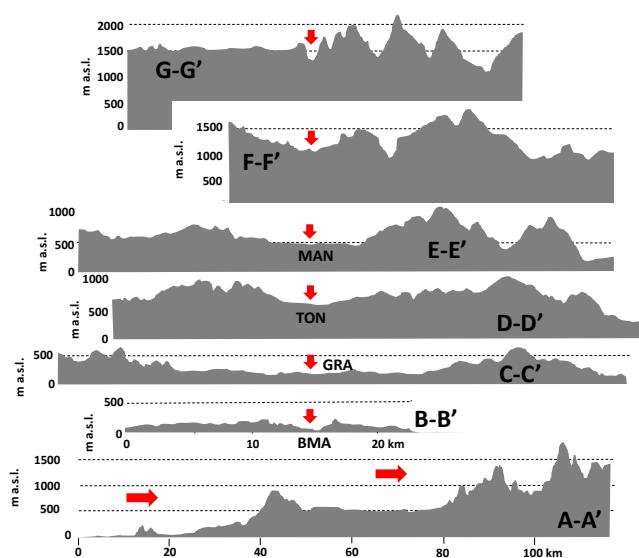
## Case study 1: N of Barcelona-Vic

Max-h (N. h >180 µg/m<sup>3</sup> O<sub>3</sub>) July 2015



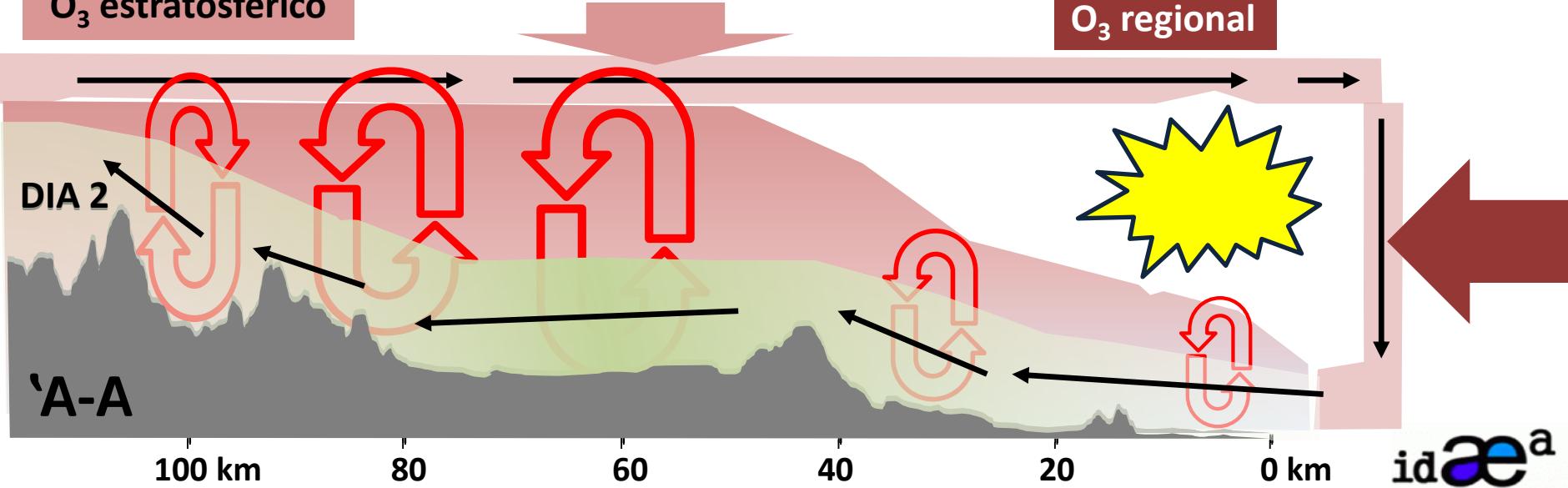
# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 1: N of Barcelona-Vic



