

Episodios de contaminación por ozono y partículas ultra-finas en España



**VIII SEMINARIO: SEGUIMIENTO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA RED DE PARQUES NACIONALES
Valsain (Segovia), 24-26 de septiembre de 2018**

Xavier Querol

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC



house



**HIGH OZONE, ULTRAFINE PARTICLES AND
SECONDARY ORGANIC AEROSOLS**

CGL2016-78594-R

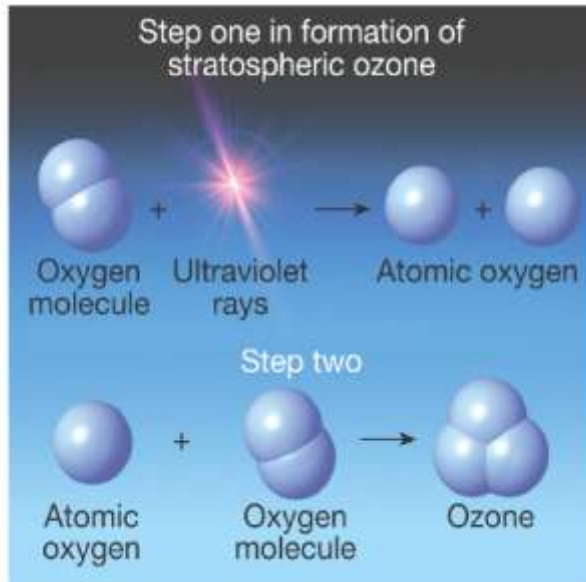
Contenidos

- Breve revisión de conceptos básicos sobre O_3
- El O_3 en España y tendencias temporales
- Origen de episodios de O_3 en tres cuencas atmosféricas



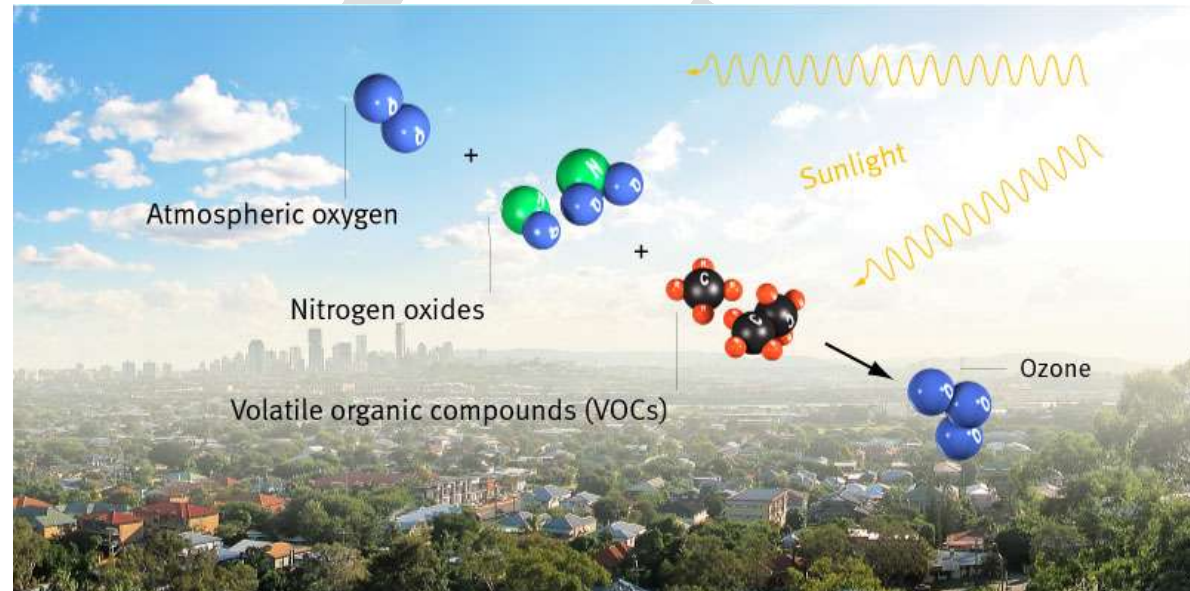
Generalitat de Catalunya
**Departament de Territori
i Sostenibilitat**

O_3 en estratosfera



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

O_3 en troposfera



<https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air-pollution/ozone/>

Queensland State Government, Australia

Conceptos básicos del O₃

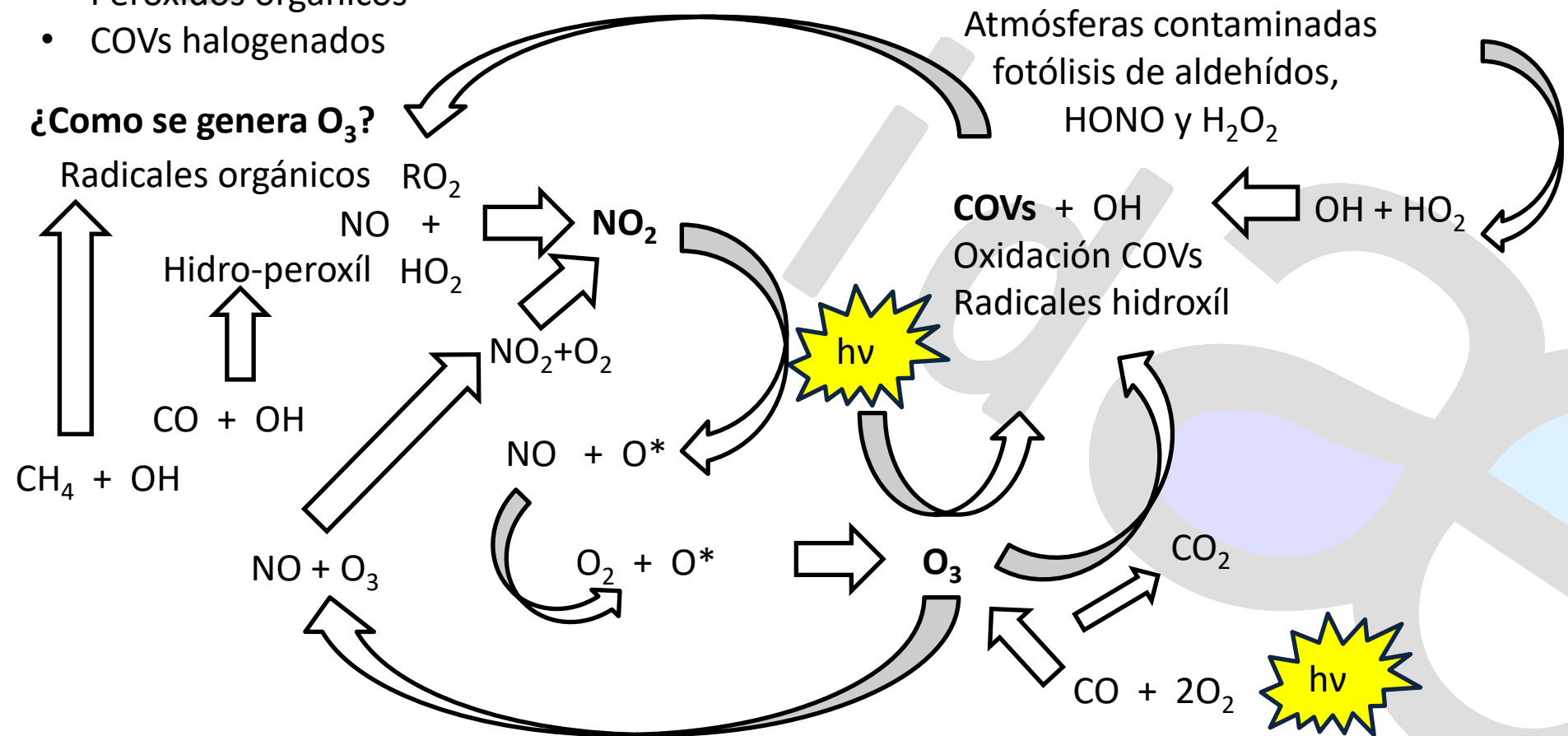
COVs relevantes para formar O₃

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

Vida media en atmósfera

- Isopreno 1h
- Metano 10 años

¿Como se genera O₃?



Conceptos básicos del O₃

¿Cómo se genera?



<http://www.geo.sunysb.edu/ess-workshops/lesson-plans.html>

¿Cómo se reduce?

- Reacción con la vegetación:
 - Deposición estomatal
 - No estomatal
- Reacción con otros gases i partículas
- Deposición en el agua

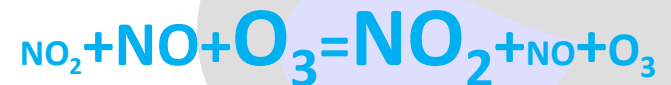
En zonas pobladas:

NO_x (tráfico+indust.+gen.elec.)

NO_x = NO₂ + NO (dominante)

Genera O₃ con COVs

Consume O₃



Conceptos básicos del O₃

Reactividad de los COVs

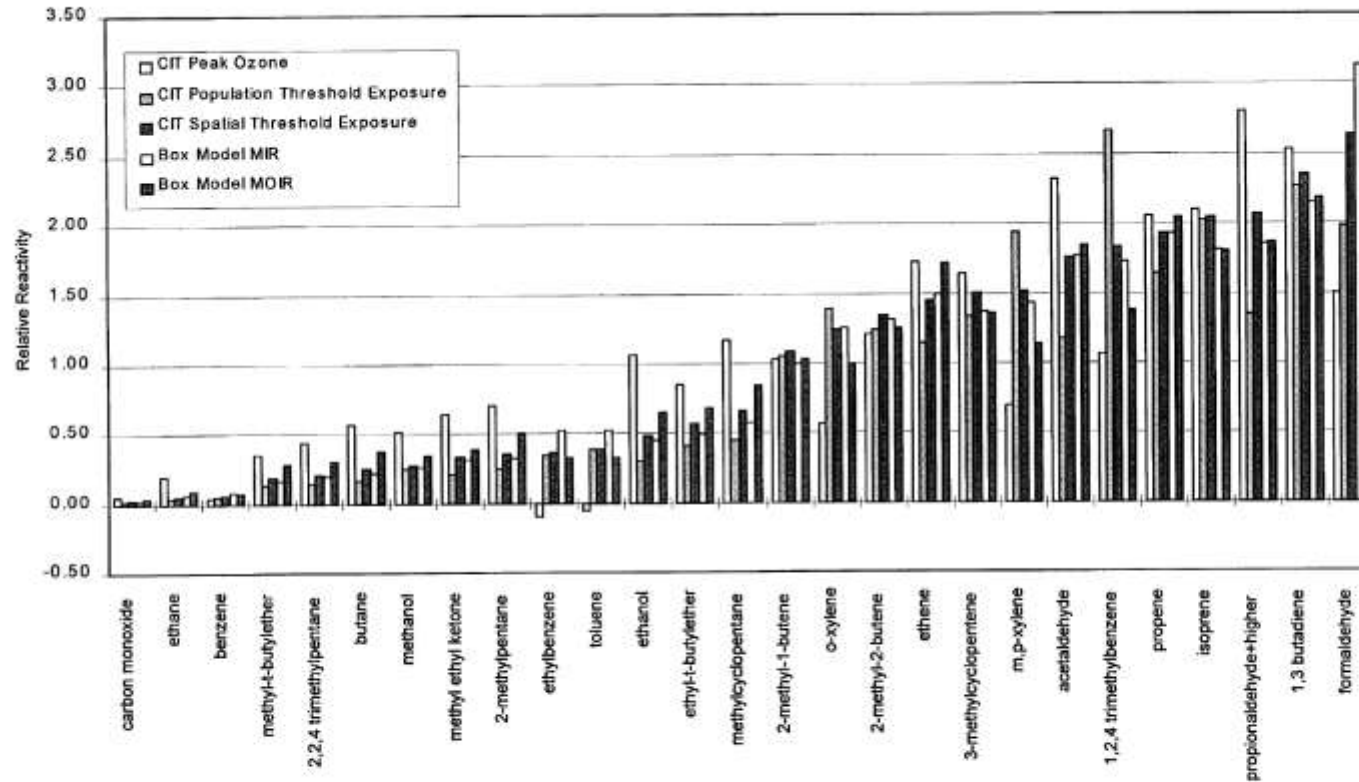


Figure 3-4

Comparison of three-dimensional- and trajectory-modeled relative reactivities.

Source: Bergin et al. 1998a. Reprinted with permission from Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation; copyright 1998, John Wiley & Sons, New York.

Conceptos básicos del O₃

Potencial de formación de O₃ en base a COVs medidos con HR-ToF-PTRMS
En Majadahonda (Madrid) Julio de 2016 (Querol X., et al., 2018, ACP)

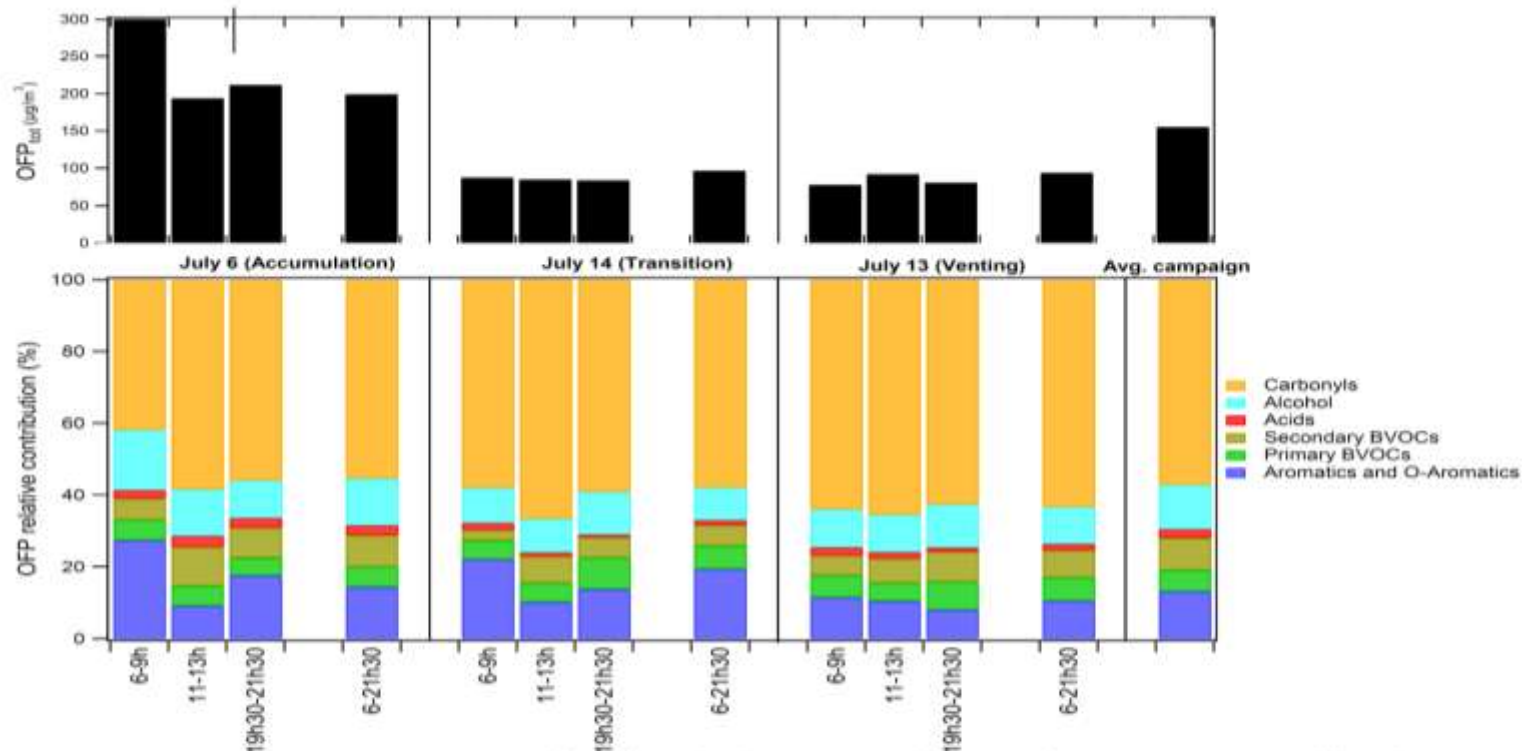
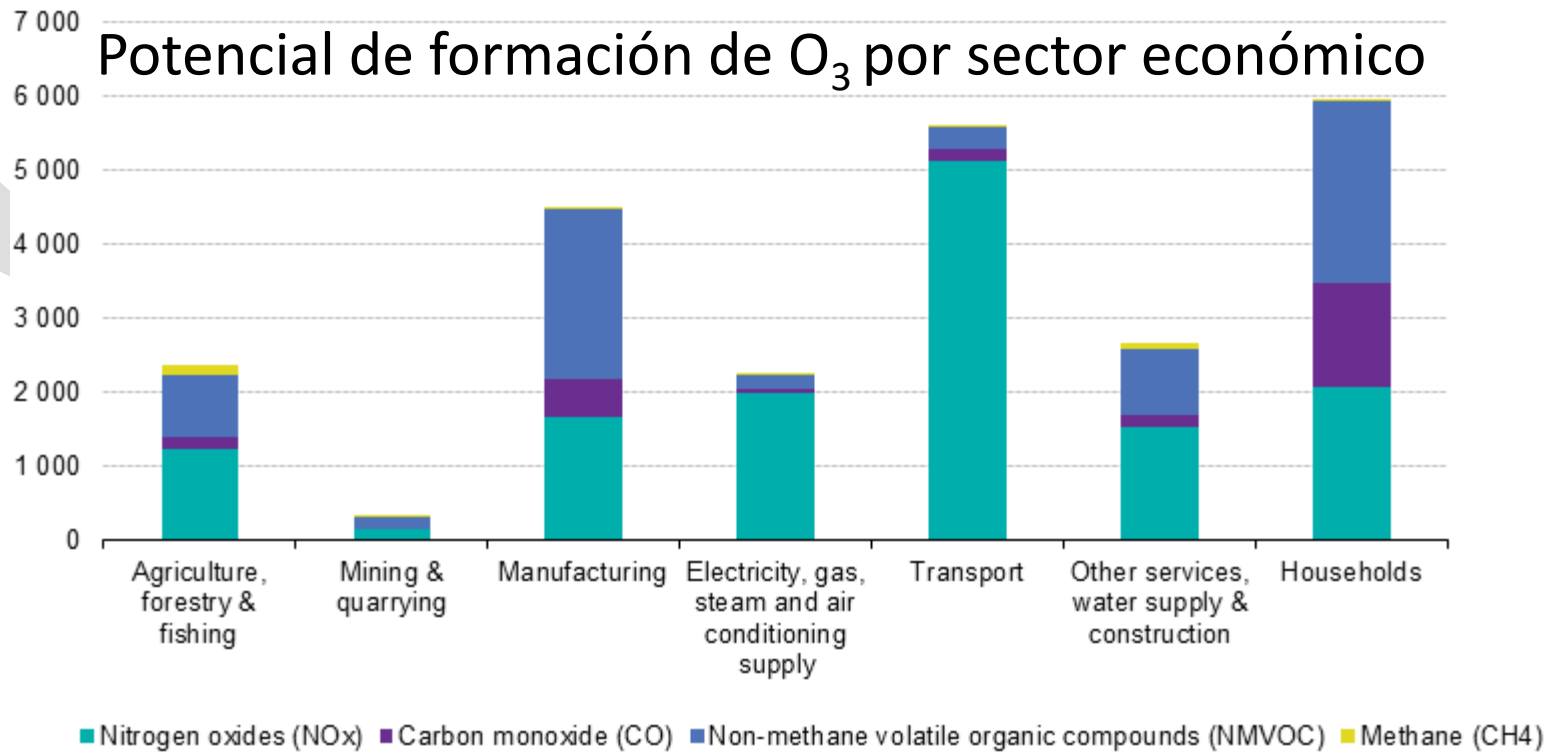


Figure S1. Ozone Formation Potential (OFP) and relative contribution of VOCs as measured by the PTR-ToF-MS (ISCIII site) to the total OFP for 3 selected days : 06/07/2016 (accumulation day), 14/07/2016 (transition day) and 13/07/2016 (venting day). For each day, we considered 3 distinct periods: Morning 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.

