

CONAMA 2020

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Efecto sobre la
concentración en aire de O_3
en España de una reducción
de las emisiones de NO_x



TÍTULO

Autor Principal: Marta García Vivanco (CIEMAT)

Otros autores: Mark Theobald (CIEMAT); Victorial Gil (CIEMAT); Juan Luis Garrido (CIEMAT); Fernando Martín (CIEMAT); José Luis Santiago (CIEMAT)

TITULO

Efecto sobre la concentración en aire de O₃ producido por la reducción de las emisiones de NO_x en España

PALABRAS CLAVE

Ozono, óxidos de nitrógeno, reducción de emisiones, modelización de la calidad del aire, contaminación atmosférica

RESUMEN

En España, las emisiones de contaminantes atmosféricos se han venido, en general, reduciendo durante las últimas décadas, gracias a la mejora de las tecnologías y siguiendo la normativa europea. En línea con esta reducción de emisiones, las medidas de concentración de NO₂ en las estaciones de las distintas redes españolas de vigilancia de la calidad del aire durante el periodo 2002-2018 indican una disminución de la concentración mínima, media y máxima de NO₂ en la mayoría de estaciones. Sin embargo, para el O₃, las tendencias de concentración mínima, media y máxima son mayoritariamente positivas (aumentos de concentración de O₃), con la excepción de las concentraciones medias y máximas en las estaciones rurales.

Por otro lado, simulaciones realizadas con un modelo de calidad del aire, considerando la reducción de emisiones que contempla el 1^{er} Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica en España, indican resultados en el mismo sentido, con un incremento de los valores mínimos de O₃, y un consiguiente aumento de la media anual, a pesar de la reducción considerable de emisiones de NO_x que incluye dicho plan.

En este documento se analiza, mediante la aplicación de un modelo de calidad del aire, el efecto que la reducción de emisiones de NO_x tiene sobre las concentraciones de O₃, considerando el papel que juega en la química atmosférica. La reducción de emisiones de NO_x reduce el consumo de O₃ durante el proceso conocido como *titración* del NO (reacción del NO con O₃), proceso relevante en horas nocturnas y periodos de baja insolación; si las emisiones de NO son menores, este proceso de destrucción de O₃ se reduce, lo que lleva a un aumento de la concentración de O₃ por su menor destrucción. Por el contrario, durante las horas y periodos de radiación solar más elevada, es más probable una disminución de O₃, ya que dominan, en esas horas y situaciones, los procesos de formación de O₃, y éstos disminuyen cuando se reducen las emisiones de NO_x a la atmósfera (la producción de O₃ se inicia con la fotólisis del NO₂; con menores cantidades de NO₂ se producirá menos O₃). El marco completo de reacciones químicas y sus cambios en el tiempo debido a cambios de emisiones es mucho más amplio y complejo que lo expuesto, participando también de forma activa los compuestos orgánicos volátiles en la producción de ozono. Pero es claro que la reacción del NO con el O₃ juega un papel importante y conlleva que el efecto que la reducción de emisiones de NO_x produce sobre la concentración de O₃ sea diferente según la métrica de O₃ considerada. En este sentido, los valores máximos horarios de O₃ son los que se verán más beneficiados de la reducción de emisiones de NO_x, al dominar el efecto positivo de una menor producción de O₃;

hay que recordar que los máximos horarios se producen en los momentos de mayor radiación solar, cuando la actividad fotolítica es mayor; las medias anuales, por el contrario, concentrarán los efectos más adversos, ya que intervienen en su cálculo los periodos nocturnos e invernales, en los que la menor *titración* del NO, consecuencia de la reducción de emisiones de NO_x, conduce a valores más altos de concentración de O₃ (por su menor destrucción).

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se han venido reduciendo en Europa las emisiones de diversos contaminantes atmosféricos, como resultado de la aplicación de varias directivas europeas y políticas nacionales que a su vez han conducido, en general, a una mejora de la calidad del aire desde 2000.