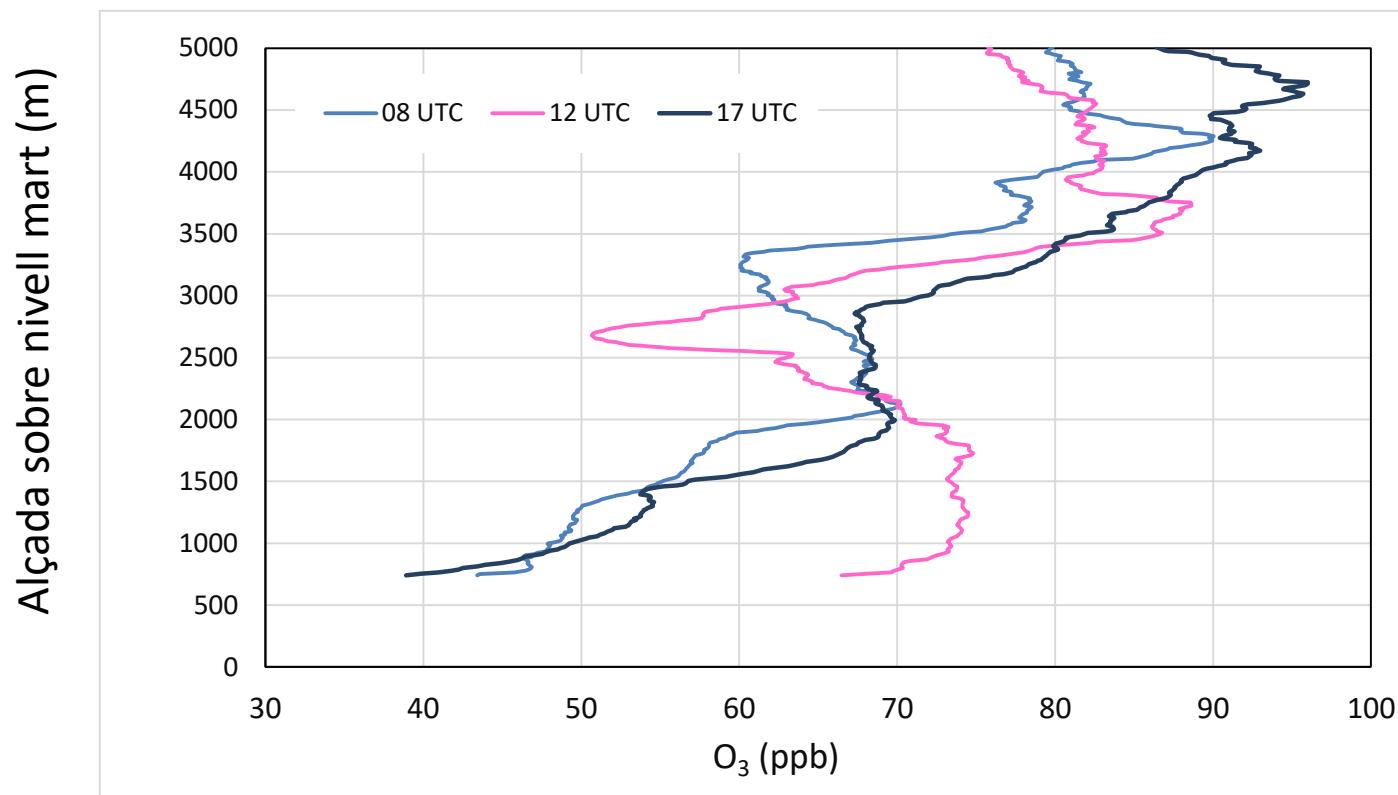
O<sub>3</sub> estratosférico

O<sub>3</sub> regional



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 1: N of Barcelona-Vic

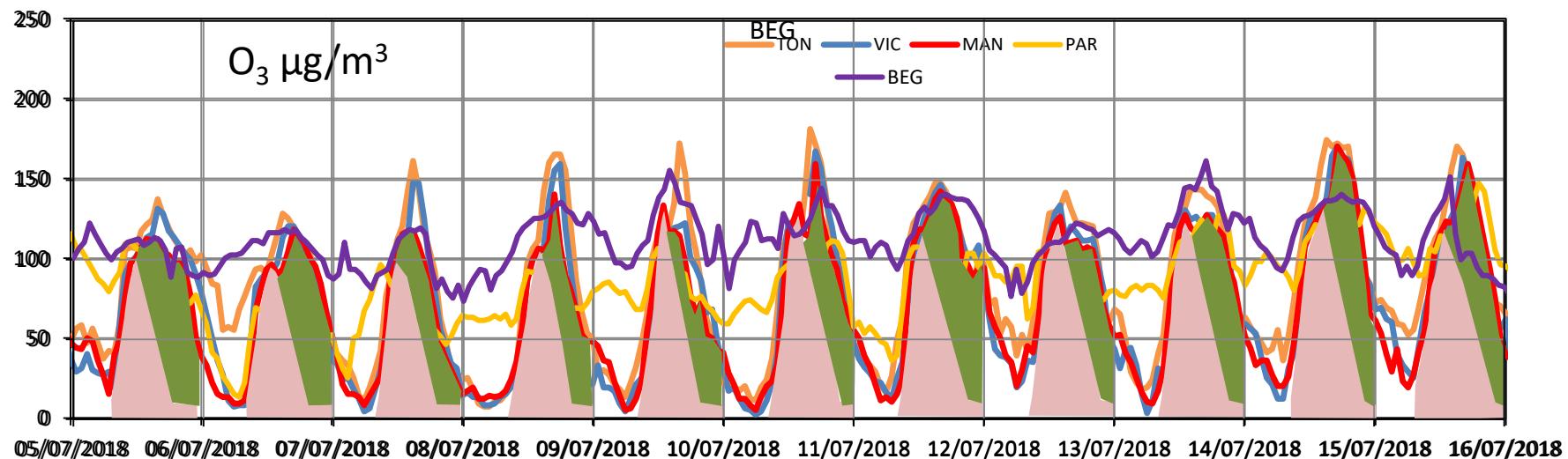


Montseny 13/07/2018

Fuente: Colaboración AEMET

# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

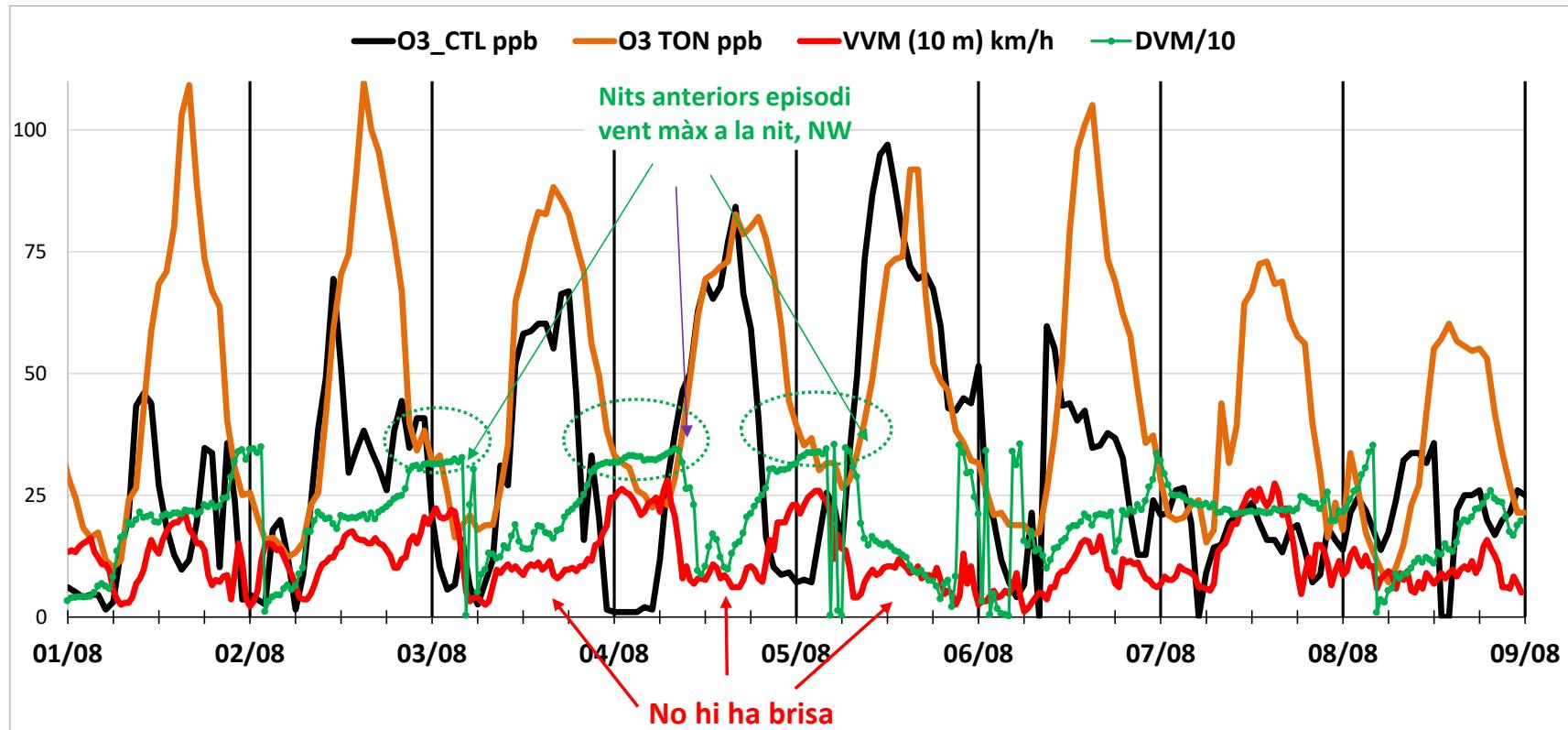