Conceptos básicos del O₃

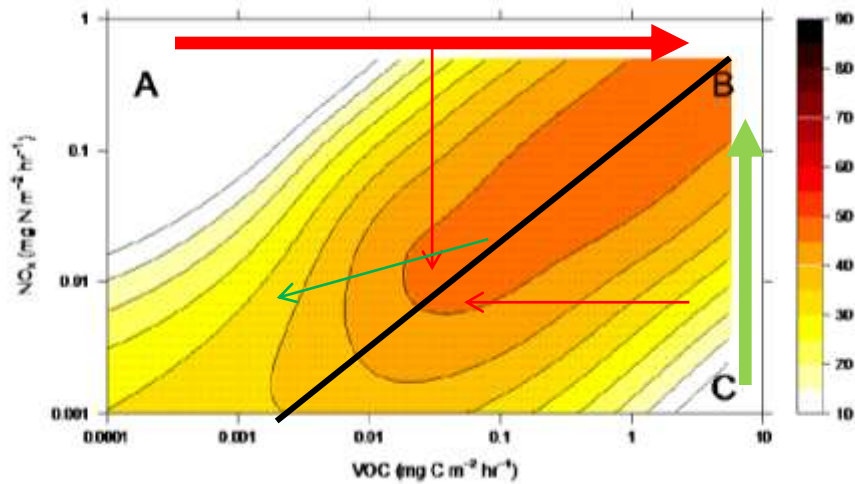


*Note about Methane: relatively low emissions in NMVOC-equivalents renders them often unseen in the figure above

[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Tropospheric_ozone_formation_potential_emissions,_analysis_by_economic_activity,_EU-27,_2012_\(thousand_tonnes_of_NMVOC_equivalents_of_NOx,_CO,_NMVOC_and_CH4\)_V2.png&oldid=218883](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Tropospheric_ozone_formation_potential_emissions,_analysis_by_economic_activity,_EU-27,_2012_(thousand_tonnes_of_NMVOC_equivalents_of_NOx,_CO,_NMVOC_and_CH4)_V2.png&oldid=218883)

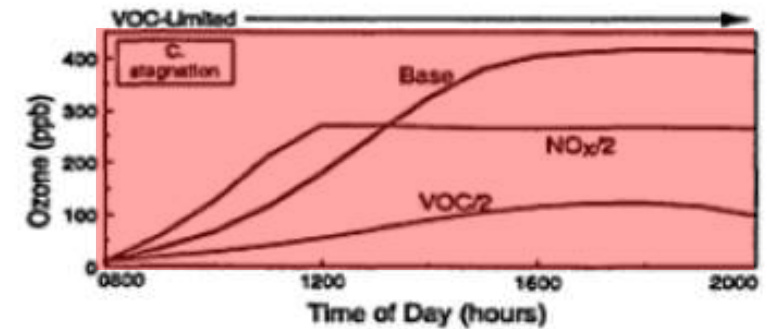
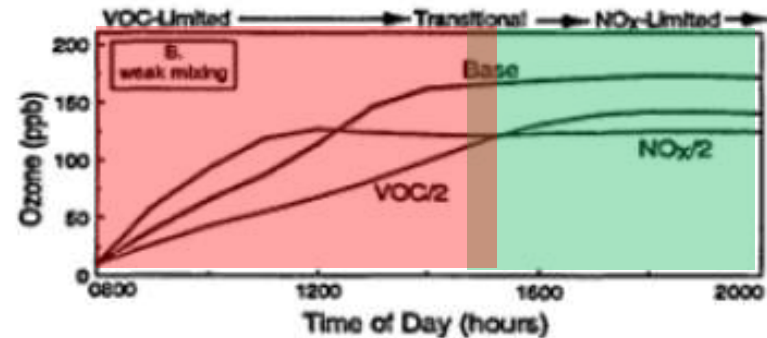
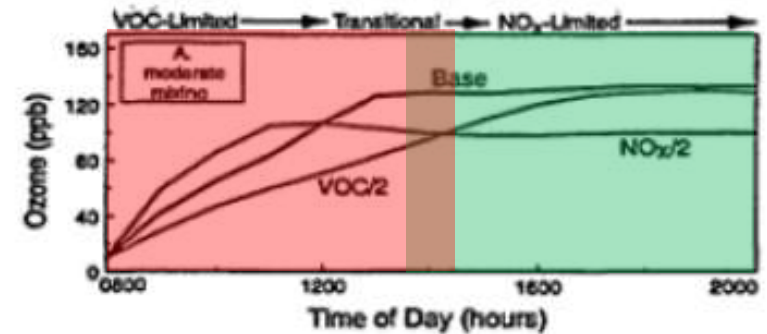
Conceptos básicos del O₃

Sensitiva a los COVs Radicales OH < NO_x



Monks et al., 2015, ACP

Sensitiva a los NO_x
Radicales OH > NO_x



Niveles y tendencias de O₃ en España

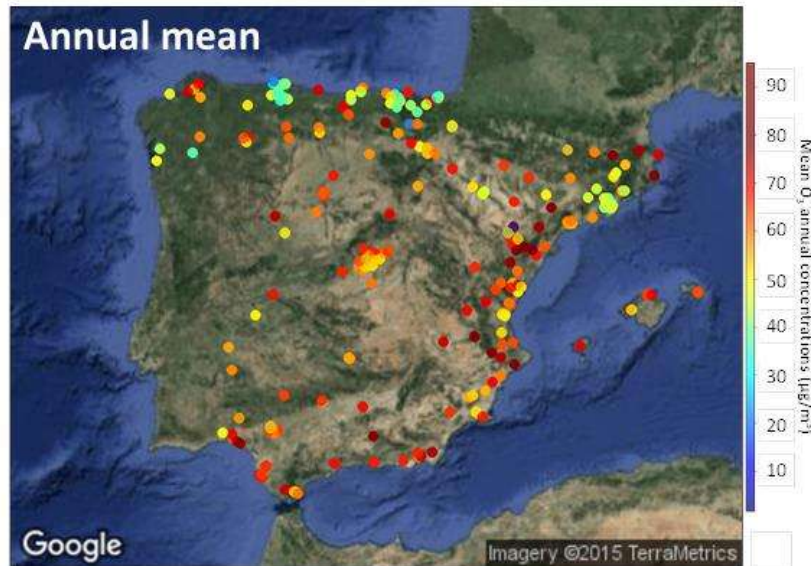
- Analysis of 2000-2015 O₃ data in Spain



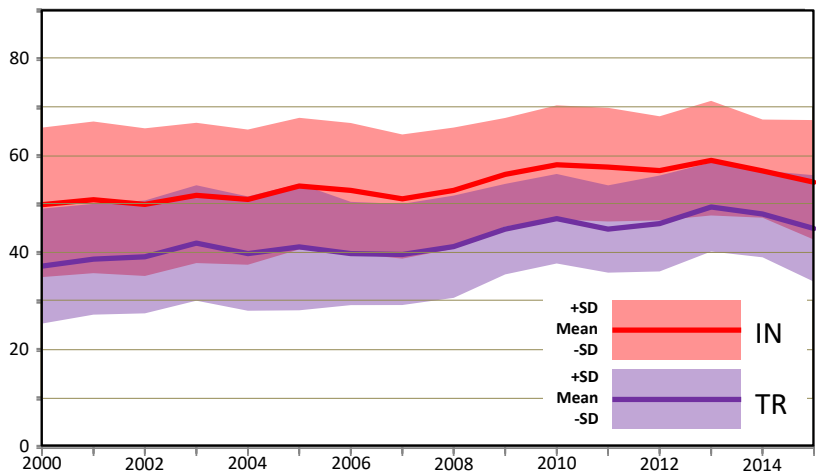
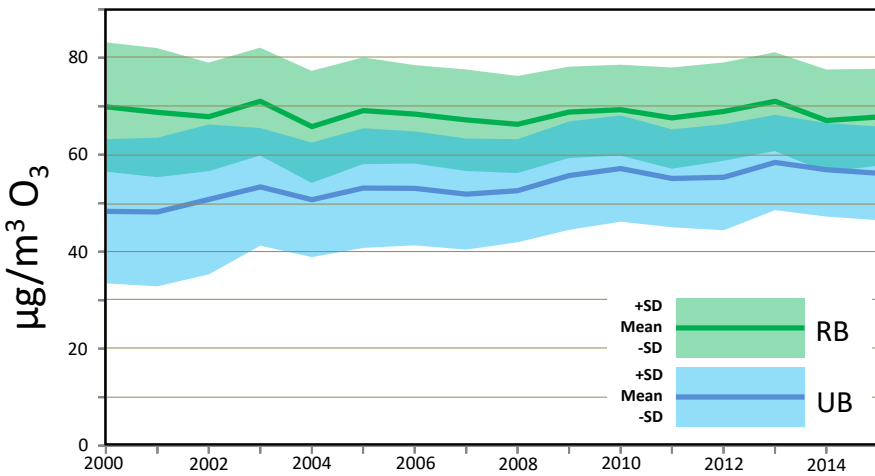
- 245 AQ monitoring sites
- Measuring 10/16 years
- With data for 2014-2015
- >85% data coverage in summer
- Used at least 1 year for official AQ reporting to the EC

QUEROL X., ALASTUEY A., RECHE C., ORIO A., PALLARES M., REINA F., DIEGUEZ JJ., MANTILLA E., ESCUDERO M., ALONSO L., GANGOITI G., MILLÁN M. On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Science of the Total Environment* 572 (2016) 379-389.

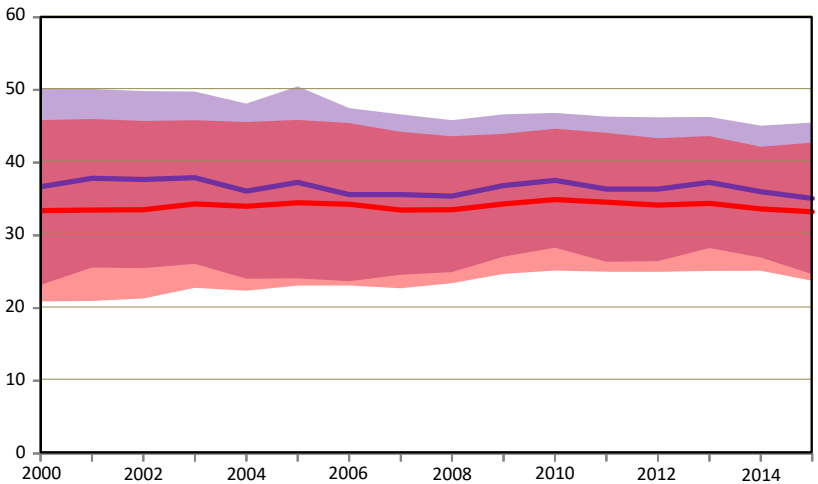
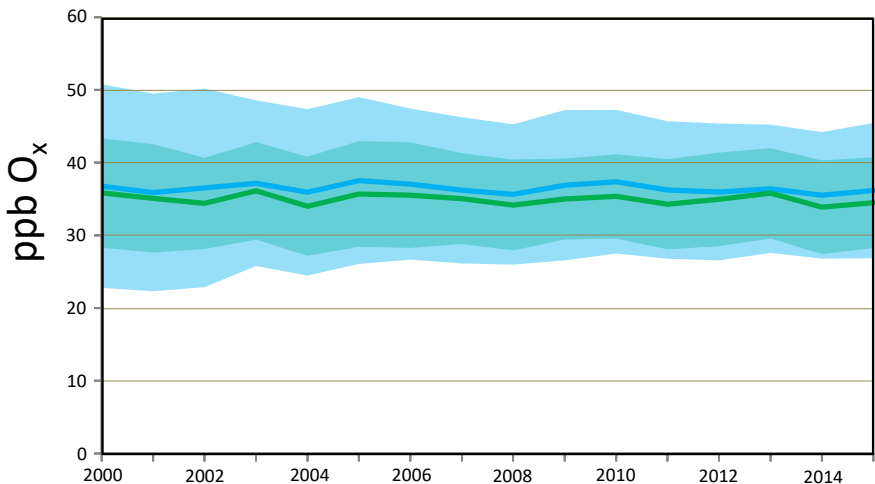
Niveles y tendencias de O₃ en España



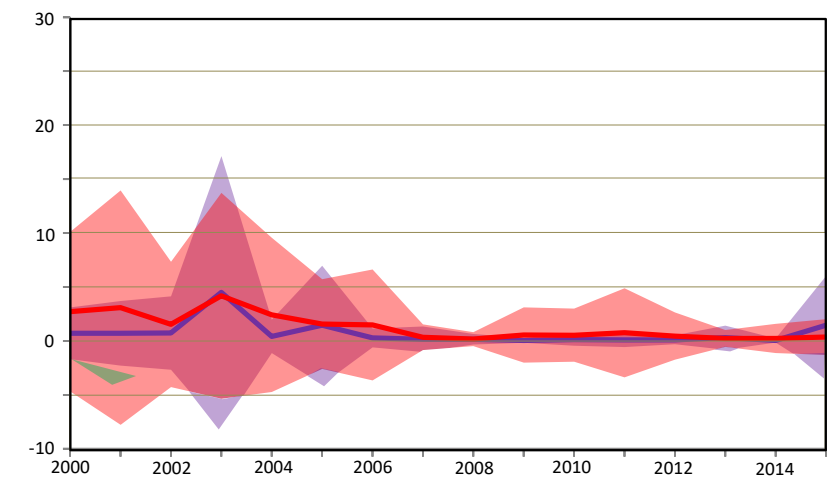
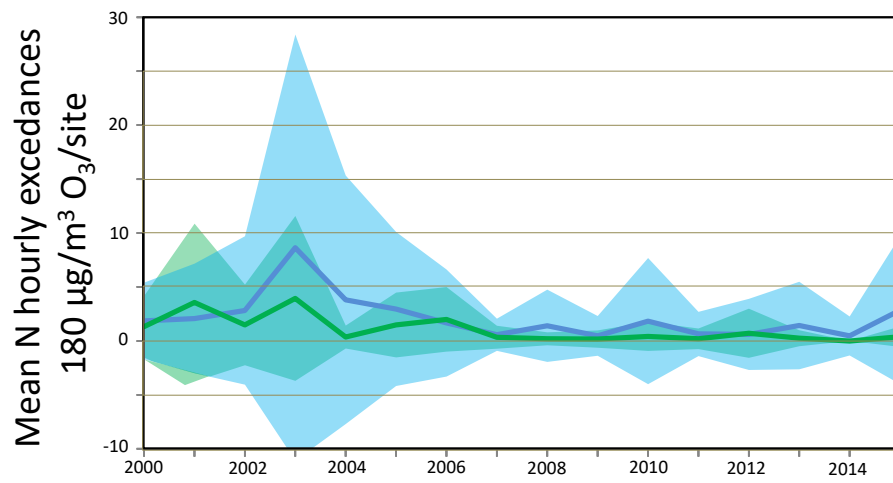
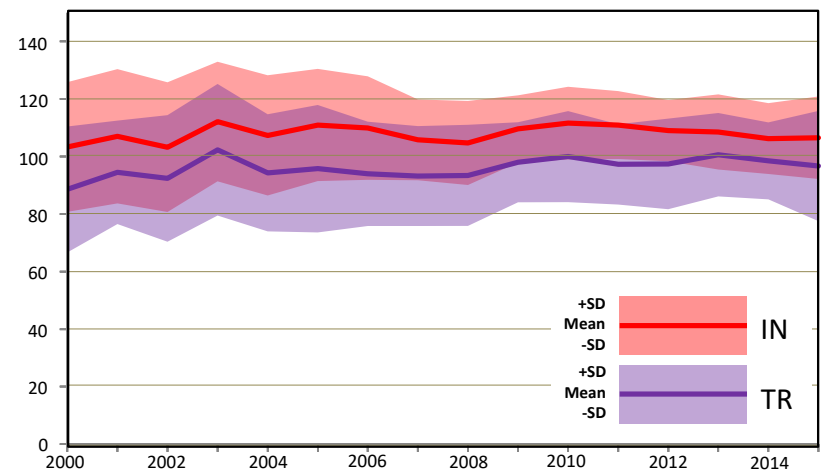
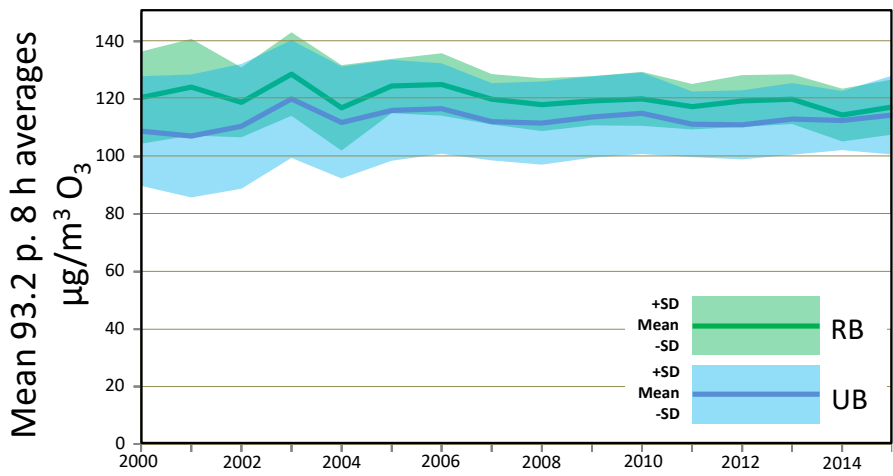
Niveles y tendencias de O₃ en España