En España, las emisiones de diversos contaminantes atmosféricos se han reducido considerablemente en la última década, en especial las emisiones de SO₂, y con cierta significancia, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). Durante el periodo 2002-2018, de acuerdo a los datos del Sistema Español de Inventario de Emisiones (SEI) que realiza el Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico (MITERD), las emisiones de NO_x se han reducido un 44% y las de compuestos orgánicos no metánicos (COVNM) un 19%. Para estos últimos, sin embargo, se ha venido produciendo un ligero incremento desde 2013, principalmente debido a las emisiones de disolventes. Como reflejo del descenso general de emisiones, y en particular de NO_x, los niveles de concentración de NO₂, han mayoritariamente disminuido en los últimos años, aunque todavía los valores límite de NO₂ se superan de forma frecuente. También se superan en ocasiones los valores objetivo y de información a la población del O₃, un gas a cuya formación en la troposfera contribuyen los óxidos de nitrógeno. Para ambos contaminantes continúan registrándose superaciones de los valores límites [1,2].

Siguiendo con la política de reducción de emisiones, la Directiva (UE) 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de diciembre de 2016 establece más compromisos de reducción de emisiones para los Estados miembros, en concreto de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM), amoníaco (NH₃), y partículas finas (PM_{2,5}). Para España, los objetivos fijados en dicha Directiva son, a partir de 2030, del 88%, 62%, 39%, 16% y 50%, para SO₂, NO_x, COVNM, NH₃ y PM_{2,5}, respectivamente, en relación a las emisiones de 2005. Todavía son necesarias más reducciones de las emisiones recogidas en el inventario nacional de emisiones editado en 2020 para lograr estos objetivos de reducción.

Asimismo, la misma Directiva (UE) 2016/2284 obliga a los Estados miembros a elaborar un Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA) para garantizar el cumplimiento de los objetivos de reducción requeridos. Esta obligación está incorporada al ordenamiento jurídico español mediante el Real Decreto 818/2018, de 6 de julio, sobre medidas para la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos.

En España, y siguiendo esta directiva europea, el Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico publicó en septiembre de 2019 el primer Programa Nacional de Control de la

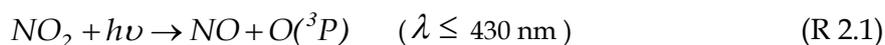
Contaminación Atmosférica (PNCCA) sobre medidas para la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos. Este primer programa se elaboró considerando como punto de partida el inventario nacional de emisiones de 2016 e incluye un escenario para el año 2030 para el que se consideran 50 medidas, agrupadas en 8 paquetes sectoriales, y que suponen una reducción respecto a 2016 del 34% para los NO_x y apenas ningún cambio para los COVNM (0.4%) (escenario **Con Medidas Adicionales para 2030**, CMA2030).

El hecho de que se hayan producido descensos de las emisiones de NO_x en las últimas décadas ofrece la oportunidad de estudiar su efecto sobre las concentraciones de NO_x y O₃, a través de las observaciones de las concentraciones en estaciones de calidad del aire. Este mismo efecto y relaciones pueden también analizarse mediante modelos de calidad del aire para escenarios planteados para el futuro, y, en concreto, para el escenario CMA2030 propuesto en el PNCCA. Ambas perspectivas, pasada y futura, permiten analizar los efectos de la reducción de las emisiones de NO_x sobre la concentración de O₃.

En este documento se presenta un estudio del impacto que la reducción de emisiones de NO_x ha tenido sobre los niveles de O₃ en la atmósfera en la Península Ibérica e Islas Baleares en los últimos años, a través del estudio de las concentraciones de estos contaminantes observadas en estaciones de calidad del aire. Además, se presenta el impacto que tendría sobre el O₃ la reducción adicional de emisiones de NO_x, prevista en el escenario CMA2030 del PNCCA, mediante la aplicación de un modelo de calidad del aire. A través de un ejercicio de simulación, se ha estudiado el papel que tiene la química atmosférica en los resultados encontrados.

2. QUÍMICA DEL OZONO

Una de las características de la atmósfera urbana que contiene óxidos de nitrógeno es la potencial formación de importantes cantidades de ozono. Las tres reacciones más importantes entre el dióxido de nitrógeno (NO₂), el monóxido de nitrógeno (NO) y el aire, en presencia de luz solar, son ([3], []):



siendo M un tercer cuerpo, como puede ser el nitrógeno molecular N₂ o el oxígeno molecular O₂.