## Case study 1: N of Barcelona-Vic



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 1: N of Barcelona-Vic

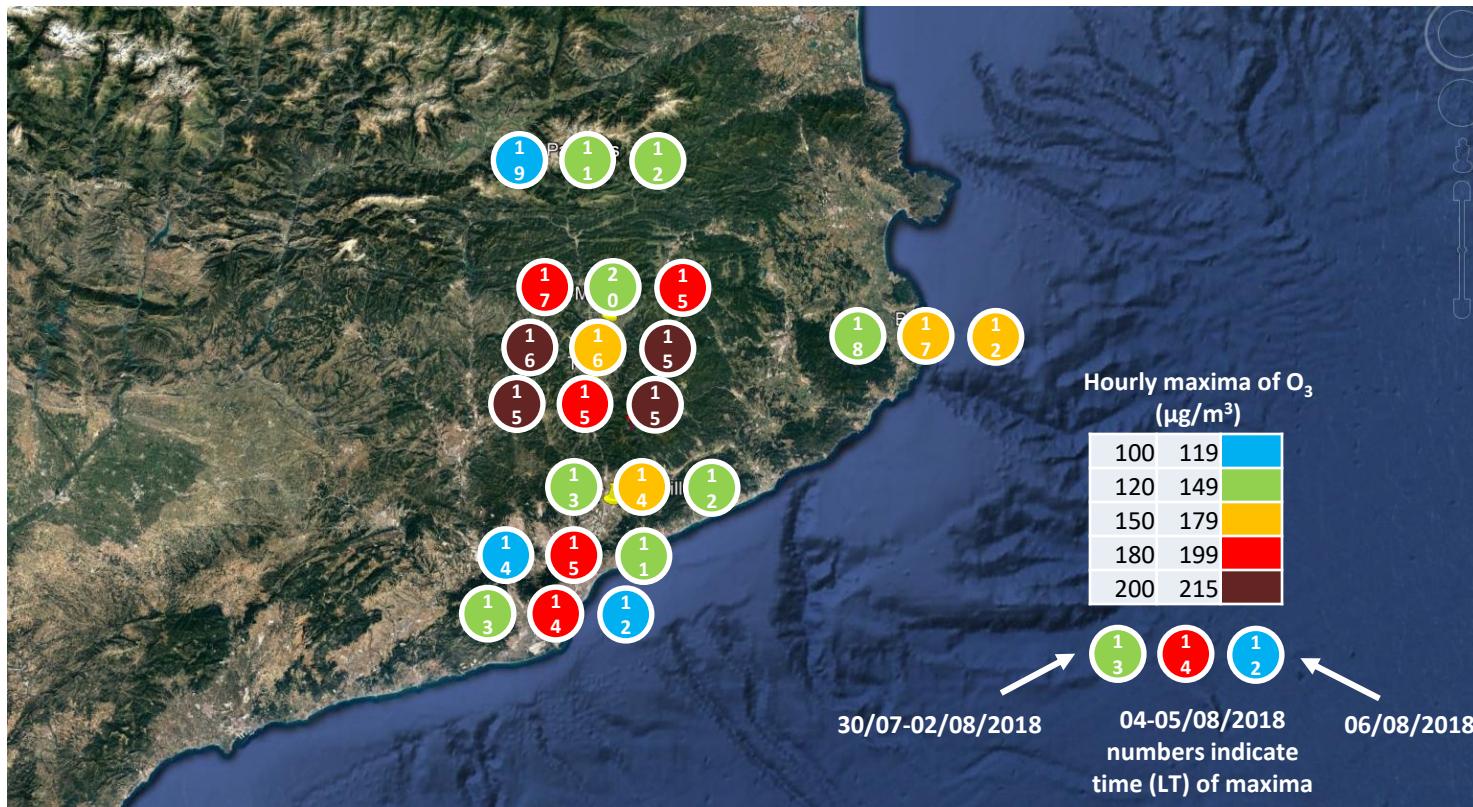
BARCELONA CITY JULY-AUGUST 2018



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

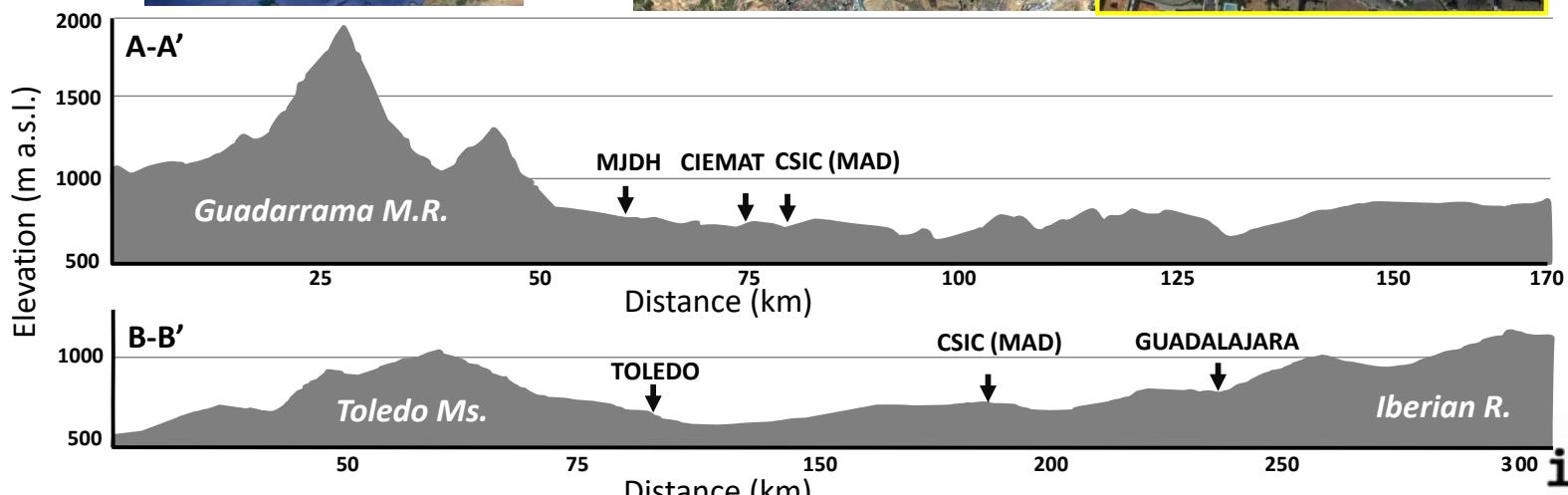
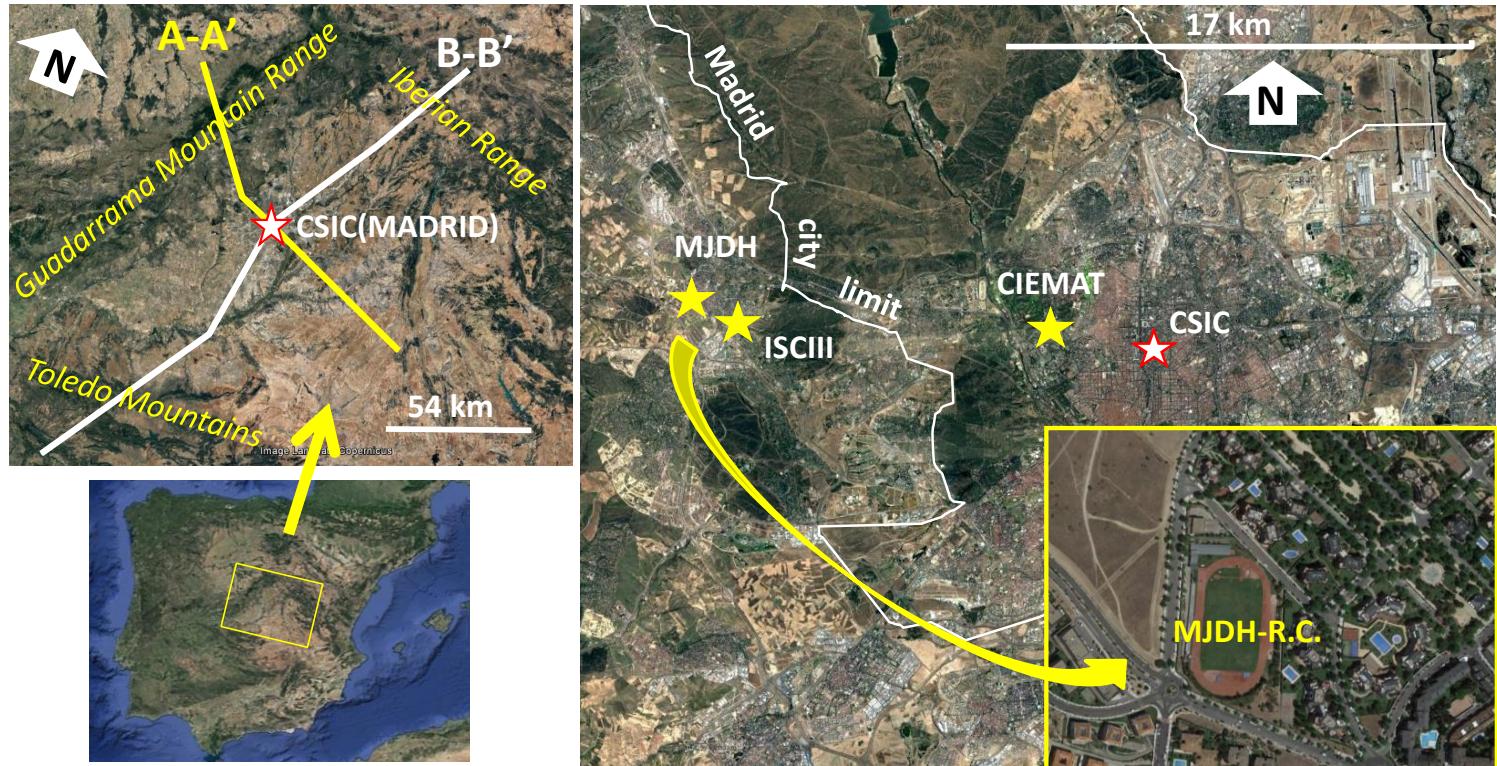
## Case study 1: N of Barcelona-Vic