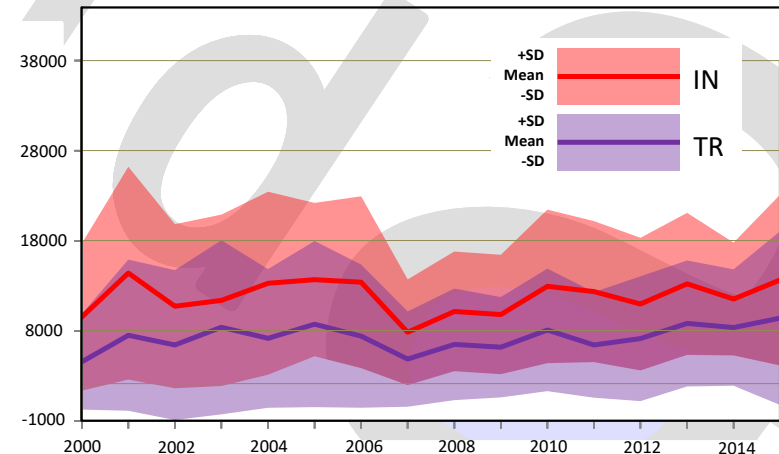
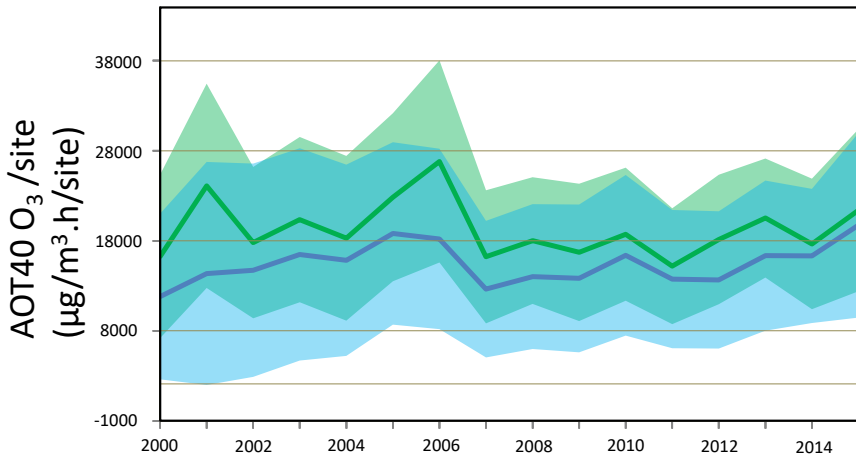
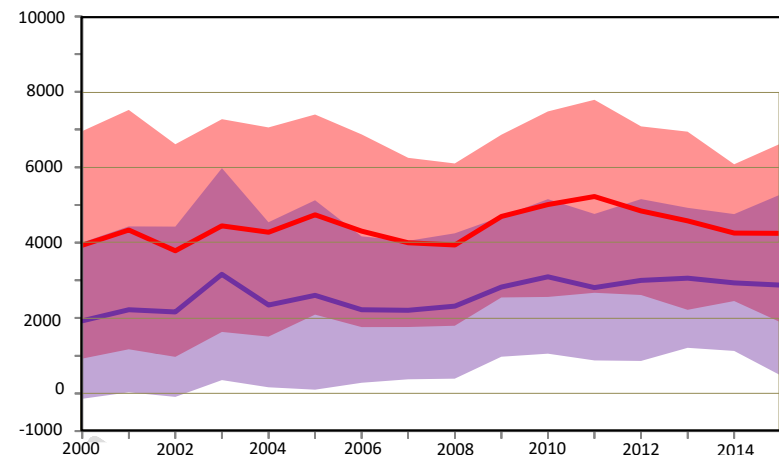
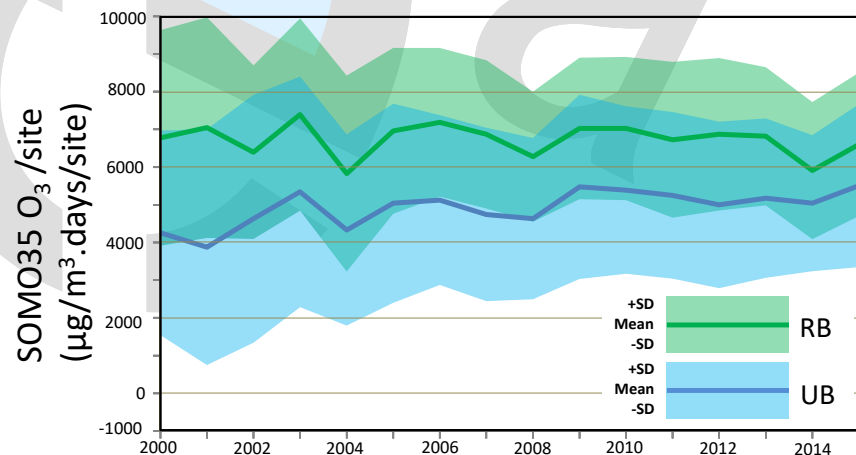
O_x=O₃+NO₂, reduces the effect of O₃ titration by NO



Niveles y tendencias de O₃ en España

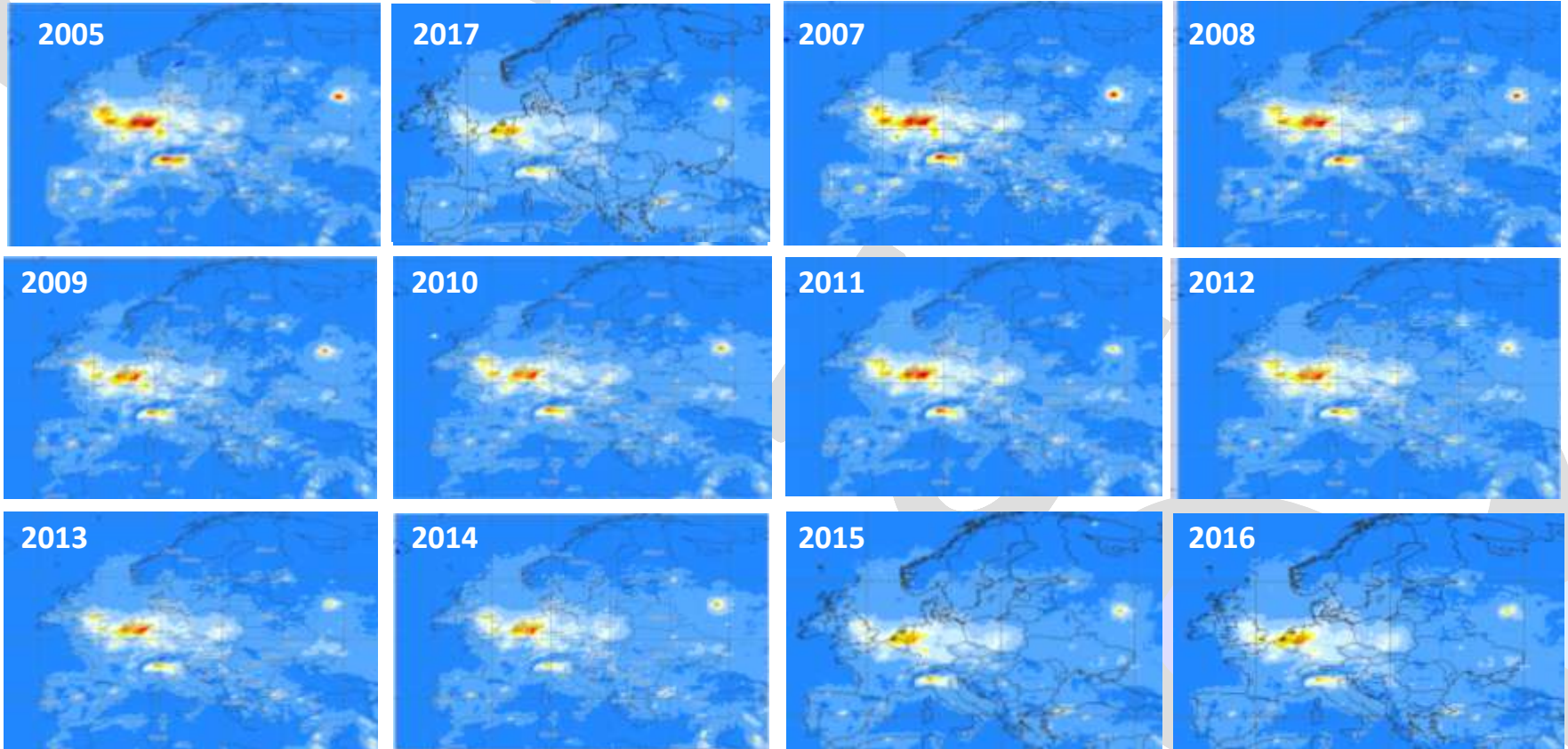
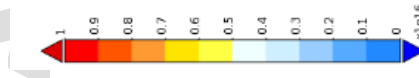


Niveles y tendencias de O₃ en España

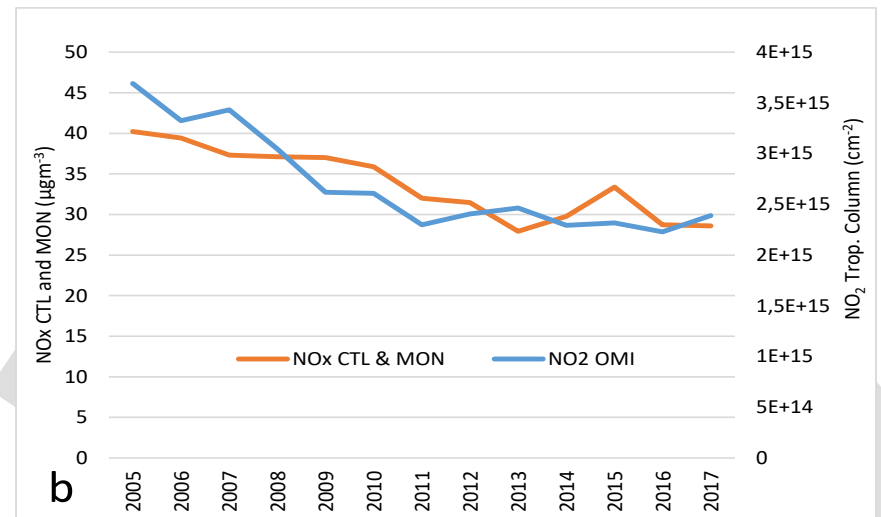
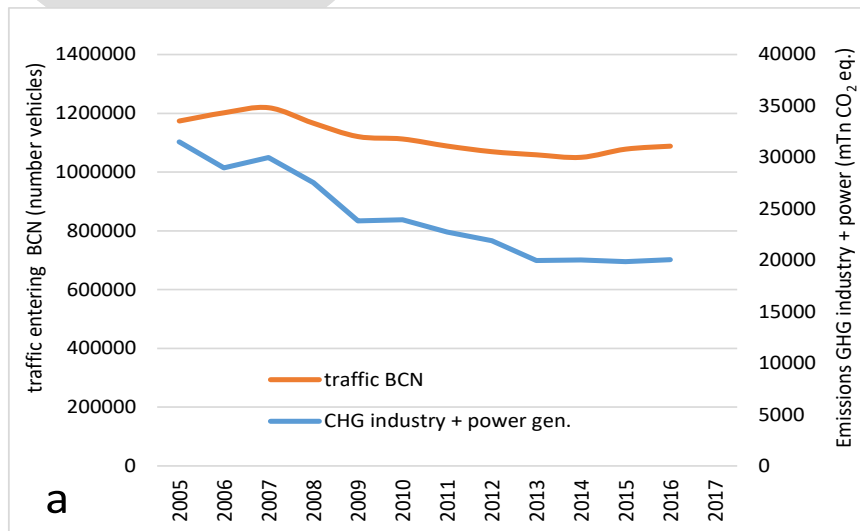


Niveles y tendencias de O₃ en España

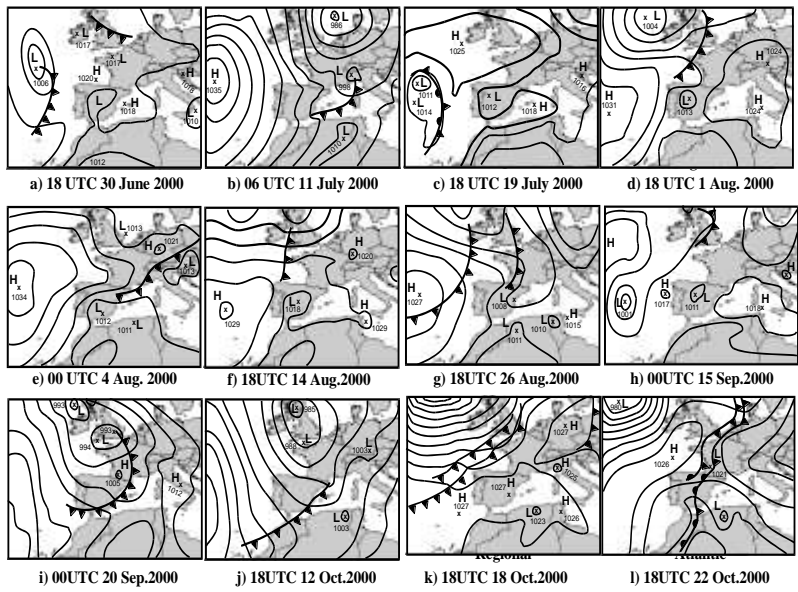
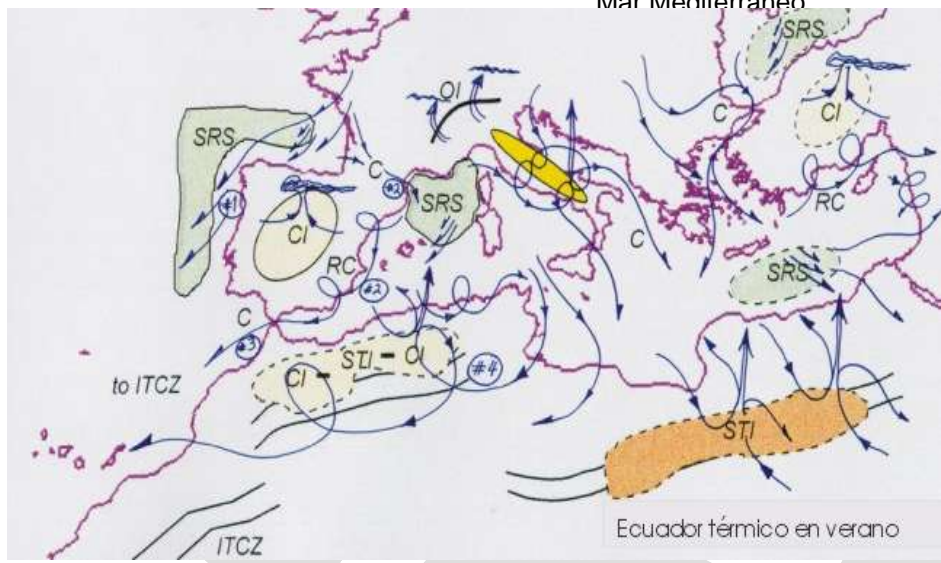
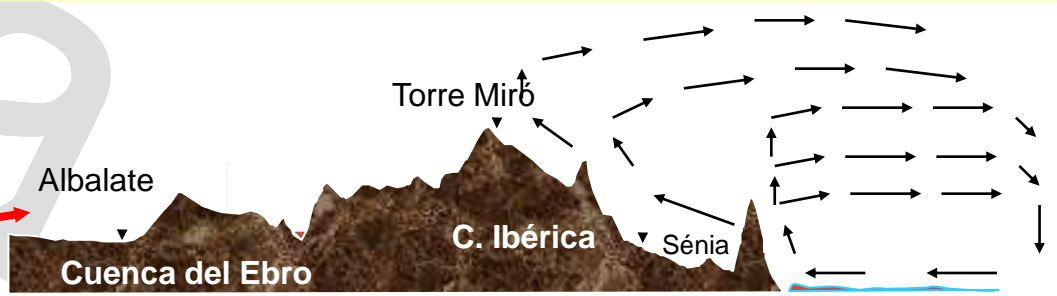
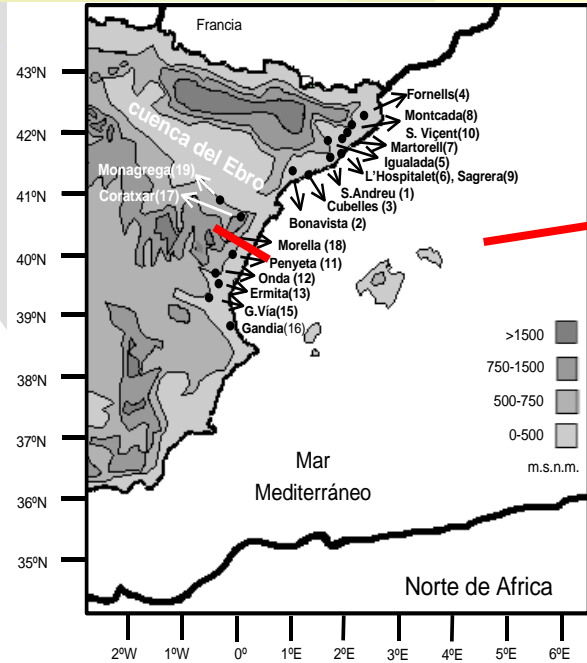
NASA NO₂ OMI level 3 Plotted using the Giovanni online data system, developed and maintained by the NASA GES DISC
Mean annual tropospheric NO₂ column (clear, 0-30% cloud) (10^{14} molec/cm²)