En ausencia de otras reacciones, se alcanza un estado estacionario entre las reacciones (2.1), (2.2) y (2.3). Sin embargo, cuando además coexiste otro proceso de conversión de NO en NO₂ sin consumo de O₃, la concentración de O₃ aumenta. Existen dos procesos principales mediante los cuales se produce la transformación de NO en NO₂ sin pérdida de O₃, que involucran radicales hidroperoxilo [•]HO₂ y radicales peroxilo orgánicos [•]RO₂ ([4], [5]), según las reacciones químicas:



Los radicales $\bullet HO_2$ y $\bullet RO_2$ se originan en el sistema de “smog” fotoquímico a partir de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) [6]) por la acción del radical $\bullet OH$ a través de una serie de reacciones que, en su conjunto, responden al siguiente esquema general [7]:



Una fuente de estos radicales $\bullet OH$ es la fotólisis del ozono, por la cual se produce oxígeno atómico excitado, parte del cual reacciona con el vapor de agua atmosférico formándose el radical hidroxilo $\bullet OH$:



Otra reacción de interés para comprender la química de los sistemas en que coexisten COV y NO_x es la que tiene lugar entre el radical $\bullet OH$ y los NO_x , dando lugar a la formación de ácido nítrico (HNO_3) [4]:



Bajo este escenario de reacciones, donde tanto los COV como los NO_x tienen la capacidad potencial de generar ozono en la atmósfera (motivo por el cual reciben el nombre de “precursores”), es complicado conocer a priori la efectividad de las medidas de reducción de emisiones en el control del ozono, que va a depender críticamente de la relación entre las concentraciones de ambos, $\frac{[COV]}{[NO_x]}$. En los sistemas en que la relación de concentraciones $\frac{[COV]}{[NO_x]}$ es baja se crea una situación de competencia por los $\bullet OH$ entre los COV presentes y el NO_2 , según las reacciones (2.6) y (2.7) respectivamente, favorable para los NO_x . Este régimen se encuentra controlado por los hidrocarburos y puede resultar intuitivamente paradójico, ya que, bajo esta situación, un descenso de la concentración de NO_x conduciría a un incremento del nivel de ozono, en contra de lo que, en principio, podría esperarse. En definitiva, se trata de un sistema de reacciones con carácter fuertemente no lineal. Para los sistemas en que las relaciones $\frac{[COV]}{[NO_x]}$ son altas, esto es, la concentración de NO_x es baja con relación a la concentración de COV, el factor limitante en la conversión de NO en NO_2 es la cantidad de NO disponible [6] y la formación de ozono se encuentra dominada por los NO_x .

3. METODOLOGÍA

Para analizar el impacto de la reducción de emisiones de NO_x sobre la concentración de O_3 se realizaron dos tipos de estudios. Uno de ellos, con vista al pasado, analiza un periodo de 17 años pasados, desde 2002 a 2018, por medio de observaciones de concentración de NO_2 y O_3 . El otro estudio, en cambio, se centra en un posible escenario futuro, evaluando los efectos que las reducciones de emisiones previstas en el PNCCA tendrían sobre la concentración de O_3 , aplicando para ello un modelo de calidad del aire.

Para entender mejor los resultados encontrados se realizó un estudio de modelización adicional, dentro del marco del estudio de impactos del PNCCA, en el que se analizó el efecto particular de una de las reacciones del mecanismo químico de CHIMERE, la reacción del *titración* del NO (R2.3) en la que se destruye O_3 mediante su reacción con el NO.

3.1 Metodología para evaluar el efecto de la reducción de emisiones de NO_x sobre la concentración de O_3 para el periodo 2002-2018

Para evaluar el efecto del descenso de emisiones de NO_x sobre la concentración de O_3 se analizaron los valores de concentración de O_3 y NO_2 medidos en las estaciones de la red española de vigilancia de la calidad del aire para el periodo 2002-2018. A partir de estos valores se calcularon las tendencias, distinguiendo entre los diferentes tipos de estación, rurales, suburbanas y urbanas.

Estaciones utilizadas

Se utilizaron valores de concentración de NO_2 y O_3 medidos en las estaciones de las redes de calidad del aire de España para el periodo 2002-2018 [1], [2]. Se seleccionaron aquellas estaciones que presentaban una cobertura de años superior al 75% y, dentro de ellas, aquellas que presentaban una cobertura de datos de concentración de ambos contaminante NO_2 y O_3 superior al 75%. En total 140 estaciones cumplieron este requisito.