JULY-AUGUST 2018



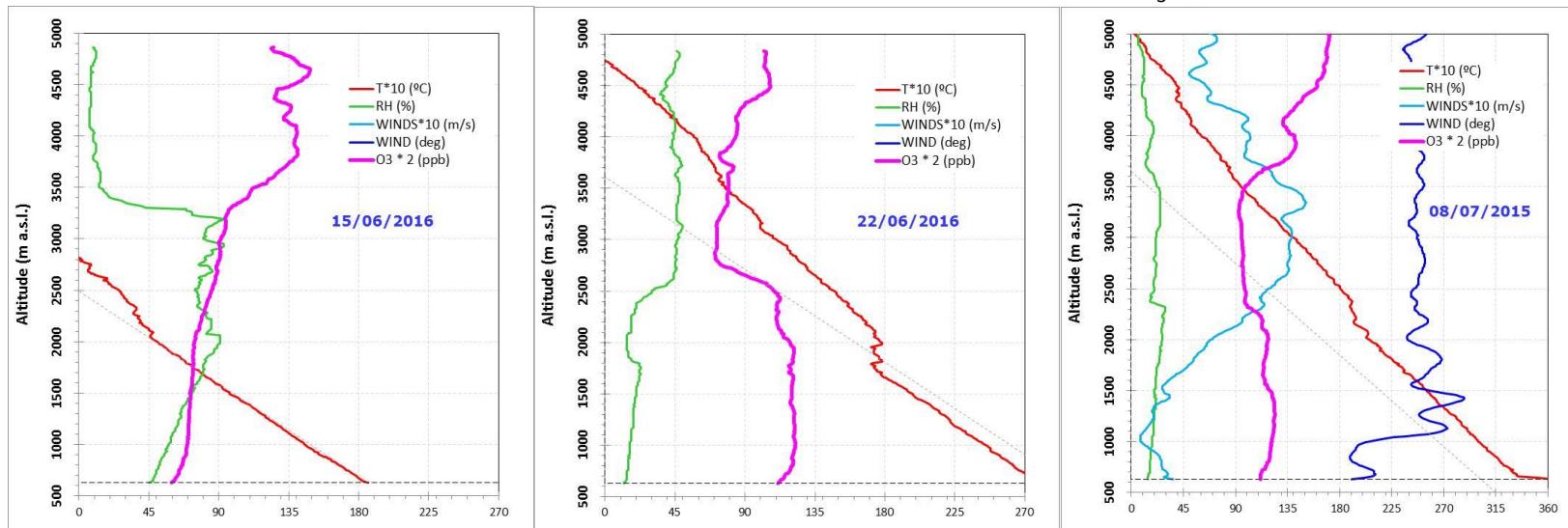
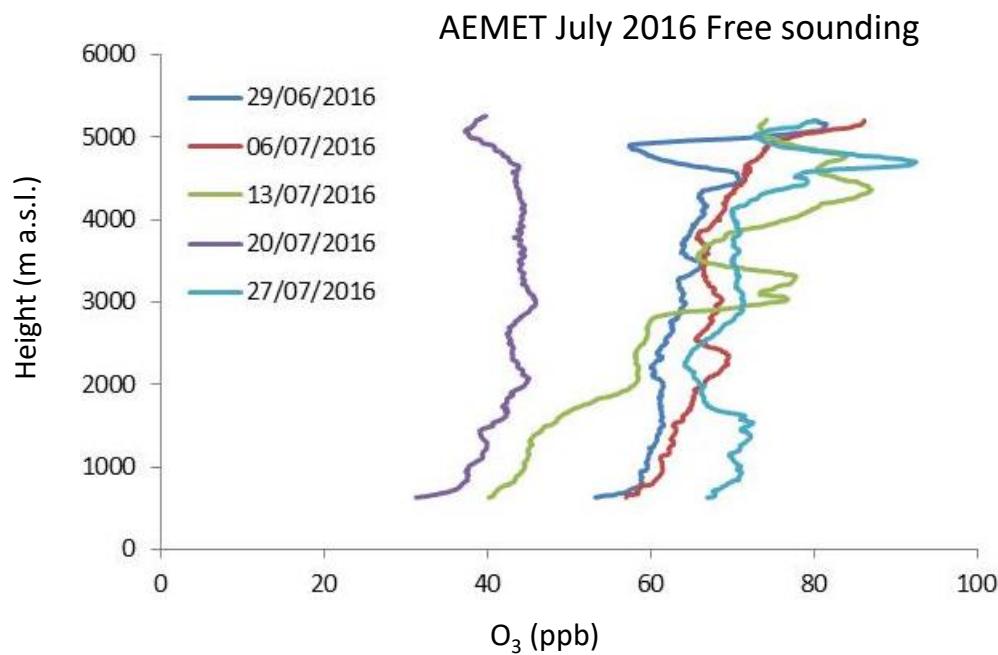
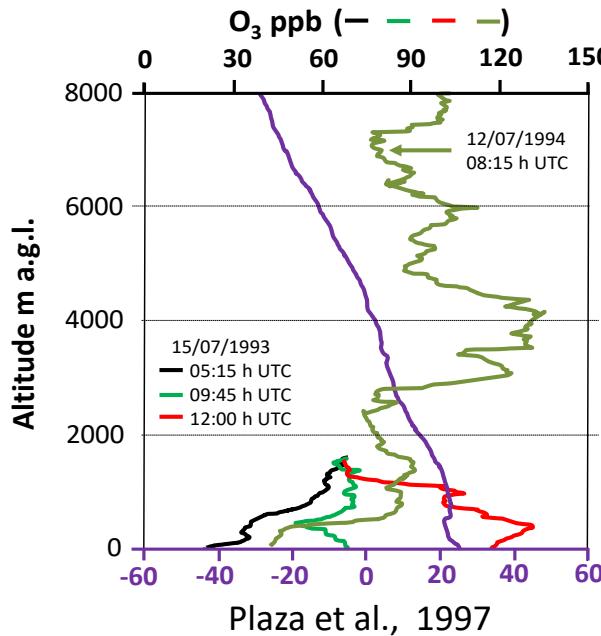
# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 2: Madrid