Niveles y tendencias de O₃ en España



Origen de episodios de O₃ en España



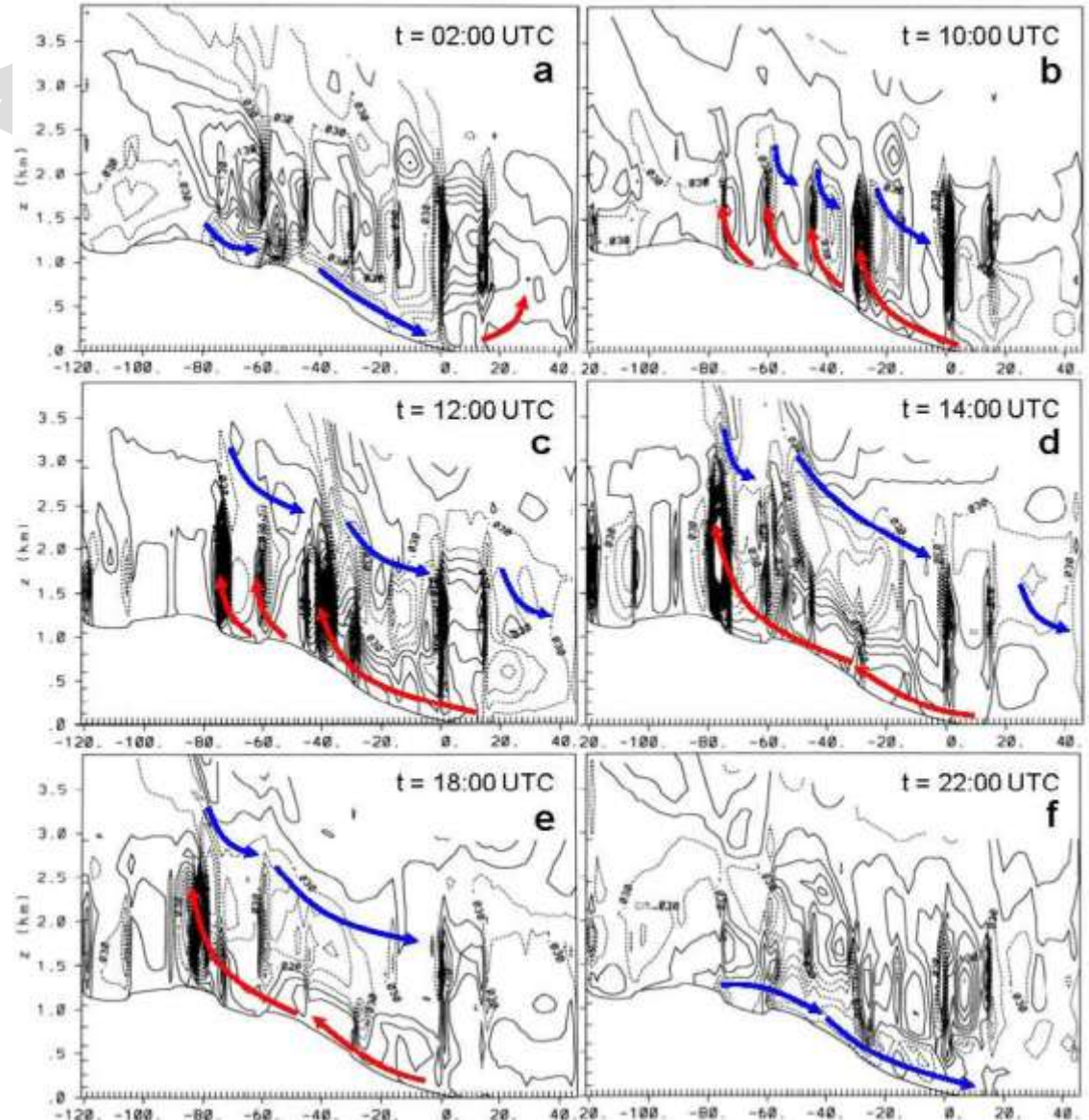
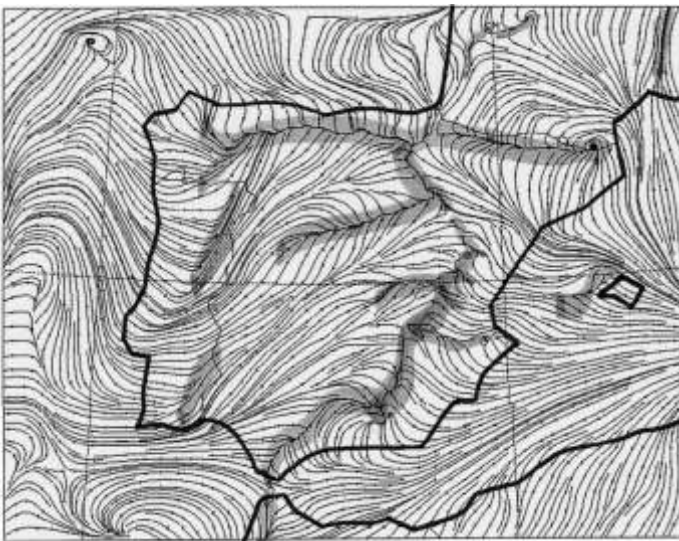
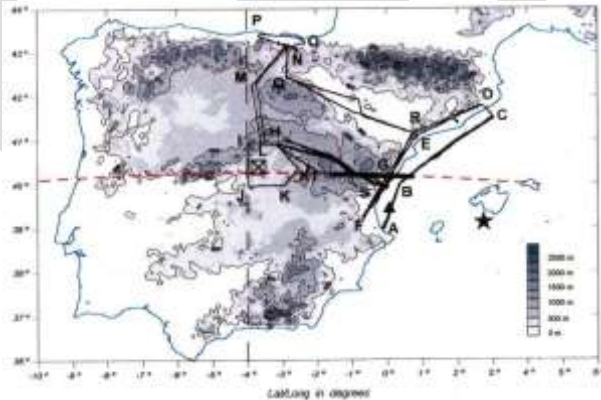
Millán et al., 1991, 1996a, 1996b, 1996c, 2000, 2002, 2014; Millán, 2002a; Millán and Sanz, 1999; Mantilla et al., 1997; Salvador et al., 1997, 1999; Gangoiti et al., 2001; Stein et al., 2004, 2005; Castell et al., 2008a, 2008b, 2012; Dieguez et al., 2009, 2014, Plaza et al., 1997

Origen de episodios de O₃ en España

Salvador et al. (1997) Int. J. Env. Poll.

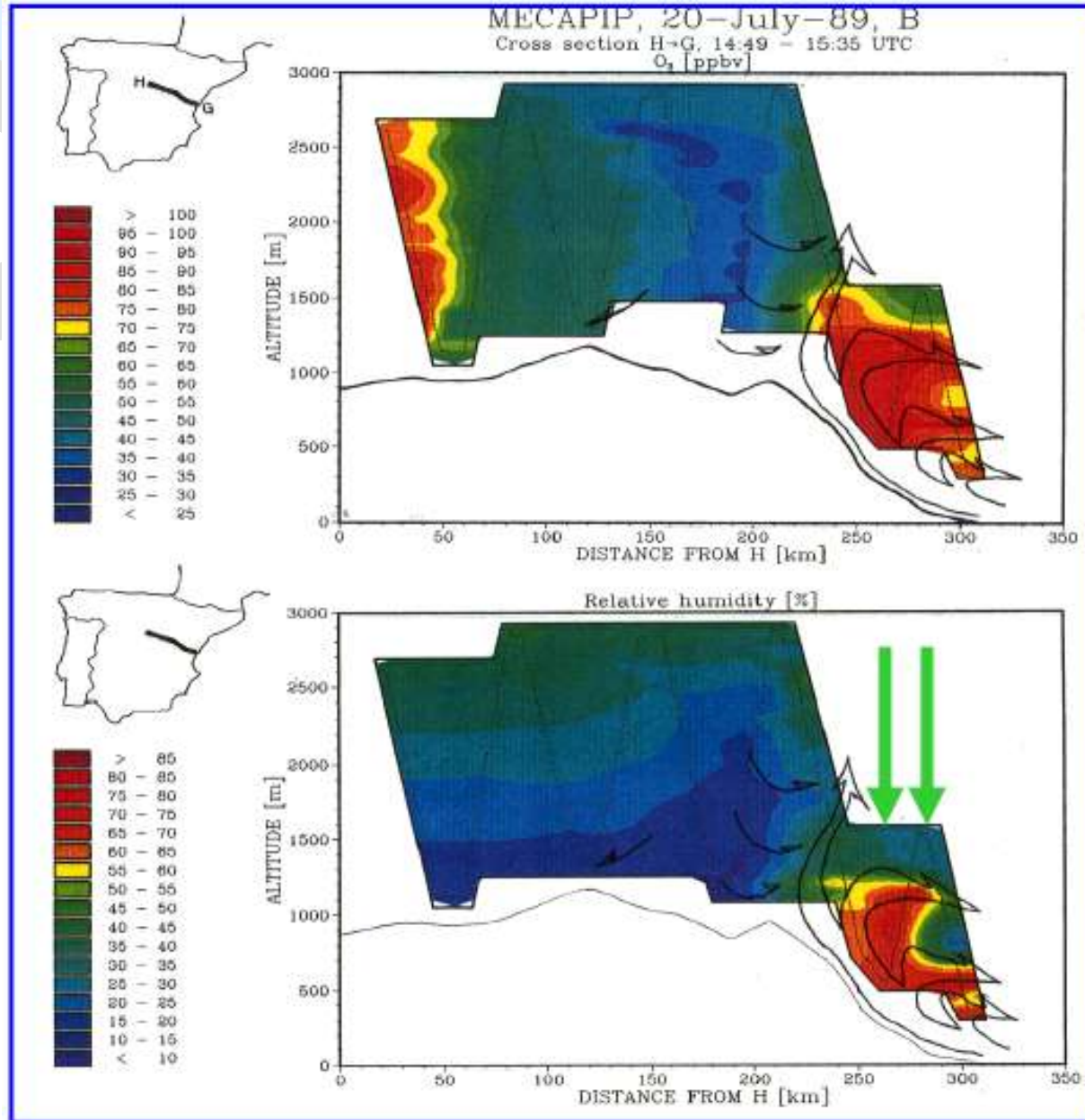
MECAPIP 27 - July - 1989 (ω Component)

Millán et al (2002) Environ Poll.



Courtesy M. Millán, CEAM

Origen de episodios de O₃ en España

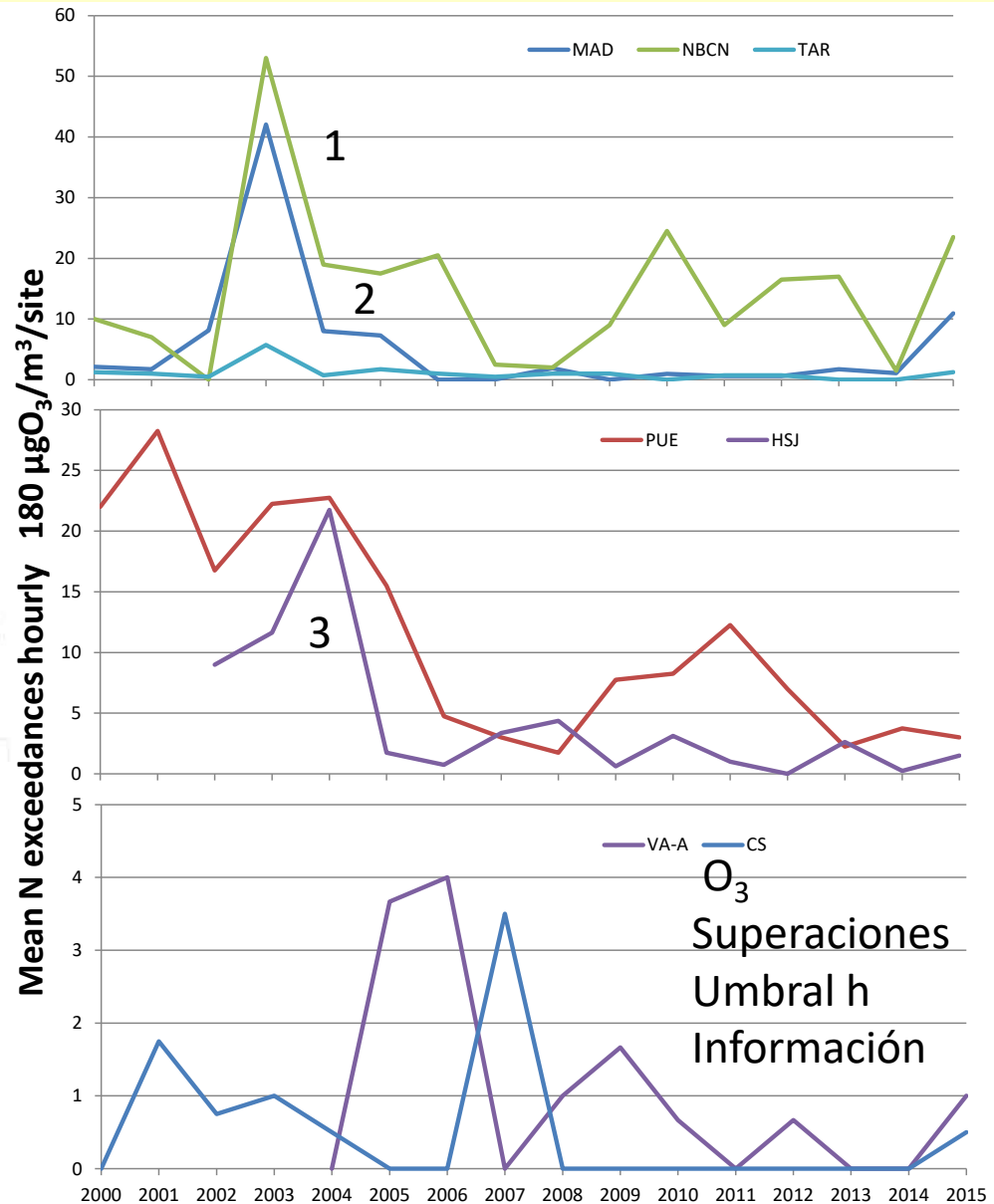
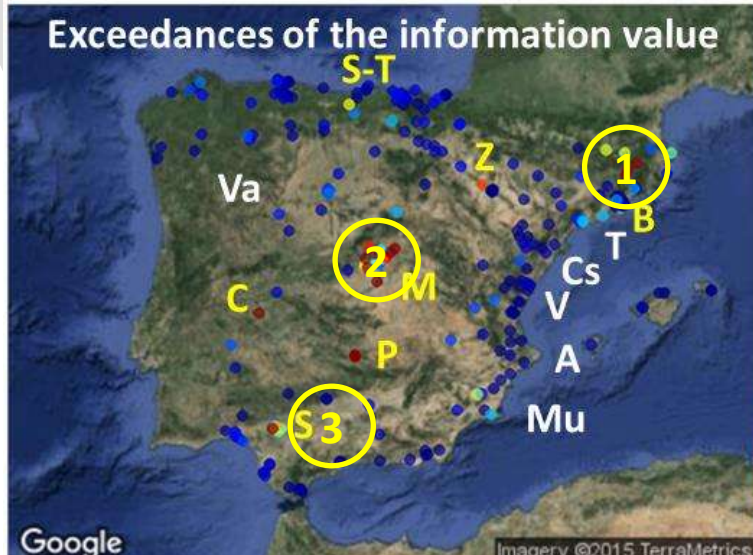


Courtesy
M. Millán, CEAM

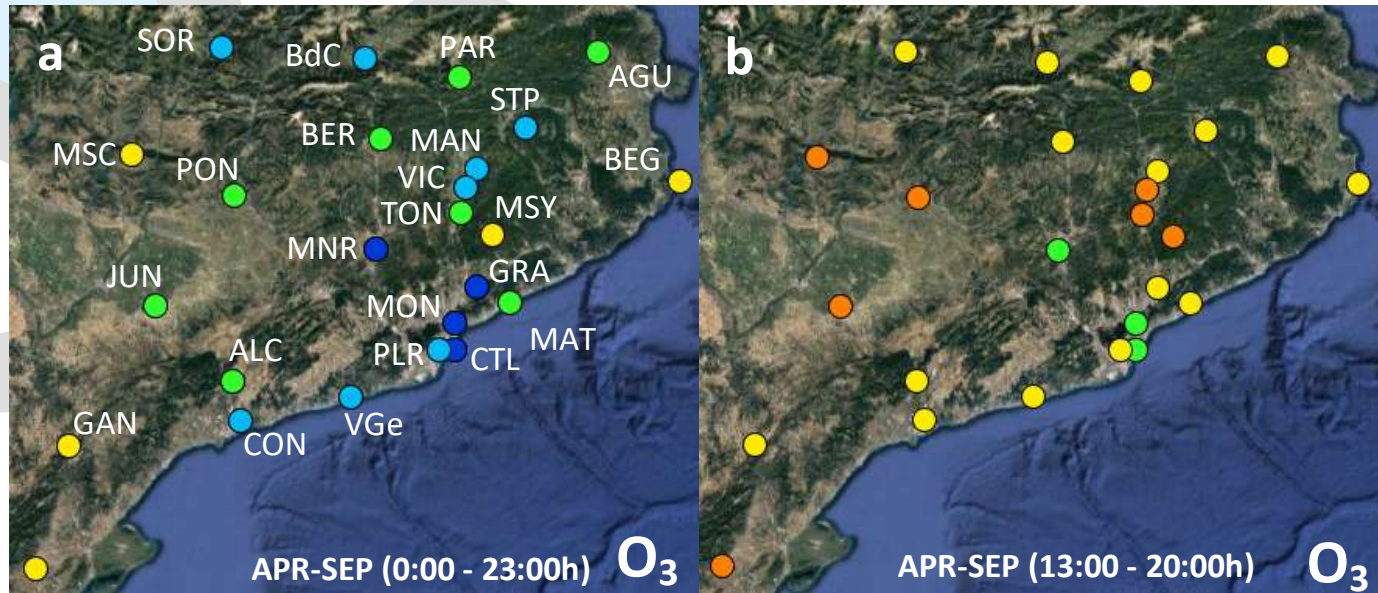
Millán et al (1996)
Atmos Environ

Origen de episodios de O₃ en España

Episodios en 3 cuencas atmosféricas españolas

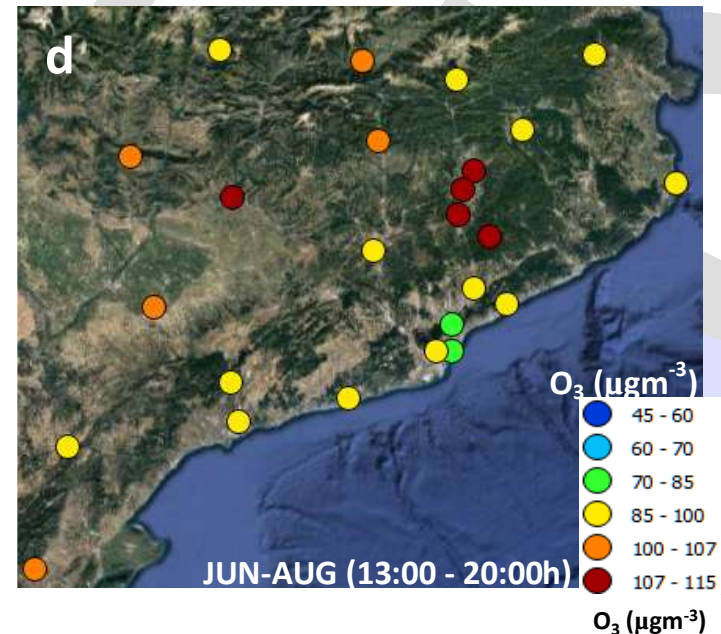


Origen de episodios de O₃ en España



2005-2017

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



Origen de episodios de O₃ en España

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic

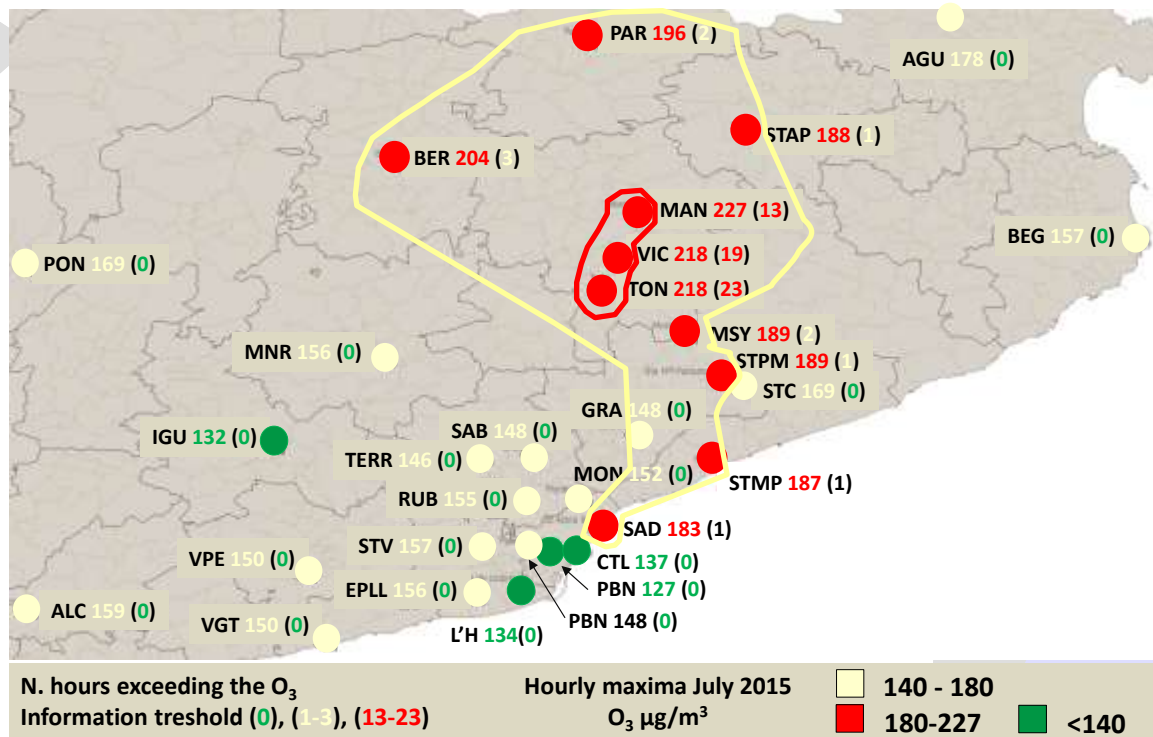
2005-2017 (media Abril-Septiembre)