Método del cálculo de tendencias

La magnitud de la tendencia se calculó según el método de Sen (1968), según el cual se estima la tendencia como la mediana de las pendientes de todas las posibles rectas que unen pares de datos en una serie temporal. Para calcular la tendencia relativa, ese valor se dividió por los valores de concentración al comienzo de la serie. La significancia estadística de las tendencias se calculó con el método no paramétrico Mann-Kendall estacional ([9],[10], modificaciones de [11]). Se calcularon las tendencias siguiendo esta metodología a partir de las serie temporales de concentraciones diarias mínimas, medias y máximas.

3.2 Metodología para evaluar el efecto de la reducción de emisiones de NO_x sobre la concentración de O₃ para el escenario CMA2030 del PNCCA

Para evaluar el efecto sobre la concentración de O₃ que tendría la reducción de emisiones prevista en el escenario con medidas adicionales para 2030 (CMA2030) del PNCCA se empleó el modelo de química y transporte CHIMERE [12]. Con este modelo se simuló dicho escenario CMA2030 y un escenario de referencia (caso base) para el año 2016.

Metodología de modelización

El modelo CHIMERE es un modelo de química y transporte utilizado habitualmente por el Grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica en CIEMAT para realizar la evaluación anual de la calidad del aire en España en el marco de una encomienda de gestión con el MITERD [13]. Este modelo incluye el mecanismo MELCHIORII para las especies gaseosas, además de resolver el cálculo de aerosoles inorgánicos y orgánicos

El modelo CHIMERE se aplicó sobre un dominio centrado sobre la Península Ibérica a 0.1° x 0.1° de resolución (aproximadamente 10 km x 10 km), anidado sobre un dominio europeo de 0.15° x 0.15° de resolución espacial (aproximadamente 15 km x 15 km). Los datos meteorológicos de entrada al modelo CHIMERE se tomaron a partir de simulaciones realizadas en el European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF, conocido como Integrated Forecasting System (IFS), y obtenidas del archivo MARS del ECMWF mediante el acceso facilitado por AEMET para proyectos de investigación.

Las emisiones europeas provienen de la base de datos EMEP (en inglés, 'European Monitoring and Evaluation Programme', Programa Concertado de Vigilancia y Evaluación del Transporte a Larga Distancia de los Contaminantes Atmosféricos en Europa) a 0.1° x 0.1° de resolución espacial. Las emisiones en el territorio español para el escenario base 2016 fueron tomadas del Inventario Nacional de Emisiones Contaminantes elaboradas por el MITERD. Más información sobre la metodología utilizada puede obtenerse en [11]. Las reducciones de emisiones para 2030 fueron proporcionadas en función de las subactividades NFR.

Metodología de corrección de modelo: combinación de modelo y observaciones

Los modelos de calidad del aire presentan incertidumbres respecto a diferentes factores, como los datos de entrada (especialmente las emisiones de contaminantes), limitaciones del propio modelo o la forma en que se aplica, por ejemplo, la resolución espacial de la malla de cálculo. Para tratar de disminuir las desviaciones que pueda haber entre las estimaciones del modelo y las observaciones, considerando éstas como una información más exacta, el Grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica de la División de Contaminación Atmosférica del CIEMAT ha desarrollado una metodología que consiste en la combinación de los resultados del modelo CHIMERE y los datos de las estaciones de medida para cada contaminante, en línea con las recomendaciones de aprovechar la exactitud de los datos medidos junto con la mejor cobertura espacial que ofrecen los modelos de calidad del aire. Este proceso se basa en: 1) el cálculo de residuos (predicción - medición) en cada localización de cada estación (diferenciando entre estaciones urbanas y rurales) y para cada contaminante; 2) la aplicación

de un procedimiento de interpolación de esos residuos con técnica de Bayesian Kriging, proporcionando unos mapas de error o sesgos del modelo para cada contaminante y; 3) la modificación, corrigiendo el sesgo, de los mapas proporcionados por CHIMERE.