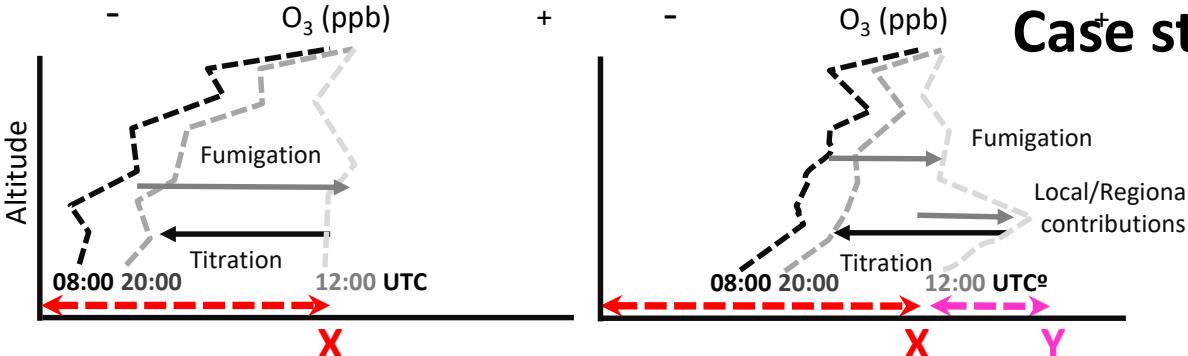
# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 2: Madrid



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 2: Madrid

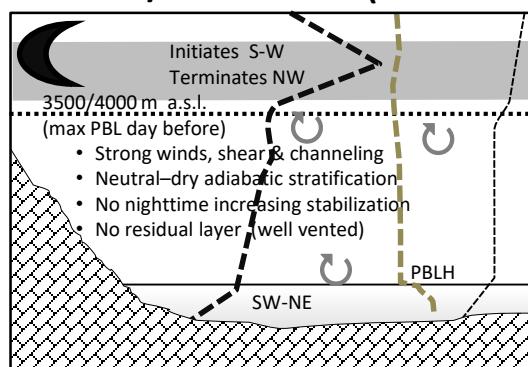


### VENTING/TROUGHING (VT EVENT)

Free troposphere. Strong winds  
Occasional high O<sub>3</sub> strata (regional-  
external, free-troposphere O<sub>3</sub>)

**Low O<sub>3</sub> (mixed, more external)**  
**Intense ventilation**, no  
accumulation from the day before  
Mechanical Turbulence

Surface layer, occasionally stably  
stratified  
**Low O<sub>3</sub> concentrations, titration**  
Strong winds SW-NE

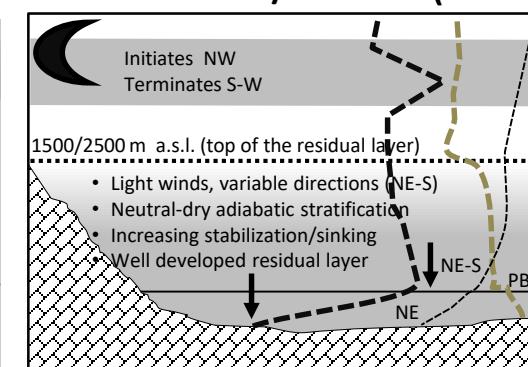


### ACCUMULATING/RIDGING (AR EVENT)

Free troposphere. Light winds  
Occasional high O<sub>3</sub> peaks (regional-  
external, free-troposphere O<sub>3</sub>)

**Higher O<sub>3</sub> (mixed external + Local)**  
**Low ventilation**, re-circulatory winds,  
accumulation from the day before  
No Turbulence

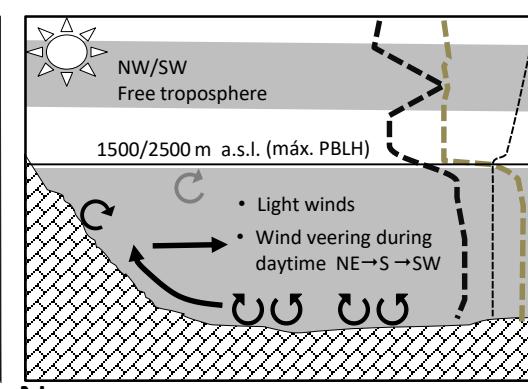
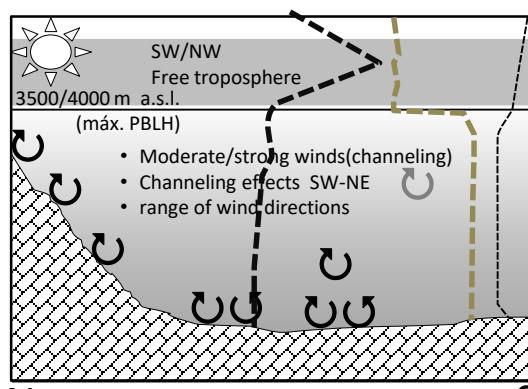
NE'ly jet over stably stratified surface layer  
**Low O<sub>3</sub> concentrations, titration**  
Light winds (NE).