O ₃ APR-SEP	type	period	years	initial concentration	%/year	%/year min	%/year max	%/period	units/year	units/year min	units/year max	units/period	p-Value
CTL	UB	2006-2017	13	45,2	1,4	-0,6	2,4	17,8	0,6	-0,3	1,1	8,4	+
MON	SUT	2005-2017	13	41,5	3,2	1,3	6,0	42,1	1,3	0,6	2,2	16,5	**
MAN	SUB	2006-2017	12	58,0	1,3	0,0	2,5	15,9	0,7	0,0	1,3	8,9	*
TON	RB	2005-2017	13	73,0	0,3	-0,5	1,4	3,7	0,2	-0,4	0,9	2,7	
VIC	SUB	2005-2017	13	61,7	0,3	-0,3	1,7	4,1	0,2	-0,2	1,0	2,5	
BEG	RB	2005-2017	13	88,5	-0,5	-1,0	0,0	-6,1	-0,4	-0,9	0,0	-5,6	
BdC	RB	2005-2017	13	76,7	-1,6	-2,1	0,0	-20,5	-1,2	-1,8	0,0	-15,9	+
BER	SUB	2008-2017	10	72,3	0,7	-0,2	2,5	7,2	0,5	-0,2	1,8	5,4	
AGU	RB	2005-2017	13	88,9	-1,1	-1,6	-0,2	-13,8	-0,9	-1,4	-0,1	-12,2	*
STP	RB	2005-2017	13	68,7	-1,4	-2,6	-0,8	-18,0	-0,9	-1,8	-0,5	-12,3	***
MAT	UB	2006-2017	12	71,6	0,4	-0,3	1,3	4,9	0,3	-0,2	0,9	3,5	+
MNR	UT	2005-2017	13	45,6	2,6	1,8	3,5	33,7	1,3	0,9	1,6	16,3	***
PON	RB	2005-2017	13	72,0	-0,1	-0,8	1,1	-1,5	-0,1	-0,6	0,8	-1,1	
LSE	RB	2005-2017	13	92,8	-0,2	-0,7	0,3	-2,7	-0,2	-0,7	0,3	-2,5	
CON	SUI	2005-2017	13	58,9	0,2	-0,4	1,6	2,9	0,2	-0,2	1,0	2,0	
GAN	RB	2005-2017	13	74,3	0,5	-0,4	2,0	6,1	0,4	-0,4	1,6	5,1	
VGe	SUT	2005-2017	13	65,6	0,4	0,0	0,9	5,4	0,3	0,0	0,6	3,6	
ALC	SUI	2005-2017	13	73,9	0,5	0,0	1,5	6,8	0,4	0,0	1,1	5,1	*

Origen de episodios de O₃ en España

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic

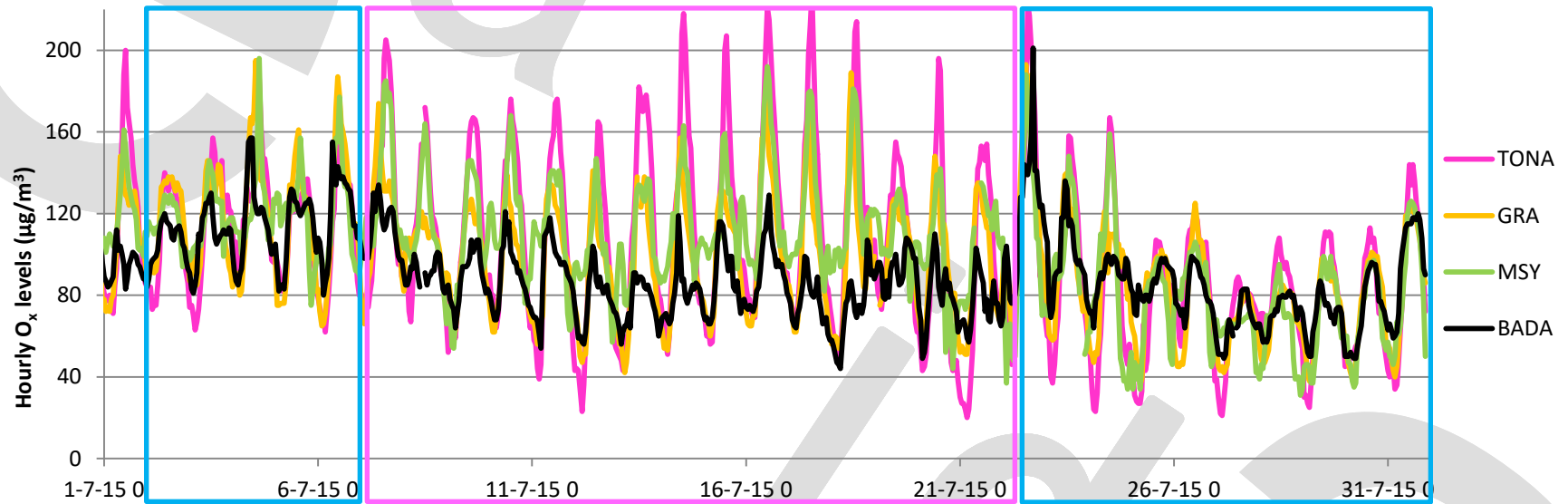
Max-h (N. h >180 µg/m³ O₃) July 2015



Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic

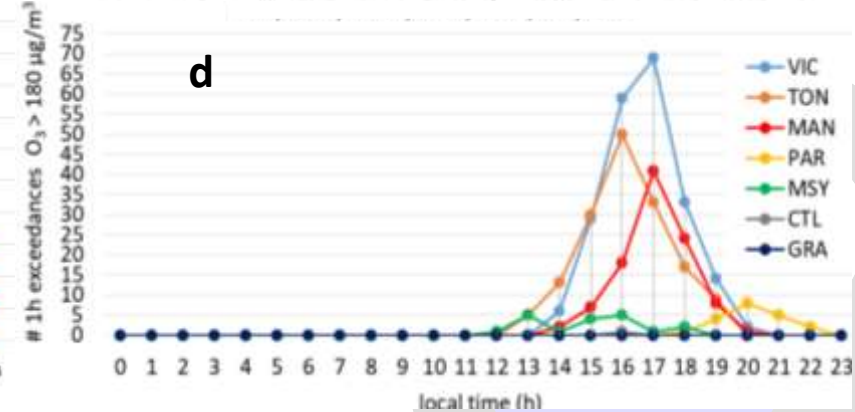
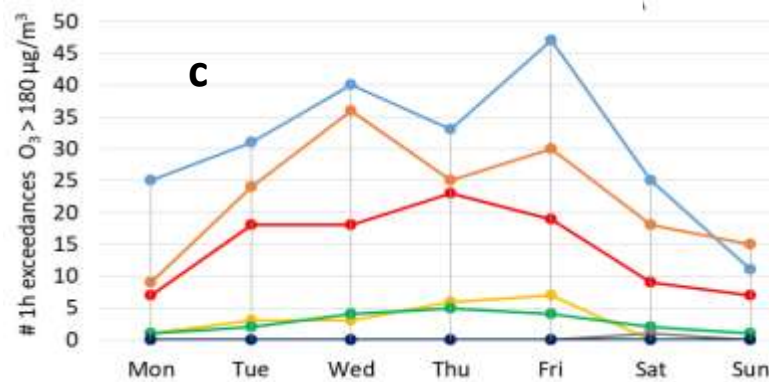
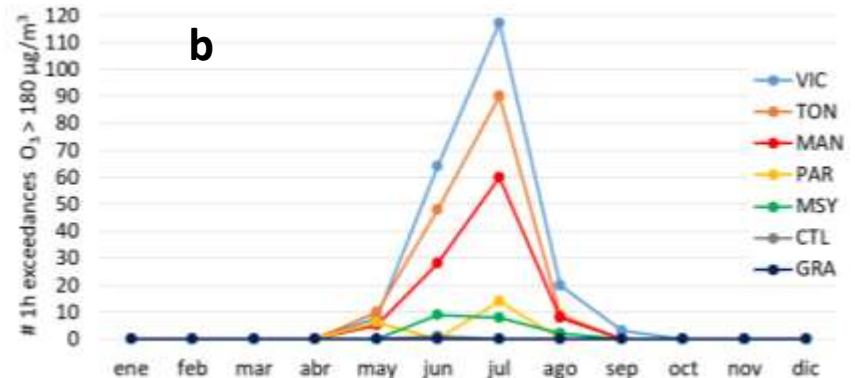
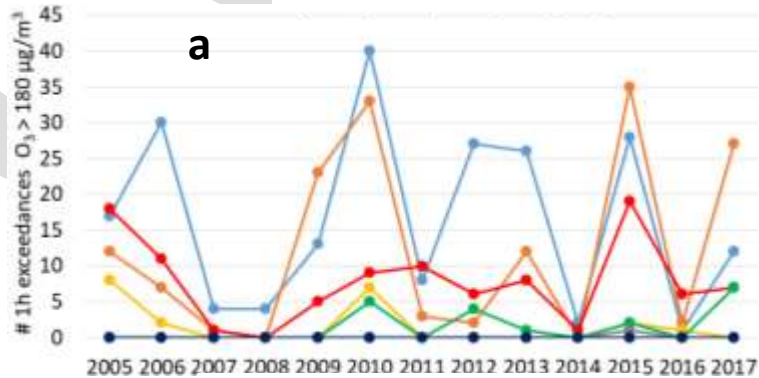
$$h\text{-O}_x = \text{NO}_2 + \text{O}_3$$



Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic

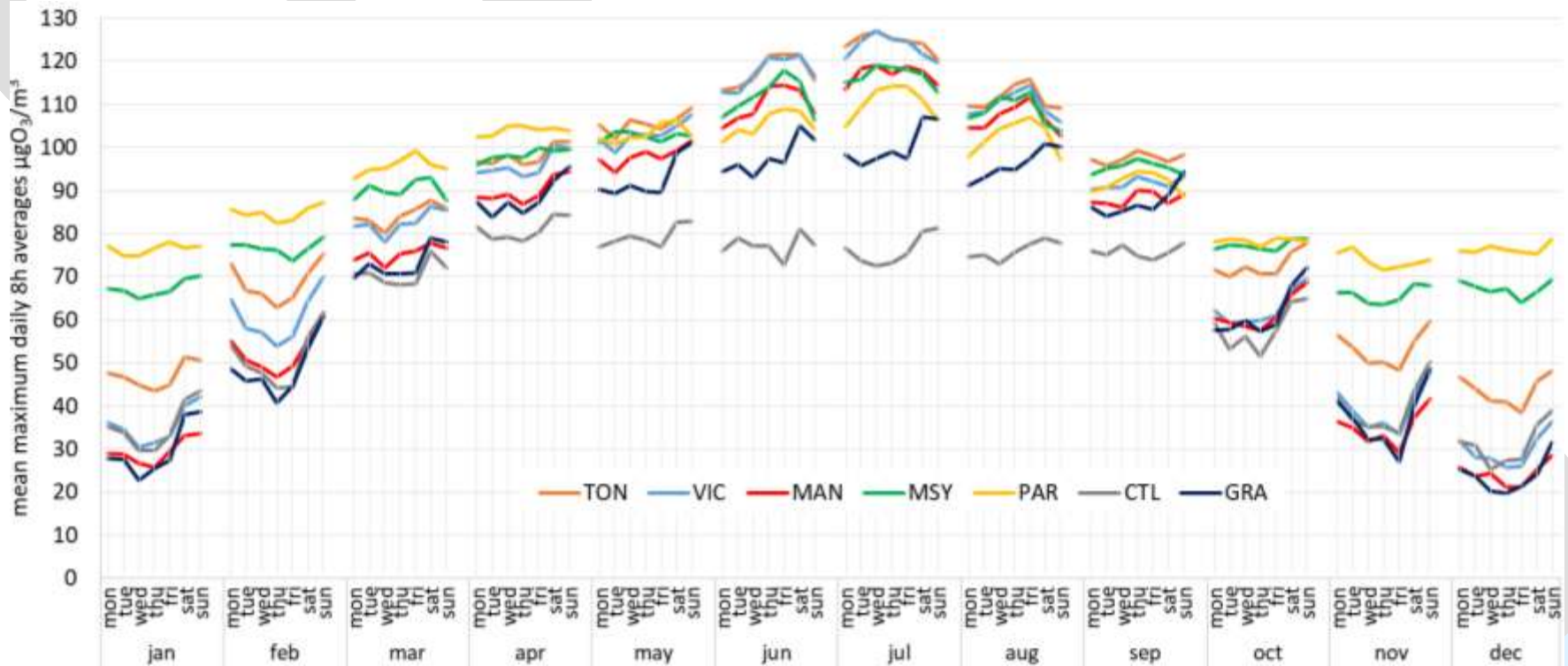
Valores medios 2005-2017



Tesis Final de Master Jordi Massagué (Master Ingeniería Ambiental, UPC-IDAEA-CSIC)

Origen de episodios de O₃

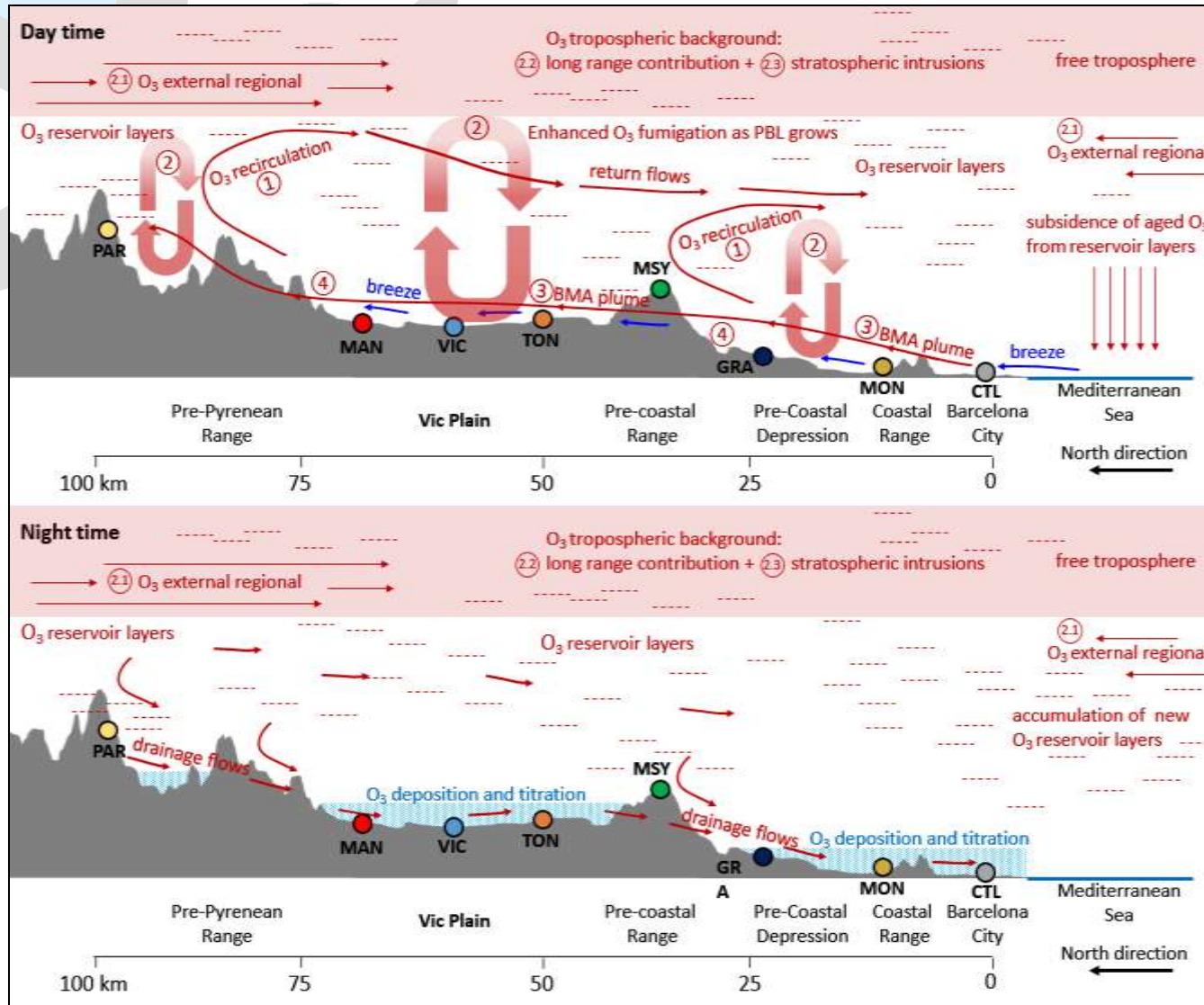
Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



Tesis final de Master Jordi Massagué (Master Ingeniería Ambiental, UPC-IDAEA-CSIC)