Para las simulaciones del año 2030 los resultados del modelo CHIMERE se corrigieron con un error relativo (similar al expuesto para el caso base), asumiendo los mapas de error relativo (es decir, dividido por la concentración) obtenidos para 2016. La corrección se hace en cada una de las celdas del dominio espacio según la expresión:

$$C_{a,r} = C_a \left(1 + \frac{R_{2016}}{C_{2016}} \right)$$

donde $C_{a,r}$ y C_a son respectivamente las concentraciones corregidas y sin corregir de una celda para ese año, R_{2016} es el residuo (predicción – medición) del modelo para 2016 en esa misma celda y C_{2016} es la concentración estimada por el modelo en esa celda en 2016.

Evaluación de impactos: Los mapas resultantes de concentración de cada contaminante para cada uno de esos años fueron comparados con los obtenidos para el caso base de 2016. Se analizaron las diferencias absolutas y relativas de las concentraciones estimadas en los años 2030 respecto a las obtenidas en el caso base 2016,

Reducciones del PNCCA

Las medidas de reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera consideradas en este estudio son las referidas como “con medidas adicionales” (CMA, o en inglés, “with additional measures”, WAM) del Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (PNCCA). El Programa elaborado para España recoge un total de 50 medidas agrupadas en 8 paquetes, cada uno de ellos enfocado en un sector de actividad: 1) mix energético; 2) transporte; 3) eficiencia energética en industria manufacturera y en 4) sectores residencial y comercial; 5) generación y gestión de residuos; agricultura con dos paquetes de medidas (6) planes de abonado y 7) fertilización y quema de restos de podas) y 8) ganadería. Además otros 5 paquetes incluyen 7 medidas adicionales para aquellos contaminantes con riesgo de un futuro incumplimiento, especialmente los COVNM, único contaminante que no alcanzaría el objetivo establecido para 2030. En total 13 paquetes y 57 medidas. En las simulaciones realizadas para este estudio para el escenario CMA2030 no se consideraron los 5 paquetes de medidas adicionales, para los que no se disponía de una estimación de las reducciones asociadas. Las reducciones de los 8 paquetes de medidas en 2030 (proporcionadas por el MITERD, en colaboración con Tragsatec) suponen una reducción del 34% de las emisiones de NO_x , y apenas ninguna reducción de COVNM respecto a 2016. Estas reducciones constituyen una reducción del 63% y 26% respecto a 2005 para las emisiones de NO_x y COVNM respectivamente, lo que supone el cumplimiento del compromiso nacional para NO_x (62% en la Directiva NEC), pero no para los COVNM, fijado en el 39% de las emisiones de 2005. En las simulaciones del escenario CMA2030 se aplicaron también reducciones a las emisiones de NH_3 (20%), $\text{PM}_{2.5}$ (39%) y SO_x (55%).

Estudio del efecto de la química atmosférica

Con objeto de evaluar el papel de la reacción del NO y el O_3 en los resultados encontrados respecto a un aumento de los valores mínimos de O_3 , se realizaron simulaciones suprimiendo

esta reacción (reacción R 2.3). El hecho de suprimir esta reacción ofrece la posibilidad de intuir, de una manera ficticia, un potencial máximo de formación de O₃.

4. RESULTADOS

4.1 Efecto de la reducción de emisiones de NO₂ sobre las concentraciones de O₃ considerando el periodo 2002-2018

La Figura 1 muestra el descenso de las emisiones para el periodo 2002-2018. Se observa una tendencia decreciente de varios contaminantes, especialmente de SO₂ desde 2007 (Plan 2007 de Reducción de Emisiones de Grandes Instalaciones de Combustión, que obligó a la introducción de tecnologías de desulfuración.) y óxidos de nitrógeno, NO_x, con un descenso marcado por menores emisiones en el sector del transporte, relacionado con la mayor eficiencia de los vehículos nuevos con menores emisiones y la incorporación del uso de biocarburantes. Para los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (VOC en la gráfica) se observa un descenso inicial de emisiones, pero a partir de 2013 se observa un ligero incremento, principalmente producido por las emisiones de disolventes y productos de la misma categoría. En la Figura 2 se muestra la distribución espacial de las emisiones de COVNM (parte superior) para 2002, 2013 y 2018 y de NO_x (parte inferior), para 2002, 2007 y 2018. Las figuras ilustran cómo las emisiones más altas se sitúan sobre zonas urbanas e industriales.