Strong winds

**No O<sub>3</sub> accumulation in the PBL**  
No re-circulatory winds  
**New O<sub>3</sub>/UFP formation**  
O<sub>3</sub> fumigation

Thicker PBL: > 2000-2500 m a.s.l. at  
12:00 UTC  
Rapid growing up to 3500/4000 m  
Intense mechanical & convective  
turbulence; Intense convection



Light winds

**O<sub>3</sub> accumulation in the PBL**  
Re-circulation over the MMA basin  
**New ozone/UFP formation, O<sub>3</sub> fumigation**

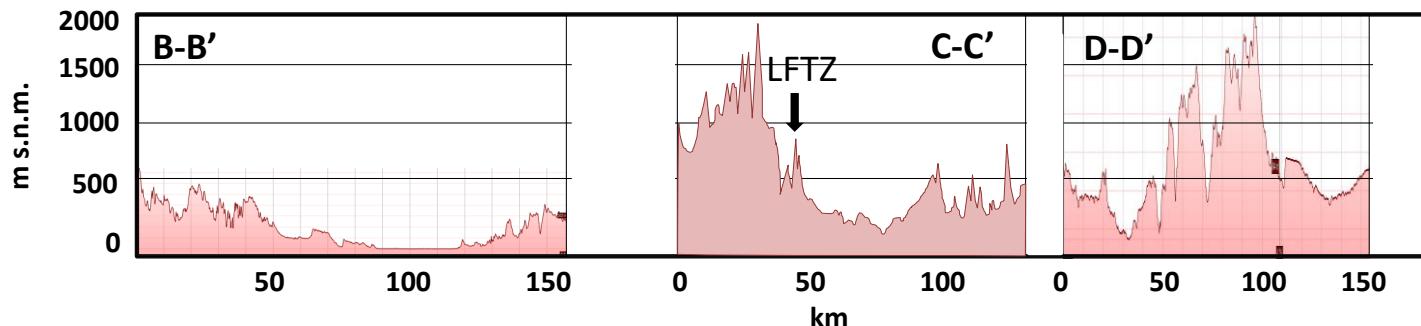
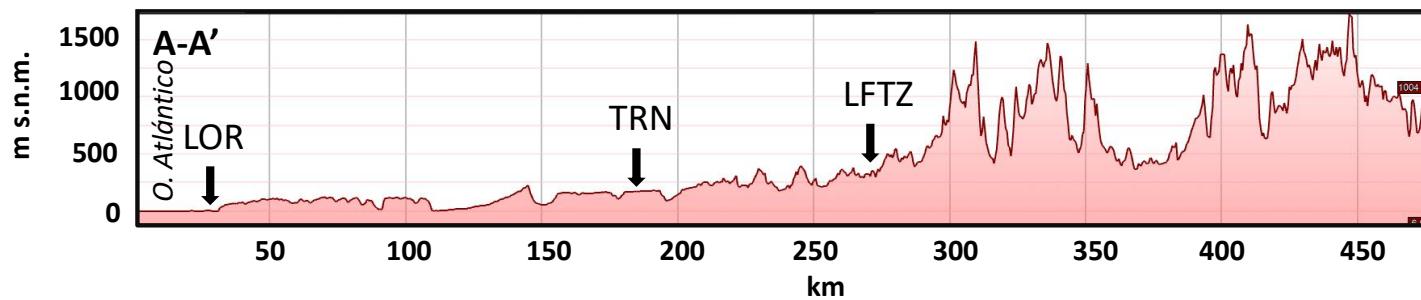
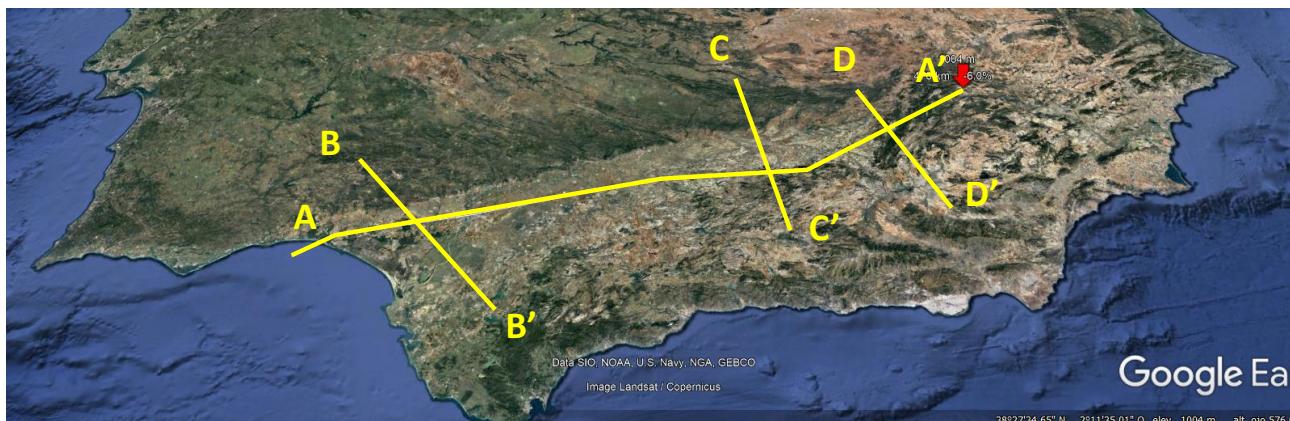
Thinner PBL: < 1500 m a.s.l. at 12:00 UTC  
Slower deepening to 1500/2500 m  
Intense convective turbulence  
**Additional O<sub>3</sub> formation of local origin**  
Thermally driven wind veering NE→S→SW  
Intense convection

— O<sub>3</sub> | UFP | Potential T ----- Height PBL — High altitude O<sub>3</sub> strata

Convection Turbulence Sinking Thermally driven circulations

# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 3: Guadalquivir Valley



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 3: Guadalquivir Valley

Average percentile 93.2 O<sub>3</sub> 2005-2018, dossimetros average of May 2006-2017

Minimum 6 years of valid data: (minimum of 75% APR-SEP of O<sub>3</sub> hourly data availability)