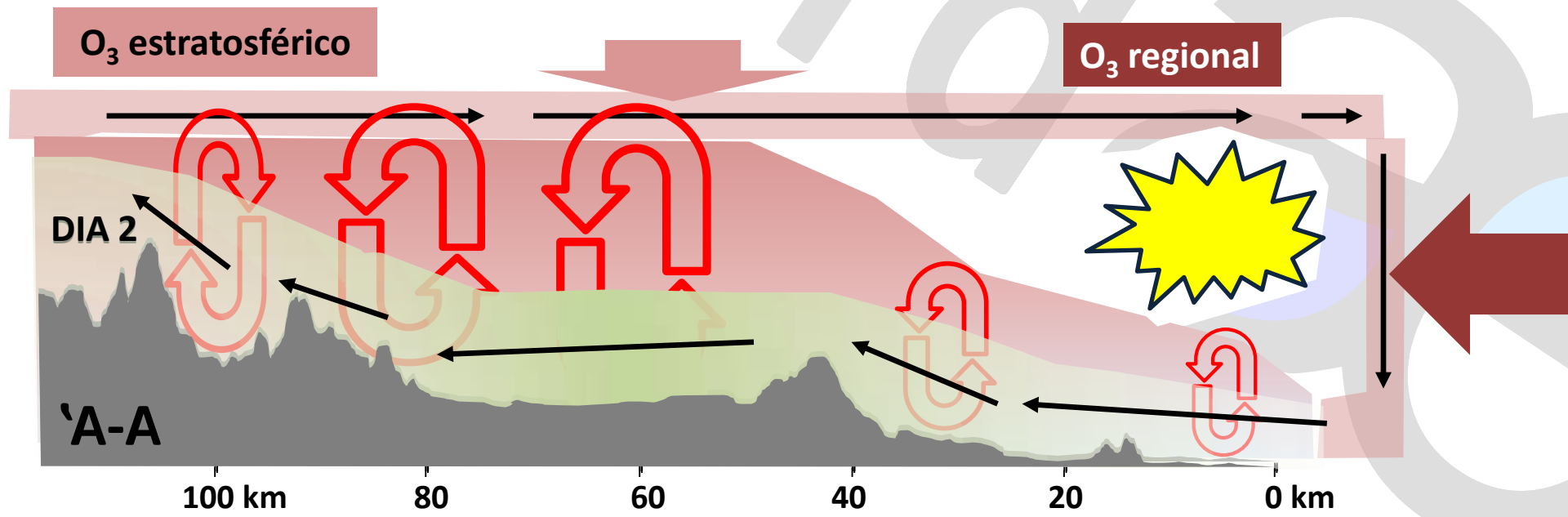
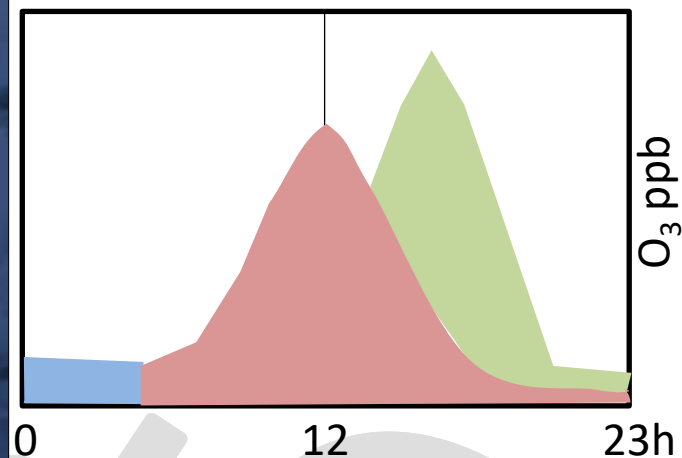
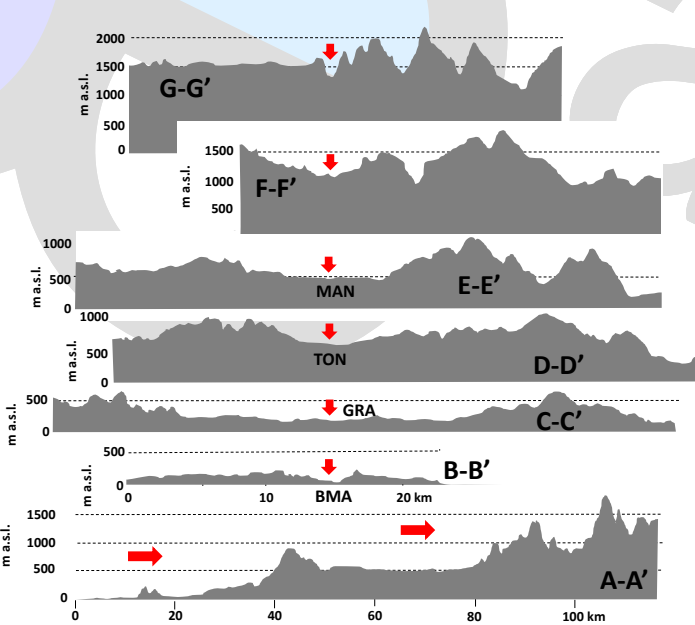
Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



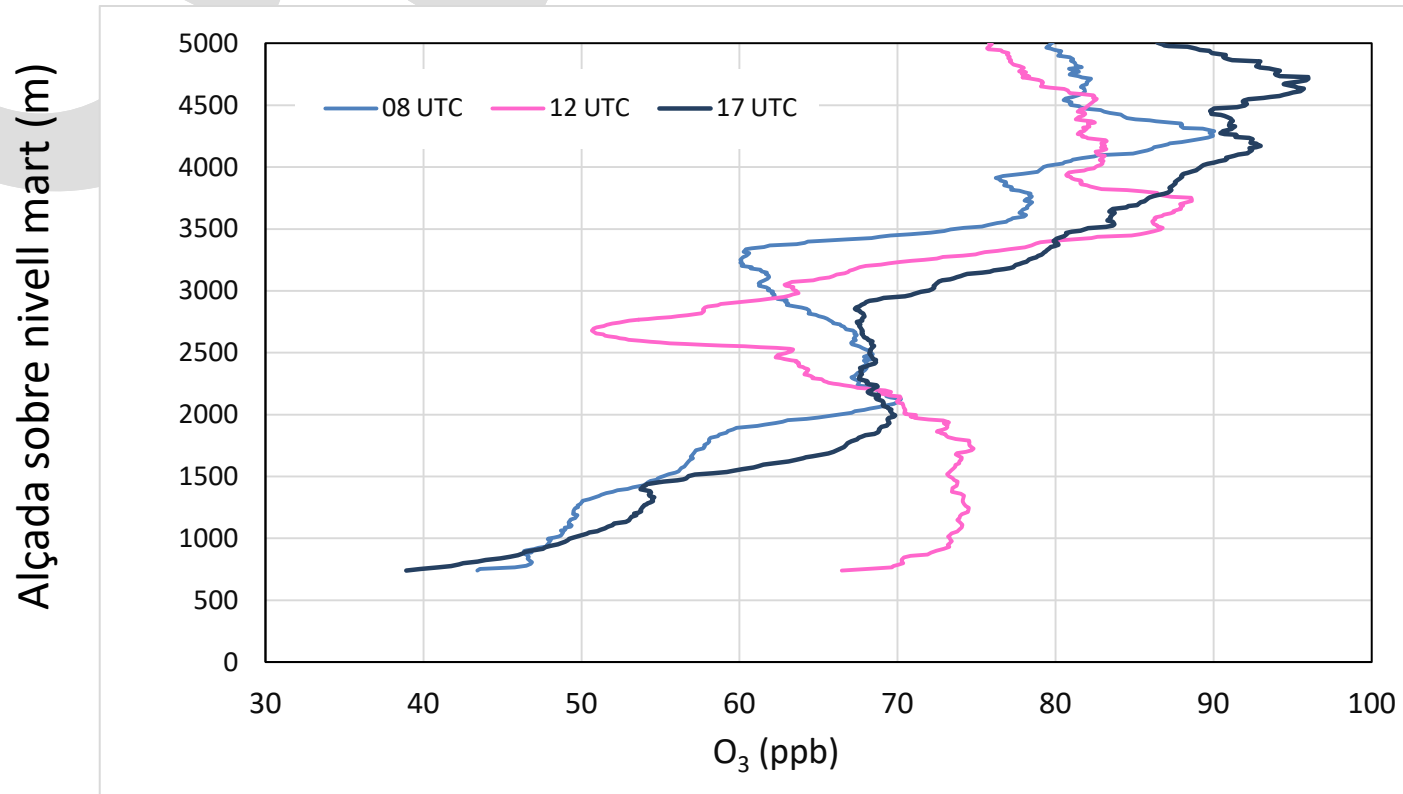
Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic

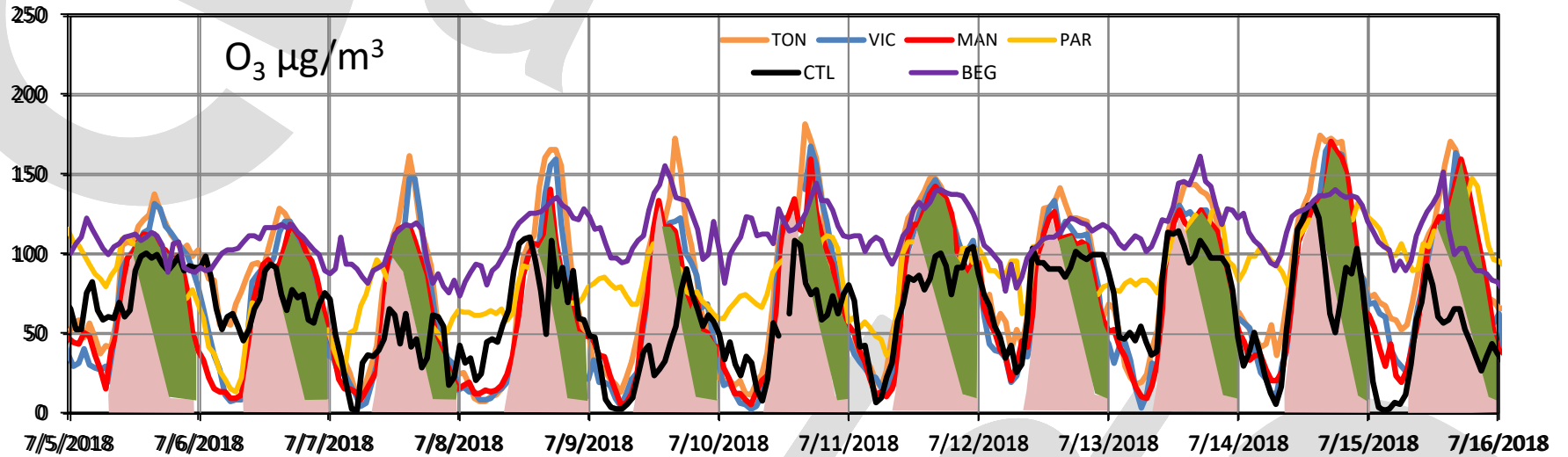


Montseny 13/07/2018

Fuente: Colaboración AEMET-IDAEA(CSIC)

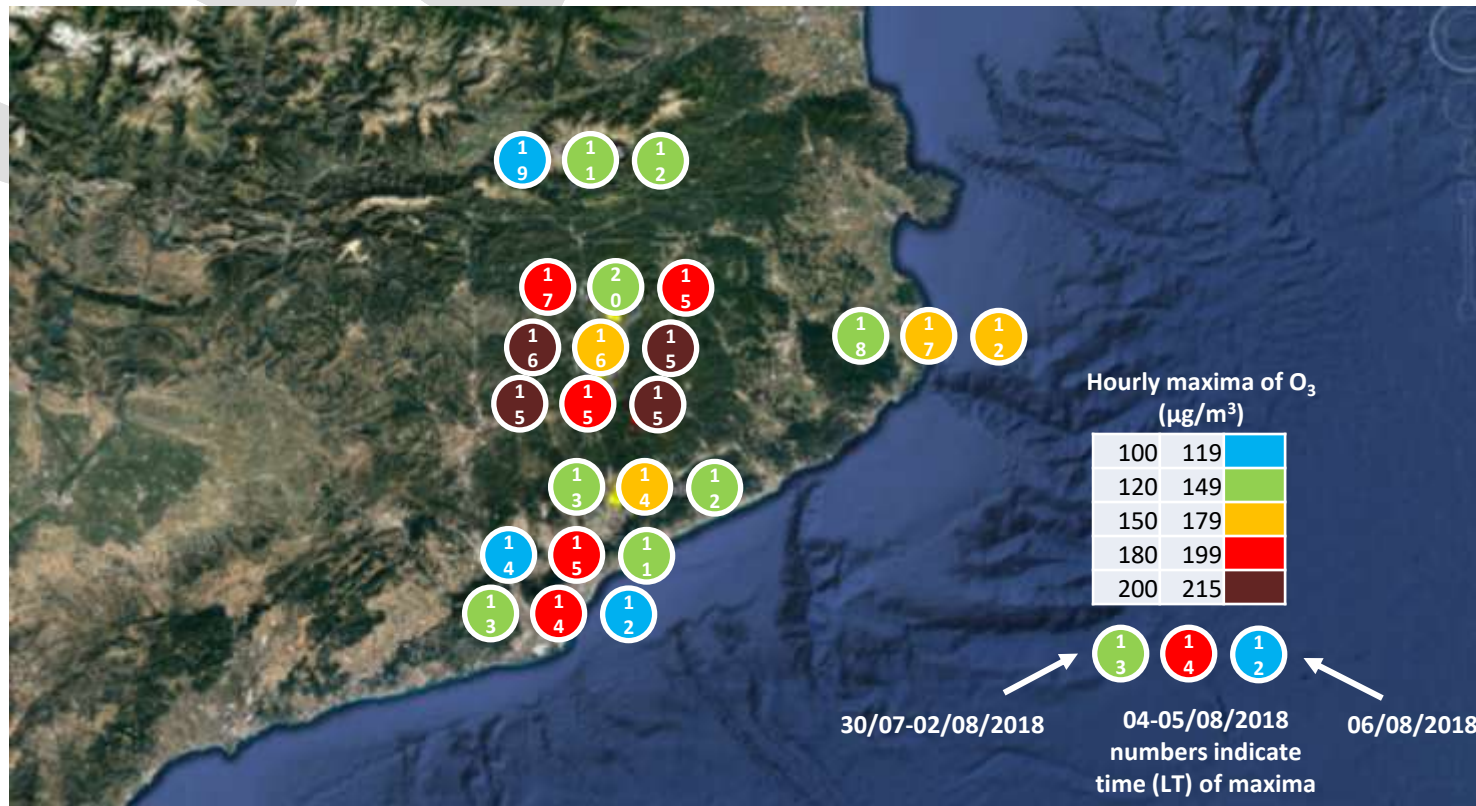
Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



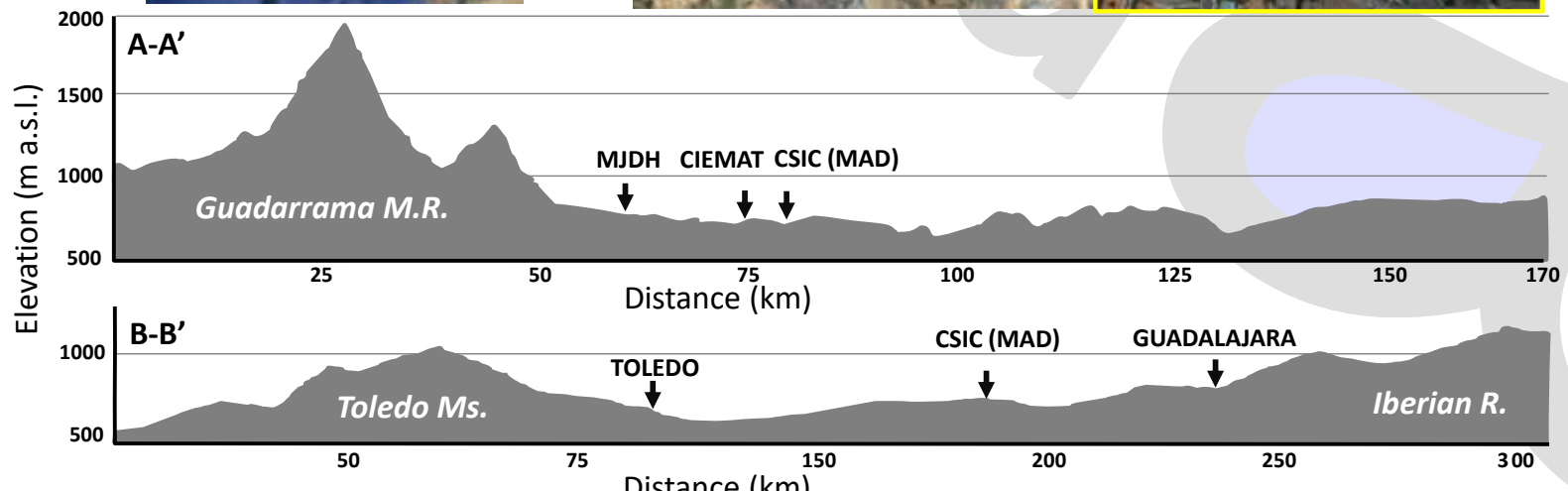
Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 1: N de Barcelona-Vic