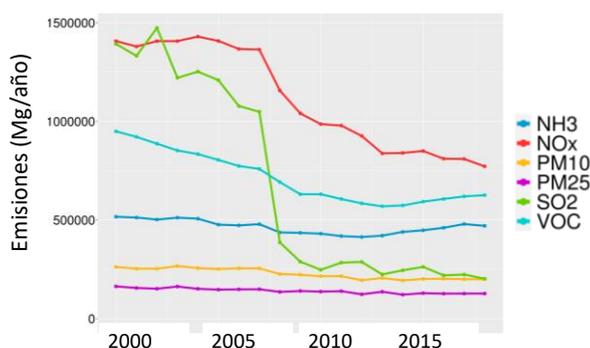


Figura 1. Evolución de las emisiones de NO_x, SO_x, NH₃, NMVOC y PM2.5 en España según el Sistema Español de Inventario de Emisiones (SEI, edición 2020)

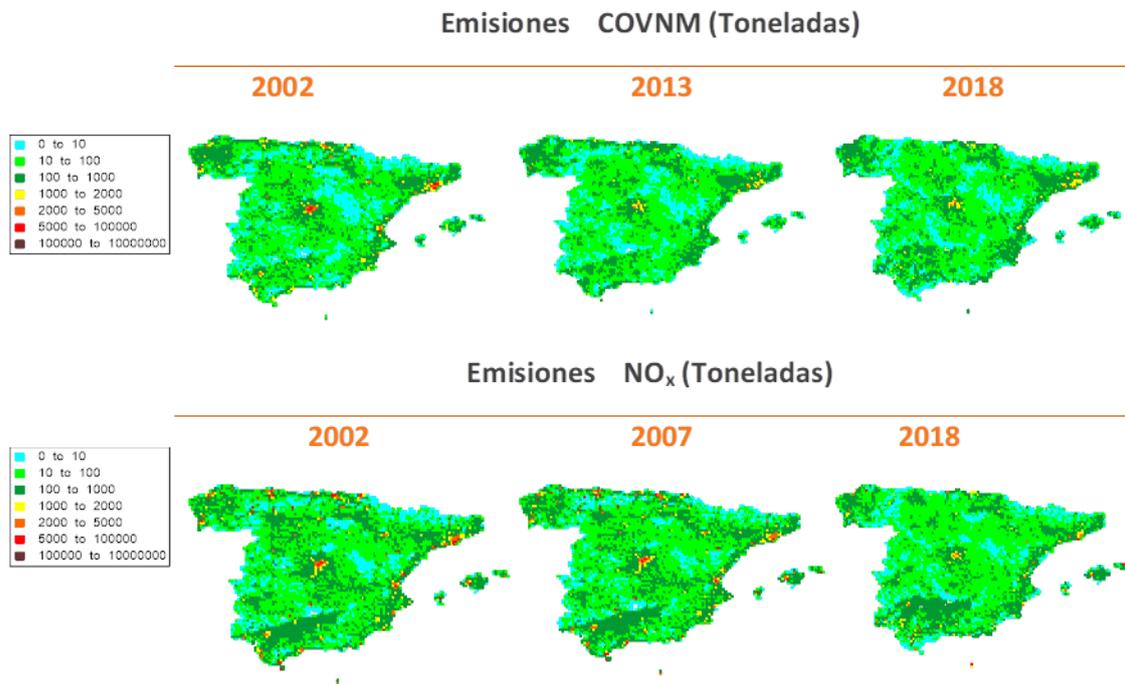


Figura 2. Emisiones de COVNM en 2002, 2013, 2018 (parte superior) y emisiones anuales de NO_x en 2001, 2007 y 2018 (parte inferior) en España según Sistema Español de Inventario de Emisiones (SEI, edición 2020) 2020