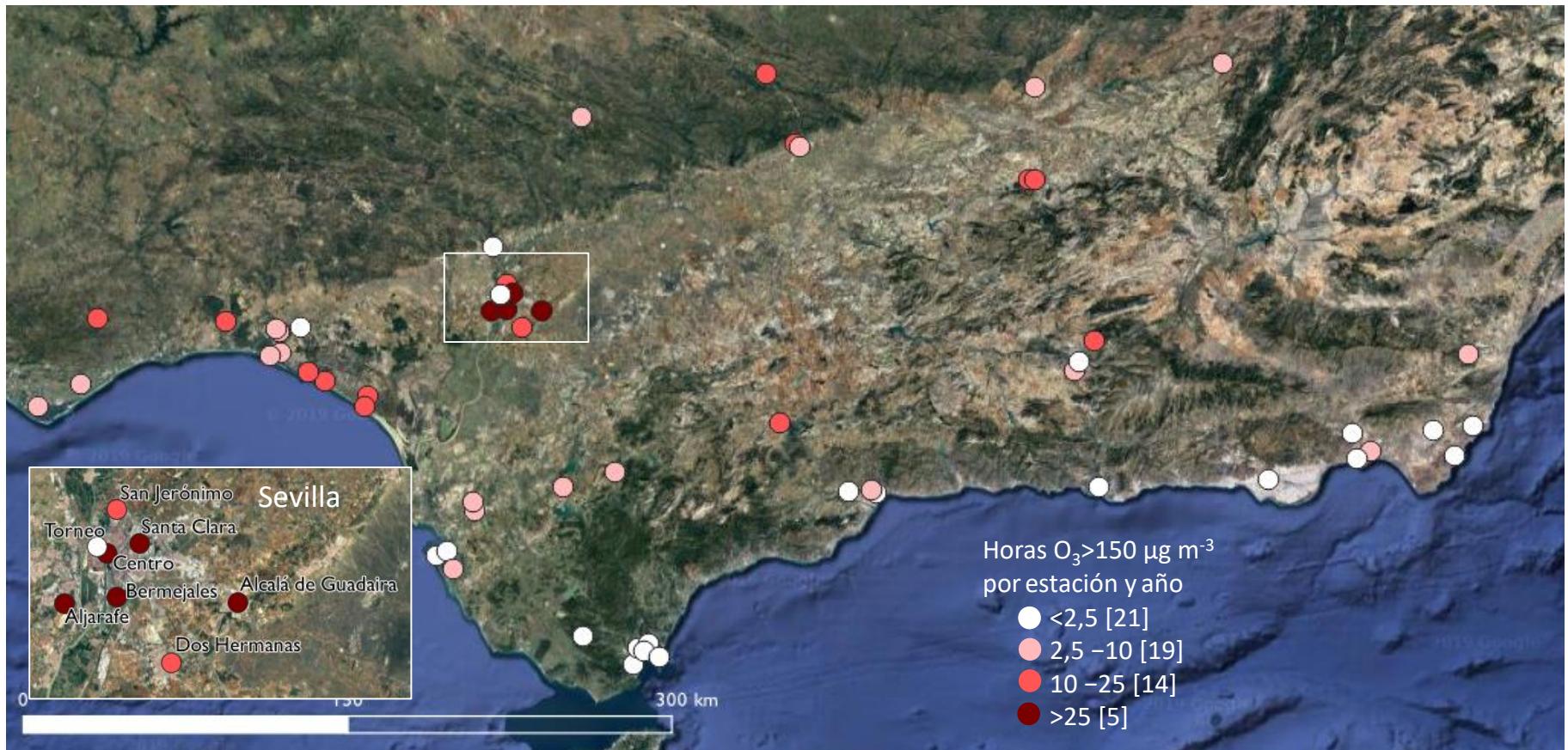


# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 3: Guadalquivir Valley

Average number of h exceedances > 150 µg m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub> per site per year 2005-2018

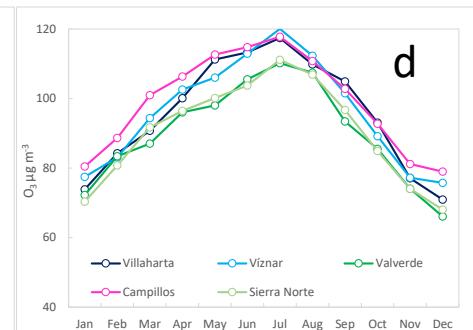
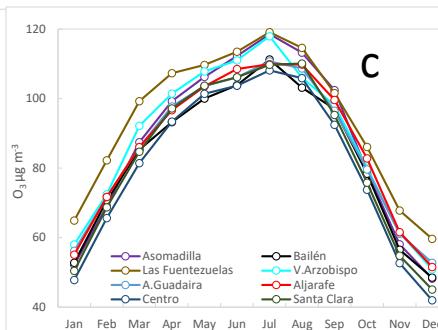
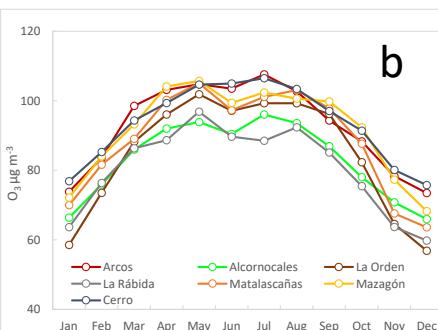
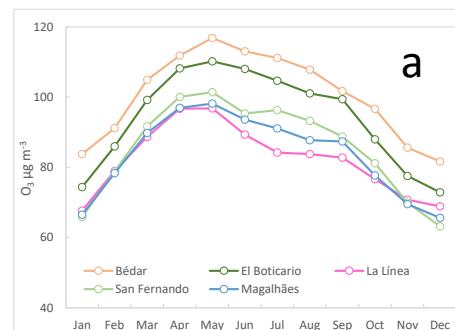
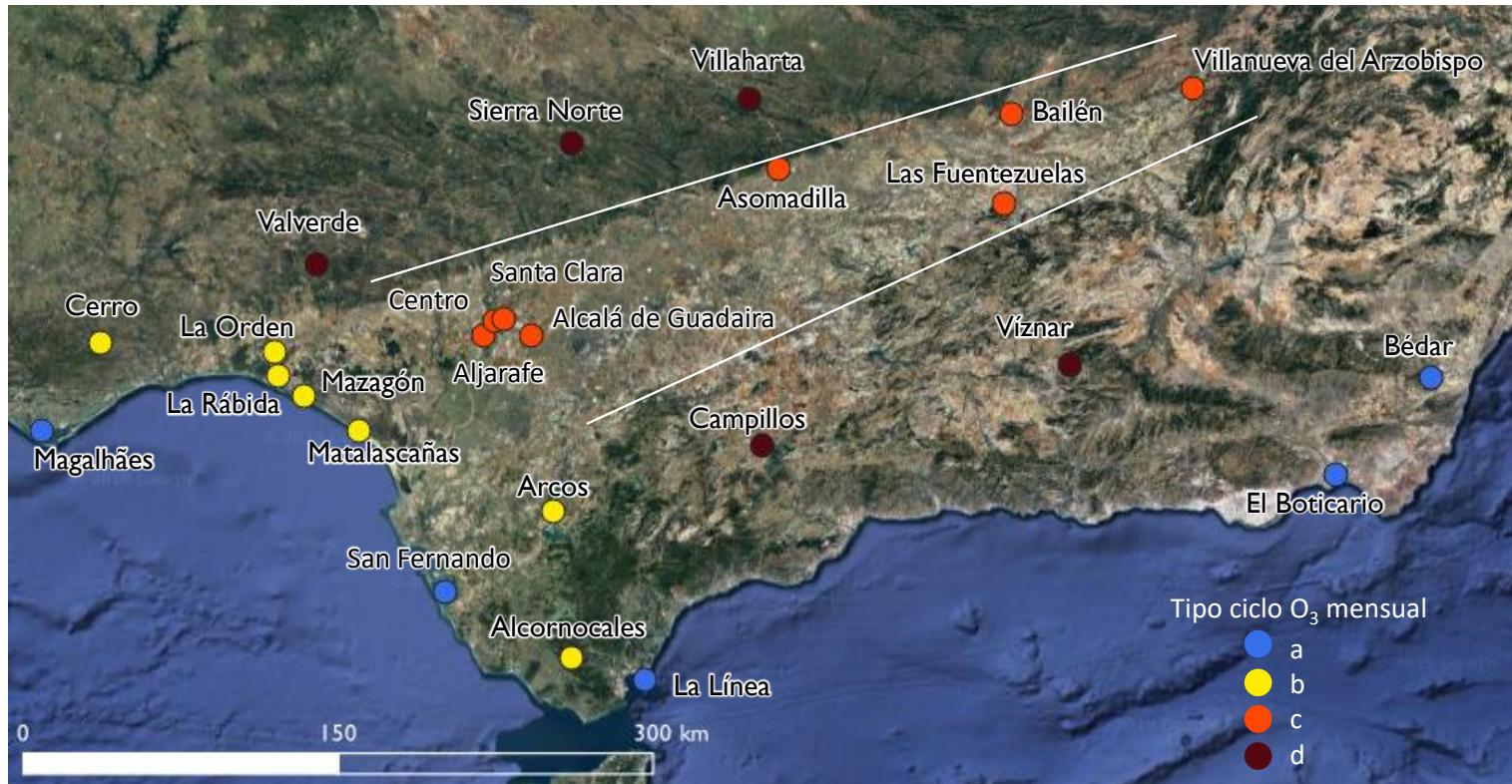
Years with minimum of 75% APR-SEP hourly data availability. Minimum of 7 years of valid data within 2005-2018



# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 3: Guadalquivir Valley

Montly means daily O<sub>3</sub> máxima of 8-h moving averages, 2005 – 2018

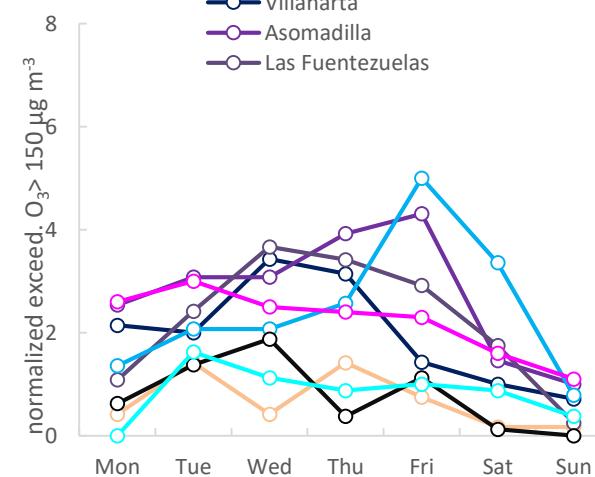
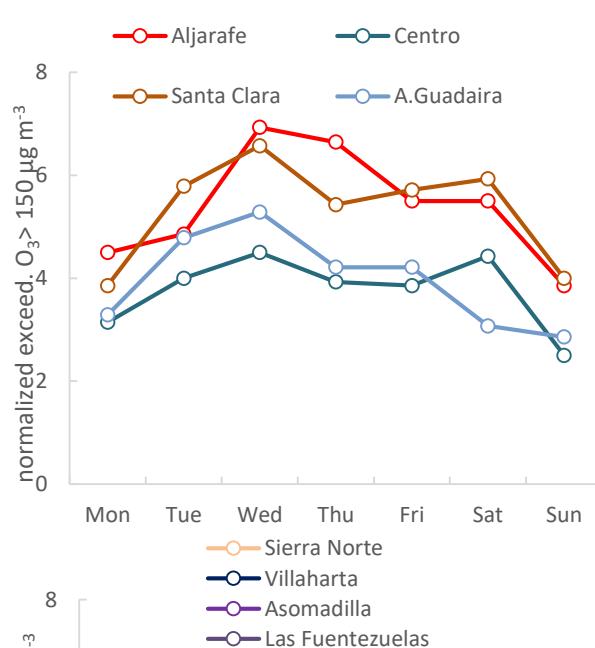
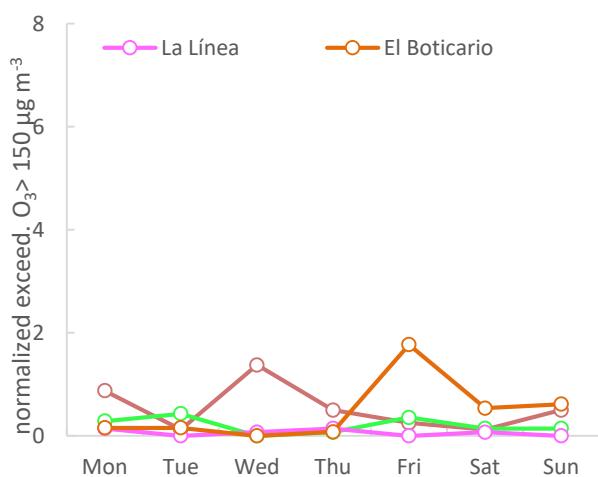
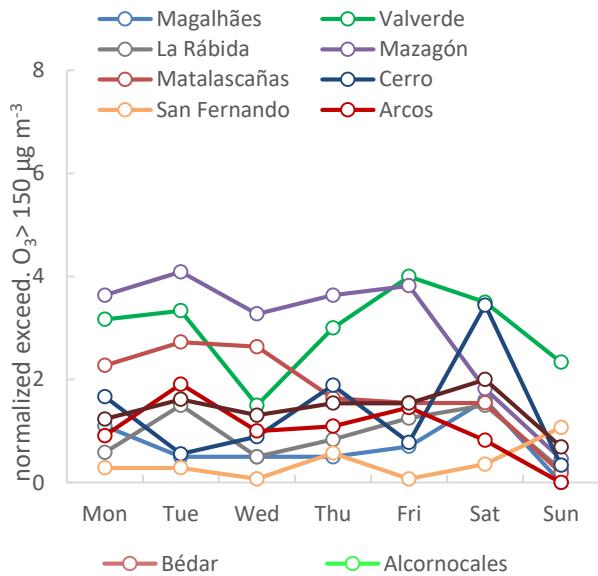


a

# Origen de los episodios de O<sub>3</sub> en España

## Case study 3: Guadalquivir Valley

2005-2018 montly averages of hourly exceedances site<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> of O<sub>3</sub> 150 µg m<sup>-3</sup>



# Consideraciones finales

- El problema del O<sub>3</sub> es uno de los más complejos en la calidad del aire; las soluciones serán por tanto complejas también
- Las superaciones de 180 µg m<sup>-3</sup> de h-O<sub>3</sub> se registran en 7 áreas específicas de España y tienen contribuciones locales, regionales y de larga distancia. Se necesitan políticas a 3 escalas, PERO LA LOCAL / REGIONAL ES MUY IMPORTANTE para reducir los episodios más agudos
- La contribución de las 3 escalas al O<sub>3</sub> varía en las diferentes cuencas y en el tiempo
- Las diferentes cuencas aéreas requieren un estudios individualizado pero teniendo en cuenta aportes externos a diferentes escalas
- Para reducir el O<sub>3</sub> es necesario disminuir los precursores estructuralmente (mayo-agosto), además de aplicar medidas episódicas; para ello son necesarios estudios de modelización-sensibilidad
- Muy IMPORTANTE TENER EN CUENTA CONCEPTOS DE CARGA CRÍTICA: Muchos focos en una zona, todos cumpliendo la legislación en misiones de precursores pueden dar problemas grandes de O<sub>3</sub>.
- Las medidas episódicas pueden ser efectivas para los episodios más agudos si:
  - Se llevan a cabo pronósticos meteorológicos de episodios de recirculación y profundidad de la capa de mezcla (Millán et al., 1997 y 2000)
  - Estudios de sensibilidad específicos para reducciones de COV y NOX.
- Los episodios máximos disminuyeron en la última década y el O<sub>3</sub> urbano está creciendo y el impacto en el aumento de los radicales (y PM2.5 y OVOCs) ya está demostrado

# Agradecimientos



**UIMP**



**house.**

HIGH OZONE, ULTRAFINE PARTICLES AND  
SECONDARY ORGANIC AEROSOLS  
CGL2016-78594-R

**¡Muchas gracias por su atención!**  
**Xavier.querol@idaea.csic.es**