Origen de episodios de O₃

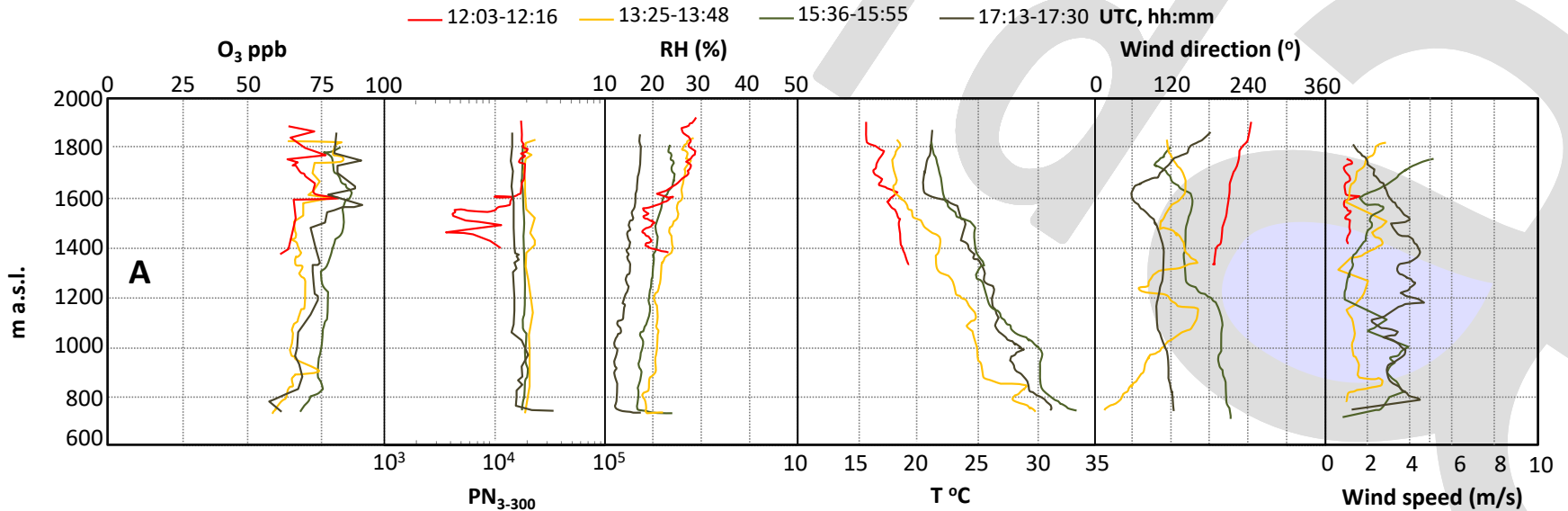
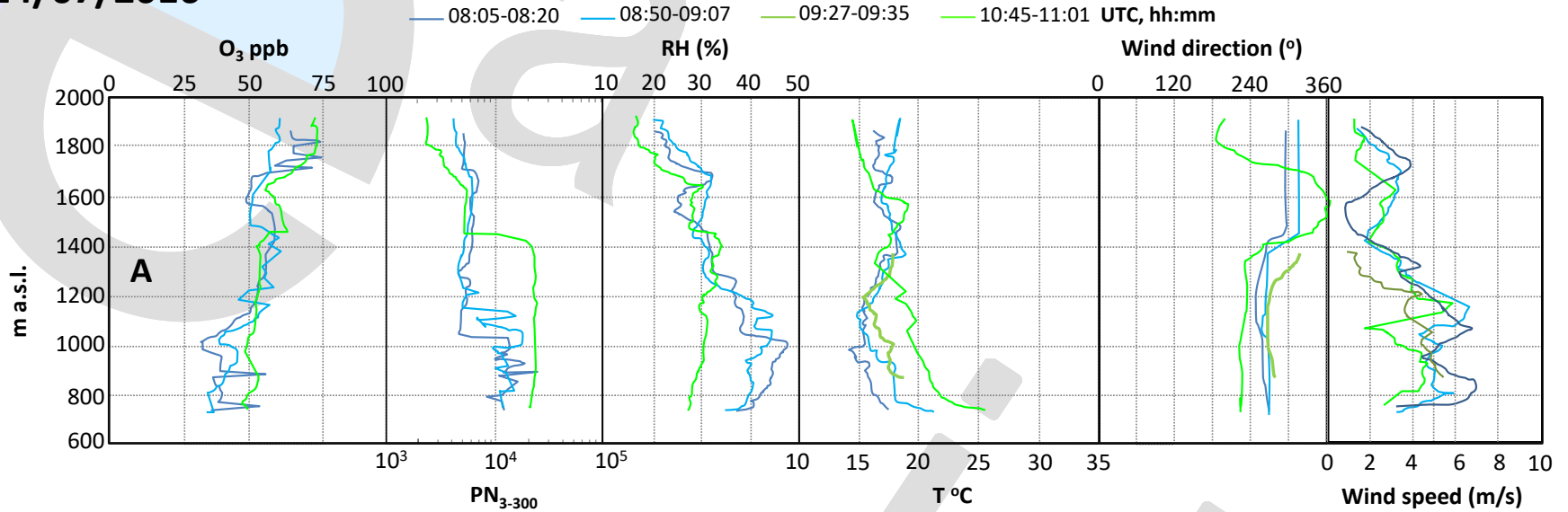
Caso de estudio 2: Madrid



Origen de episodios de O₃

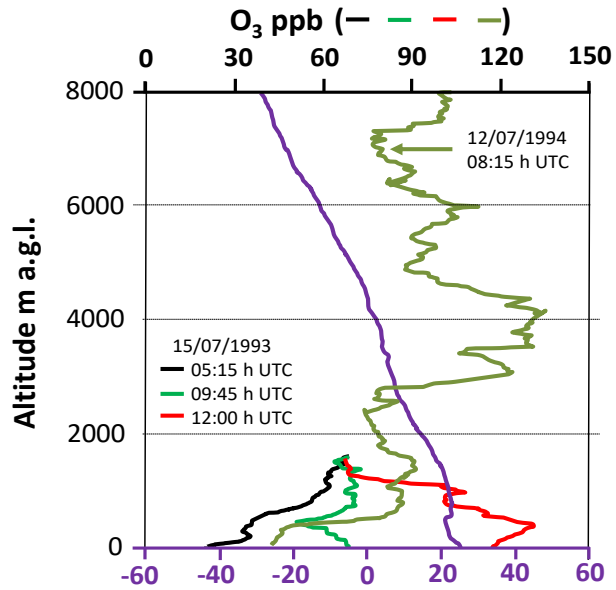
Caso de estudio 2: Madrid

14/07/2016

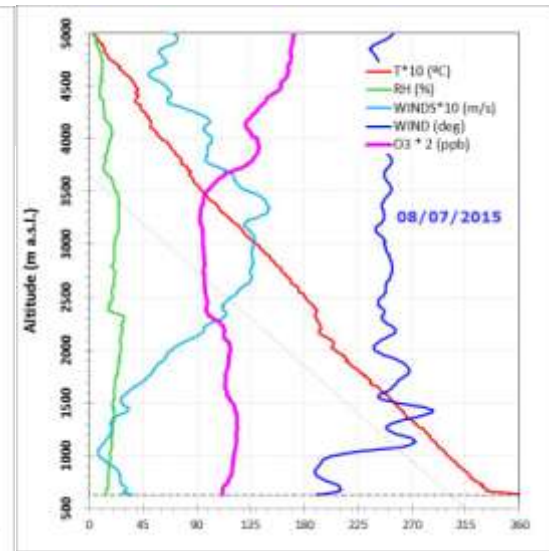
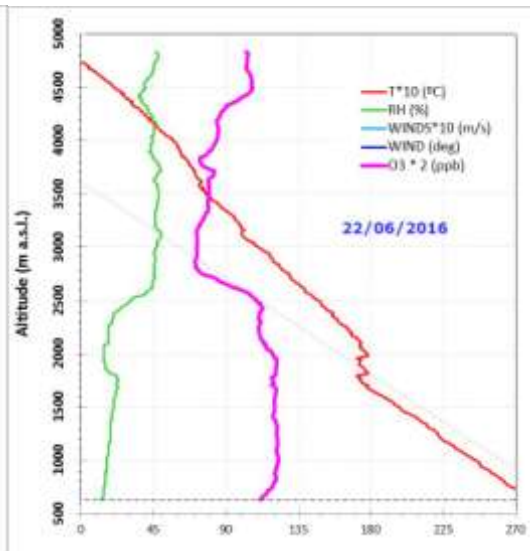
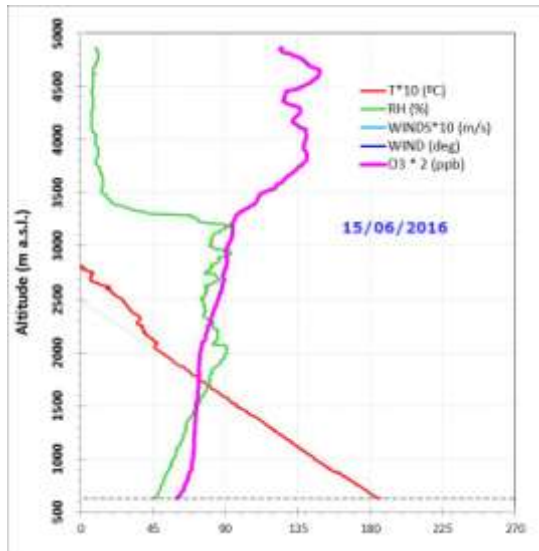
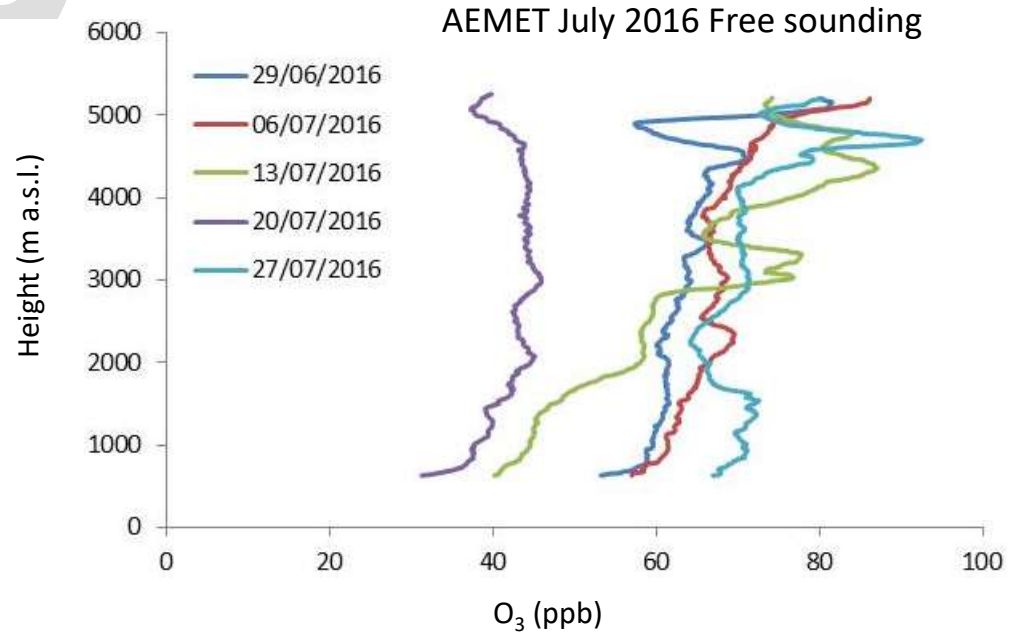


Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 2: Madrid

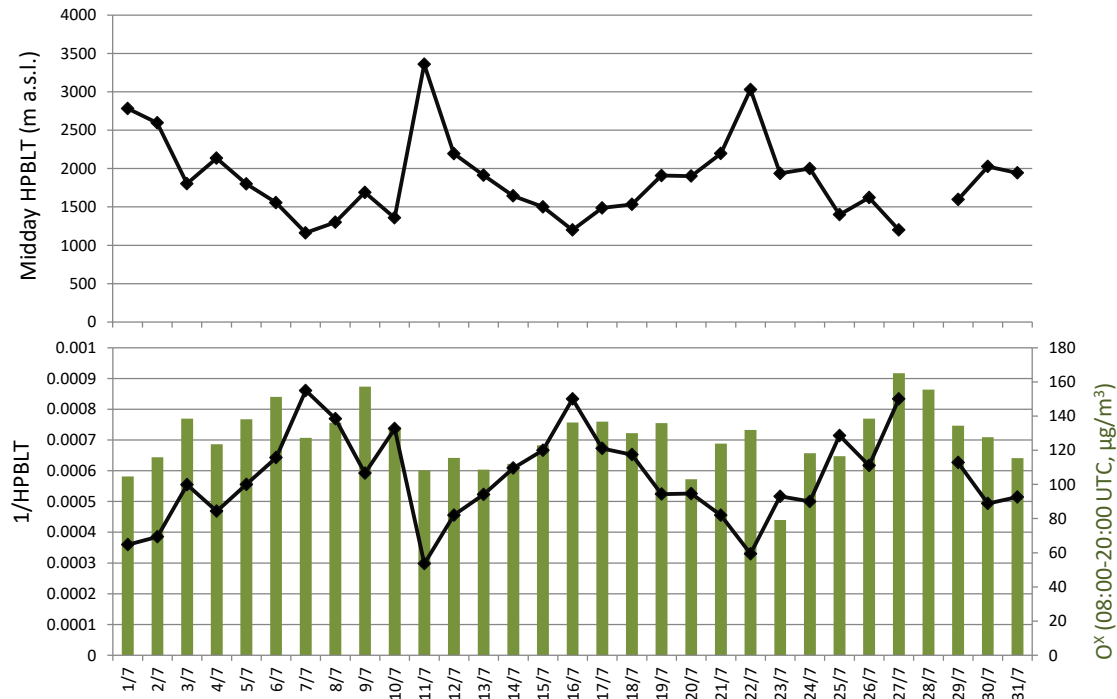


Plaza et al., 1997

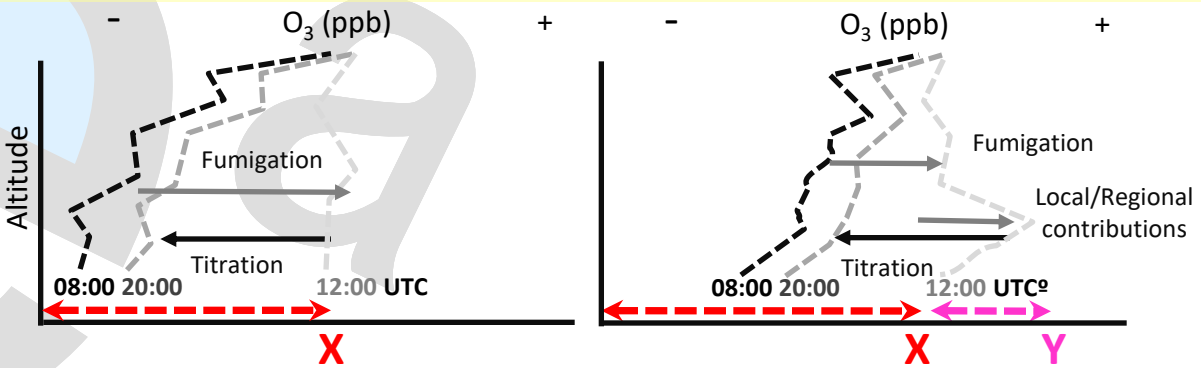


Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 2: Madrid



Origen de episodios de O₃

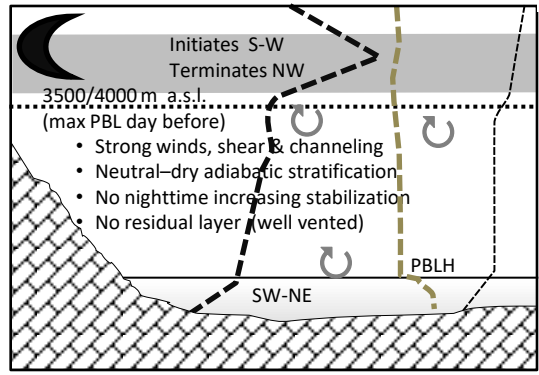


VENTING/TROUGHING (VT EVENT) ACCUMULATING/RIDGING (AR EVENT)

Free troposphere. Strong winds
Occasional high O₃ strata (regional-external, free-troposphere O₃)

Low O₃ (mixed, more external)
Intense ventilation, no accumulation from the day before
Mechanical Turbulence

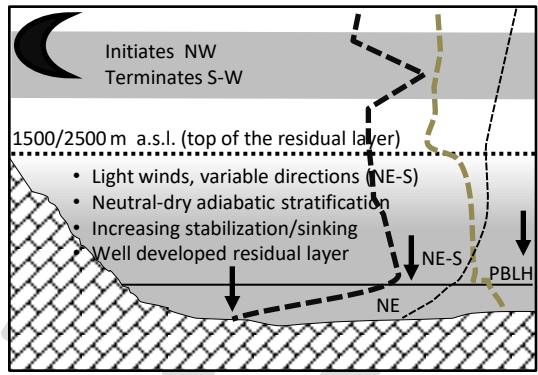
Surface layer, occasionally stably stratified
Low O₃ concentrations, titration
Strong winds SW-NE



Free troposphere. Light winds
Occasional high O₃ peaks (regional-external, free-troposphere O₃)

Higher O₃ (mixed external + Local)
Low ventilation, re-circulatory winds, accumulation from the day before
No Turbulence

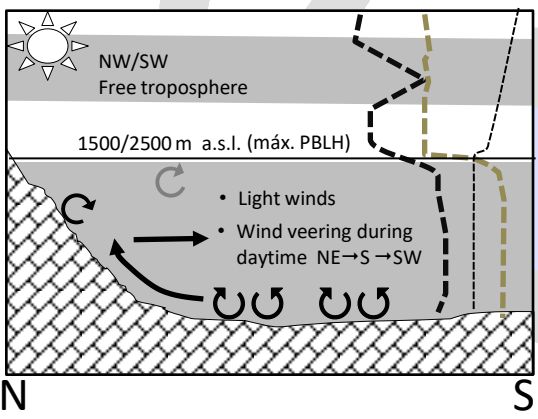
NE'ly jet over stably stratified surface layer
Low O₃ concentrations, titration
Light winds (NE).