Por otra parte, las observaciones de concentración de NO₂ y O₃, realizadas en las estaciones de las distintas redes de vigilancia de la calidad del aire en España durante el periodo 2002-2018, indican en general una disminución de las concentraciones de NO₂ en la mayoría de estaciones, aunque no así para el O₃. La Figura 3 muestra las tendencias, en forma de pendiente de Sen (Método de Man-Kendall, véase sección de Metodología), de las concentraciones de NO₂ y O₃ para los distintos tipos de estaciones, rurales, suburbanas y urbanas y diferenciando estas tendencias para los valores mínimos, medios y máximos. En este tipo de representación (box plots, cajas, de tipo Tukey) la línea horizontal marca la mediana, el área de la caja indica el rango inter-cuartil, los puntos señalan los valores extremos y la línea vertical marca el rango de datos (sin extremos). Para el NO₂, en azul, se aprecian valores negativos de la tendencia en todos los casos (tendencias decrecientes). Las barras rojas, que representan las tendencias para el O₃, muestran un comportamiento diferente, con pendientes positivas, más marcadas cuando se consideran los valores mínimos diarios, especialmente en las estaciones urbanas, y con la excepción de los valores máximos diarios en las estaciones rurales, con una ligera, casi inapreciable, tendencia decreciente.

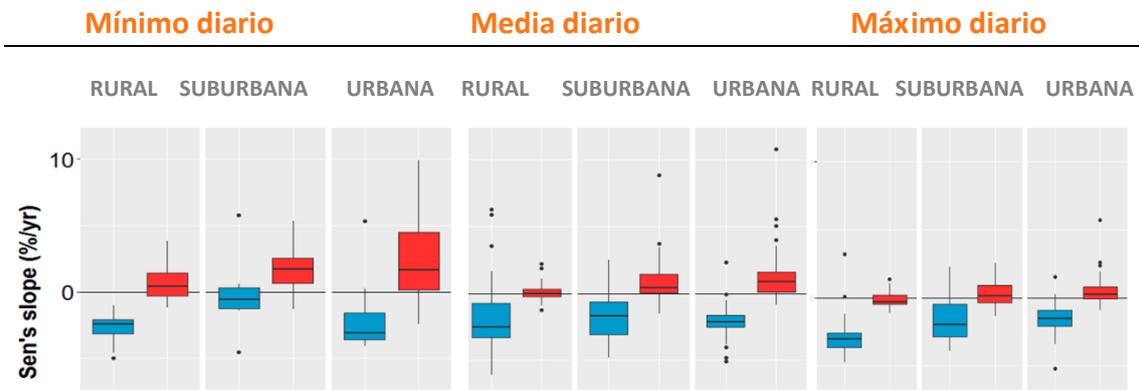


Figura 3. Pendiente de Sen de la línea de tendencias de concentración observada de NO₂ (color rojo) y O₃ (azul), para estaciones rurales, suburbanas y urbanas, considerando valores mínimos, medios y máximos diarios.

La distribución espacial de esta tendencia se muestra en la Figura 4 para los valores mínimos (parte superior), medios (parte central) y máximos (parte inferior), y tanto para el NO₂ (izda) como O₃ (dcha). Además, los distintos símbolos hacen referencia a los distintos tipos de estaciones.

El hecho de que los valores máximos y mínimos de O₃ presenten diferentes tendencias se refleja lógicamente en las diferentes tendencias de O₃ para las distintas métricas consideradas. Este comportamiento se visualiza claramente en la Figura 5, donde se muestra la evolución de las concentraciones de O₃ desde 2002 a 2018 para dos métricas diferentes, máximo horario diario y media anual. Si se analizan los valores máximos horarios (izda, Figura 5) se observa que las concentraciones, como media de todas las estaciones, se mantienen aproximadamente constantes en los 16 años de estudio; sin embargo, considerando las medias anuales (dcha, Figura 5), se observa una tendencia ascendente.