Light winds

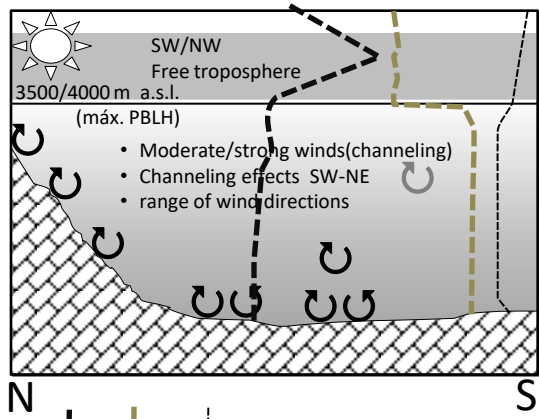
O₃ accumulation in the PBL
Re-circulation over the MMA basin
New ozone/UFP formation, O₃ fumigation

Thinner PBL: < 1500 m a.s.l. at 12:00 UTC
Slower deepening to 1500/2500 m
Intense convective turbulence
Additional O₃ formation of local origin
Thermally driven wind veering NE→S→SW
Intense convection



Strong winds
No O₃ accumulation in the PBL
No re-circulatory winds
New O₃ /UFP formation
O₃ fumigation

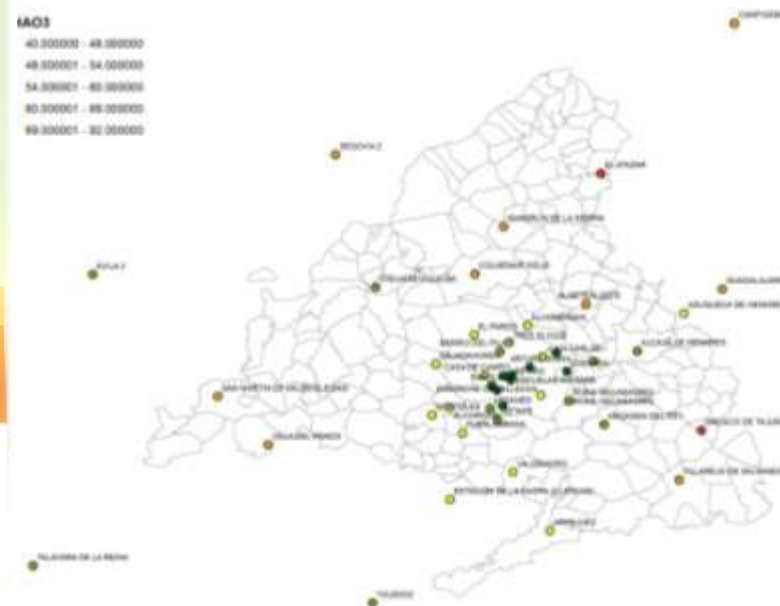
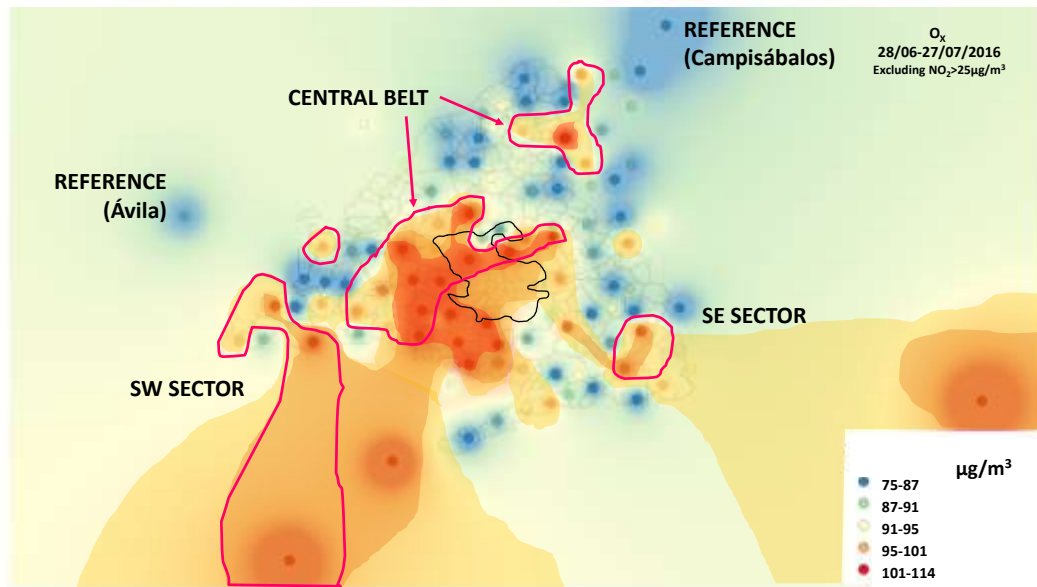
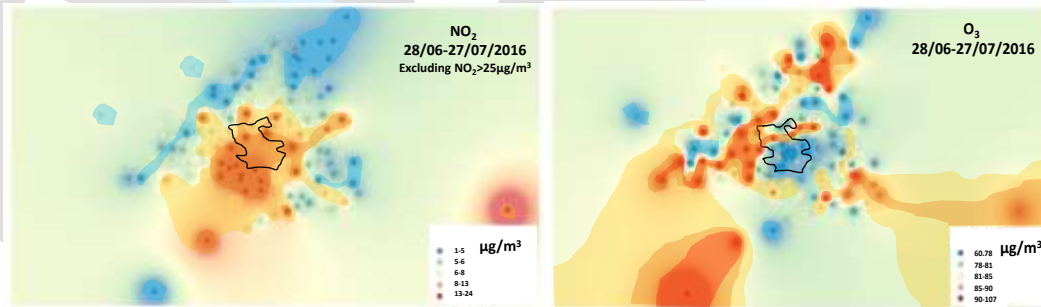
Thicker PBL: > 2000-2500 m a.s.l. at 12:00 UTC
Rapid growing up to 3500/4000 m
Intense mechanical & convective turbulence; Intense convection



O₃
UFP
Potential T
Height PBL
High altitude O₃ strata
 Convection
 Turbulence
 Sinking
 Thermally driven circulations

Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 2: Madrid

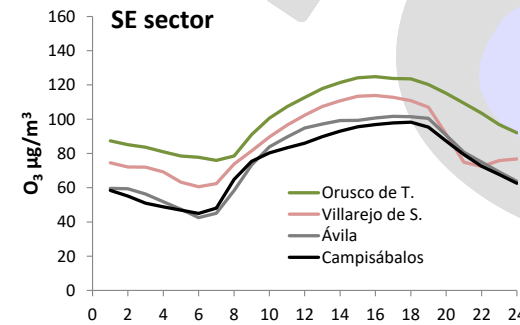
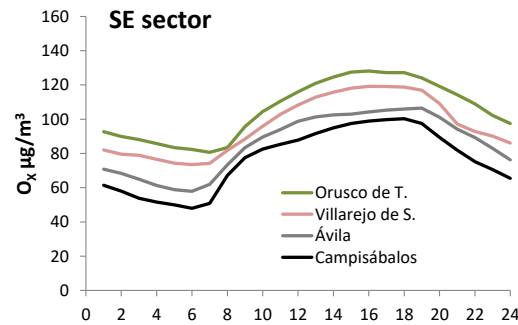
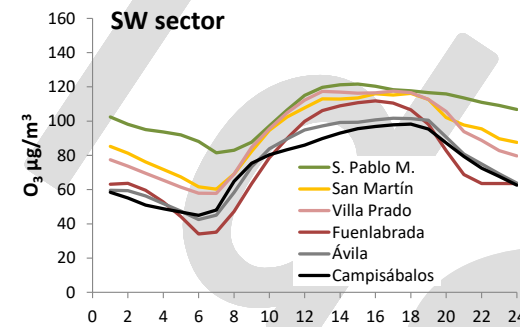
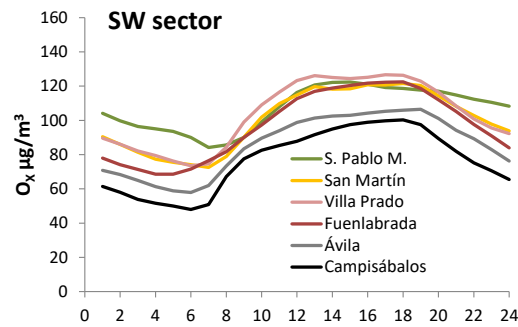
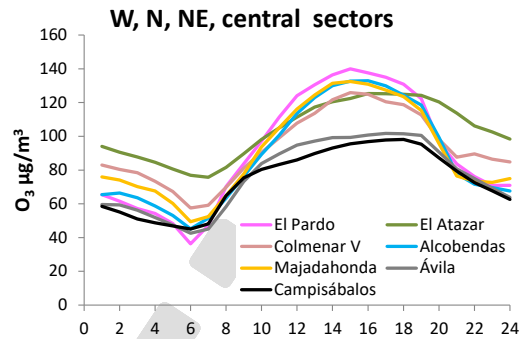
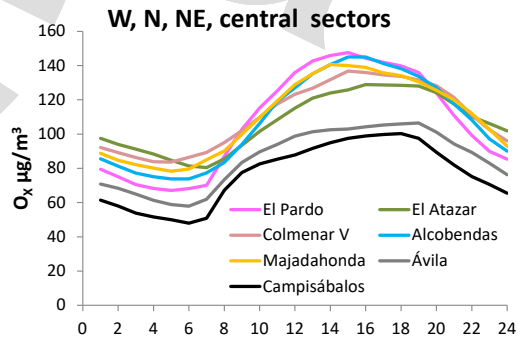


JULIO 2016

Origen de episodios de O₃

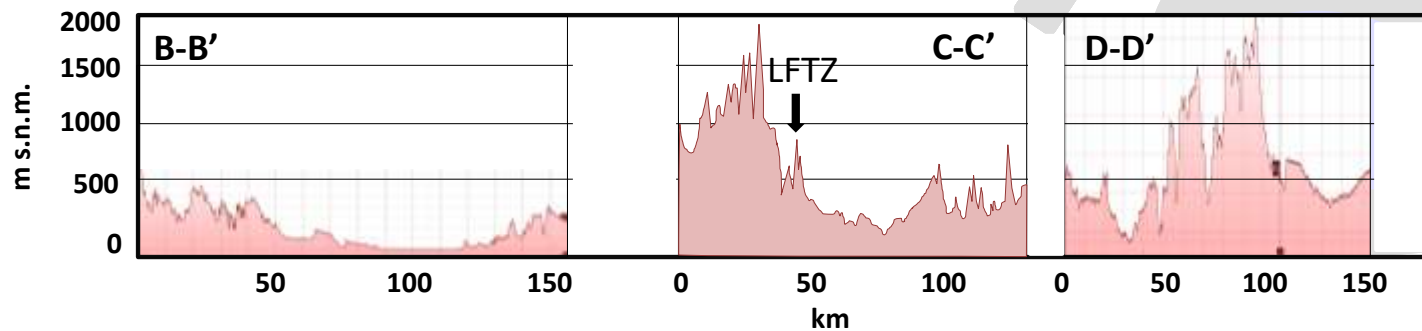
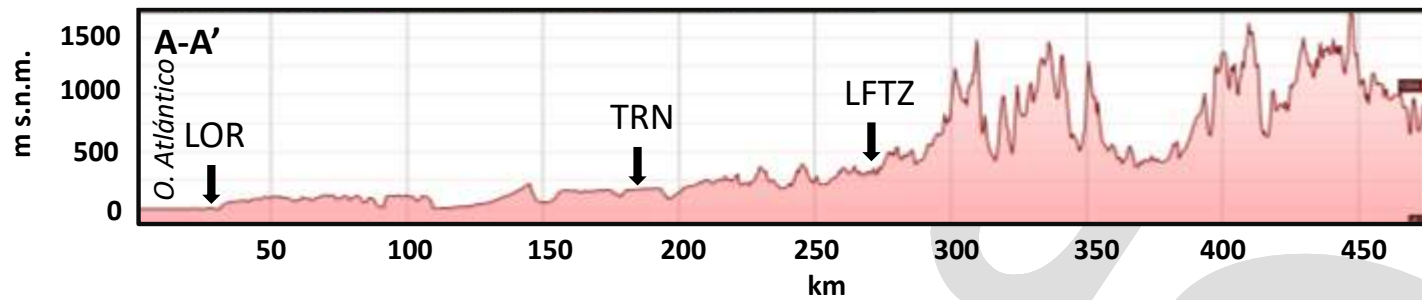
Caso de estudio 2: Madrid

JULIO 2016



Origen de episodios de O₃

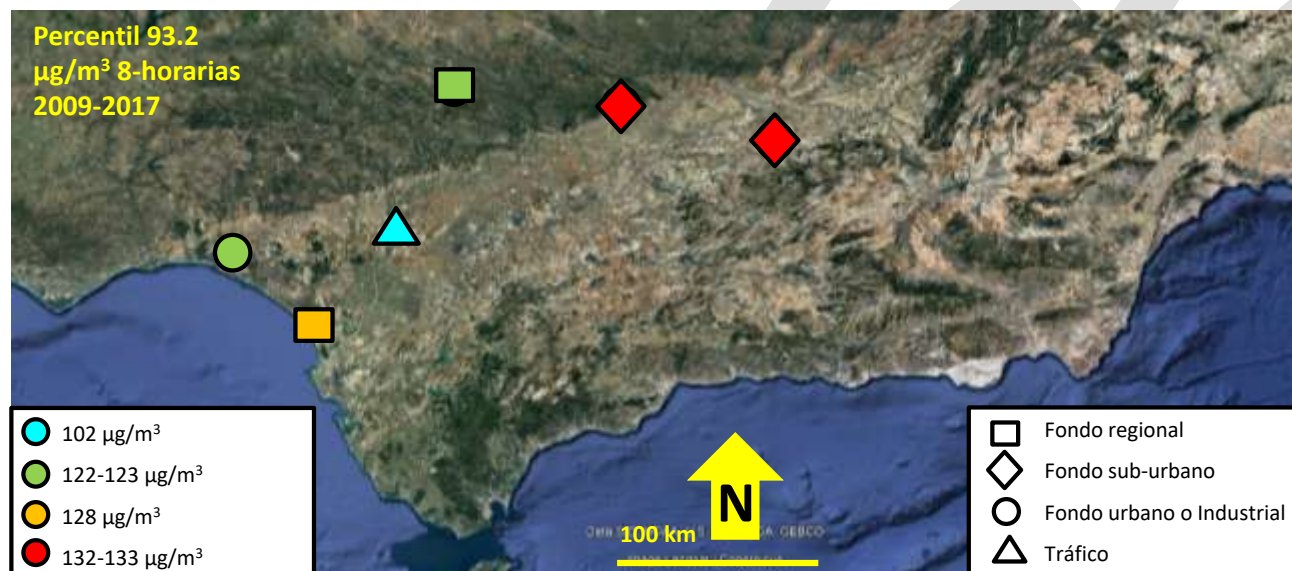
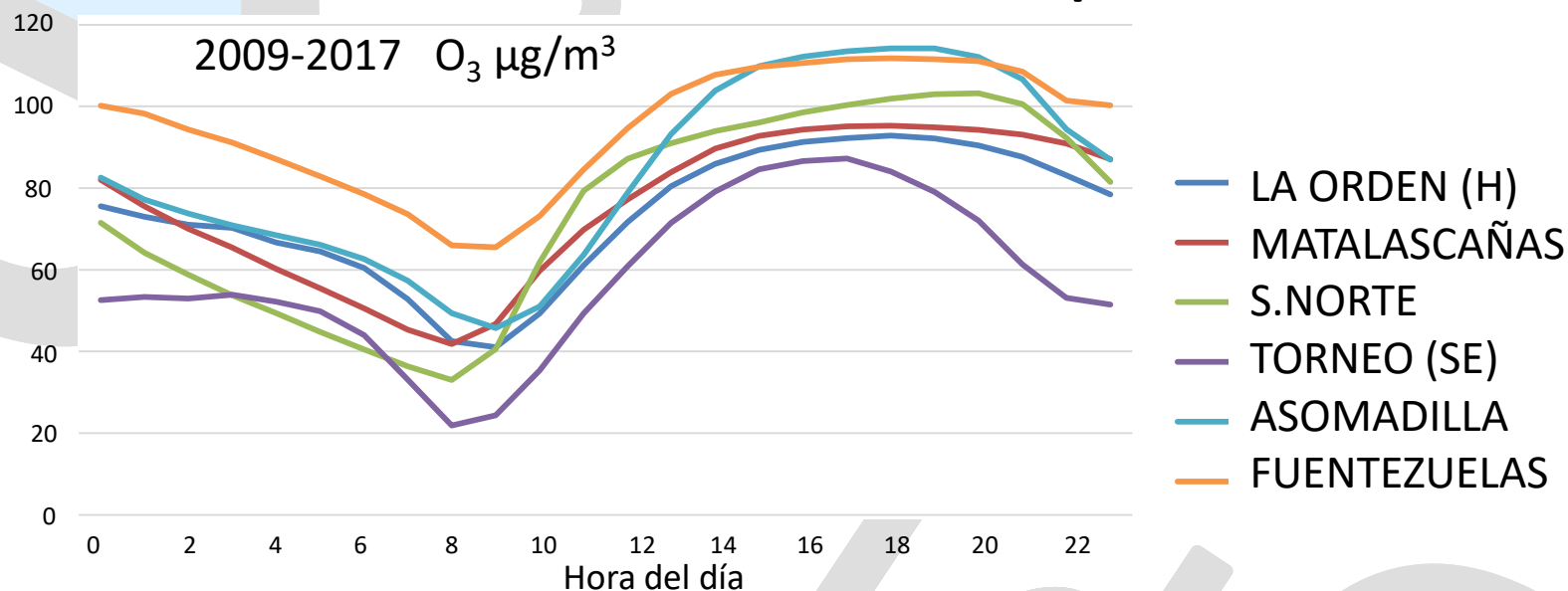
Caso de estudio 3: Guadalquivir



María Ripollés TFG Universidad Navarra-IDAEA-CSIC, datos preliminares

Origen de episodios de O₃

Caso de estudio 3: Guadalquivir



Consideraciones finales

- El problema del O_3 es uno de los mas complejos en calidad del aire, sus soluciones son por tanto muy complejas también
- Las superaciones horarias de $180\mu\text{g}/\text{m}^3 O_3$ se registran en 7 zonas concretas de España y tienen contribuciones, regionales y de larga distancia, sobre las que se sobreponen las locales. Se necesitan políticas a las 3 escalas, PERO TAMBIÉN A LA LOCAL Y EN ES MUY IMPORTANTE
- La media de los máximos 8-h estivales parecen tener ciclos semanales, y por tanto influenciadas por focos locales
- Los orígenes relativos del O_3 (hemisférico, regional, local) varían en proporción en las diferentes cuencas áreas de España
- Para reducir O_3 hay que reducir precursores, y especialmente de manera estructural (Mayo-Agosto), más que episódica
- Tanto para medidas estructurales como episódicas, LAS MEDIDAS PARA NOX URBANO NO SON SUFICIENTES PARA O_3 , hay que reducir también los NOx industriales y de generación eléctrica, con sistemas De-NOx SCR o similares
- Las medidas episódicas pueden tener efecto en condiciones de impacto de pluma urbana en episodios de recirculación vertical de masas de aire. Para medidas episódicas:
 - Realizar pronóstico meteorológico de episodios de recirculación y capa de mezcla (Millán et al., 1997 and 2000)
 - Realizar estudios de sensibilidad para reducciones de COVs y NO_x

Agradecimientos

High O₃ & UFP Episodes in Spain: Bottom-Up or Top-Down dominated atmospheric processes?

X. Querol¹, A. Alastuey¹, N. Perez¹, C. Carnerero¹, G. Gangoiti², C. Reche¹, M. Ealo¹, G. Titos¹, A. Ripoll¹, M.C. Minguillon¹, F. Amato¹, T. Moreno¹, M. Pandolfi¹, Hong-Ku Lee³, Hee-Ram Eun³, Yong-Hee Park³, E. Mantilla⁴, M. Escudero⁵, F. J. Gómez-Moreno⁶, E. Alonso-Blanco⁶, E. Diaz⁶, B. Artiñano⁶, S. García dos Santos⁷, A. Saiz-Lopez⁸, F. Serranía⁸, M. Anguas-Ballesteros⁸, L. Alonso², B. Temime-Roussel⁹, N. Marchand⁹, D.C.S. Beddows¹⁰, M. Millán⁴, R.M. Harrison¹⁰, K.-H. Ahn³

¹Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/Jordi Girona 18-26, Barcelona, 08034 Spain

²Escuela Técnica Superior Ingeniería de Bilbao, Departamento Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Urkixo Zumarkalea, S/N, 48013 Bilbao, Spain

³Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Republic of Korea

⁴Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, CEAM, Unidad Asociada al CSIC, P. Tecnológico C/ Charles R. Darwin, 14 46980 Paterna, Valencia, Spain

⁵Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza, Academia General Militar, Ctra. de Huesca s/n, 50090 Zaragoza, Spain

⁶Department of Environment, Joint Research Unit Atmospheric Pollution CIEMAT-CSIC, Madrid, 28040 Spain

⁷Instituto de Salud Carlos III (ISCIII), Madrid, 28222 Spain

⁸Department of Atmospheric Chemistry and Climate, IQFR-CSIC, Madrid 28006, Spain

⁹Aix Marseille Université, CNRS, LCE UMR 7376, 13331 Marseille, France

¹⁰National Centre for Atmospheric Science, University of Birmingham, B15 2TT United Kingdom. *Also at: Department of Environmental Sciences/Centre for Excellence in Environmental Studies, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia.



Collaboration



Estudiantes de Máster UPC y Grado U. Navarra Jordi Massagué y María Ripollés

Agradecimientos



¡Gracias por su atención!

xavier.querol@idaea.csic.es