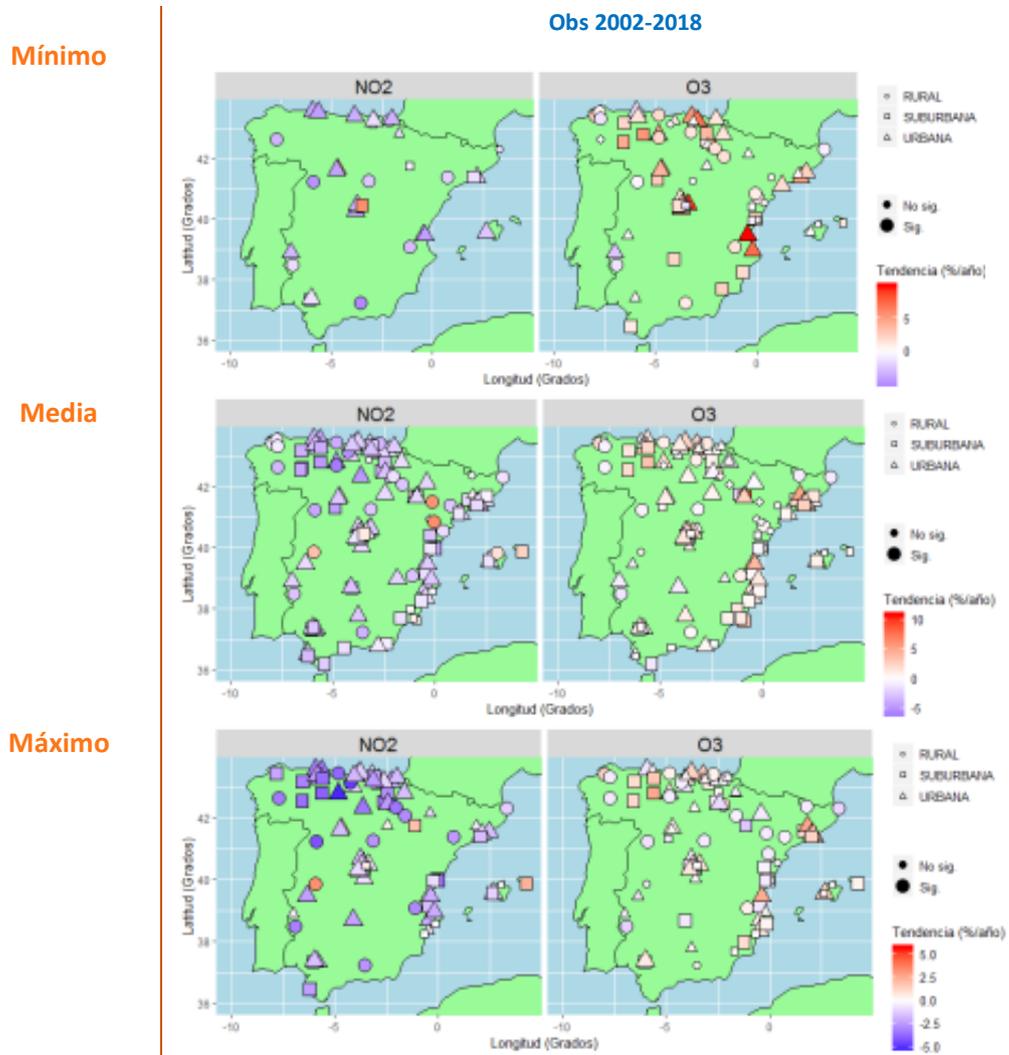


Figura 4. Mapas con la tendencia (pendiente de Sen) de la concentración de NO₂ (izda) y O₃ (dcha), para los valores mínimos (parte superior), medios (parte central) y máximos (parte inferior)

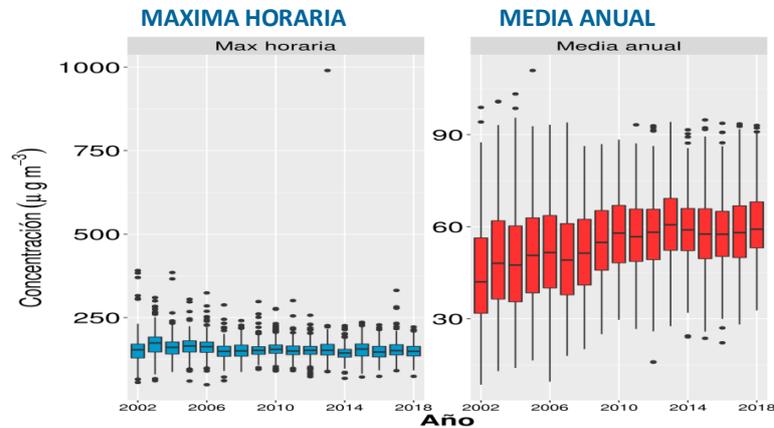


Figura 5. Evolución de las concentraciones máxima horaria y media anual de O₃ en España, considerando todas las estaciones, para el periodo 2002-2018

Un análisis con mayor detalle, realizado para los distintos tipos de estaciones (Figura 6), indica una tendencia de los máximos muy ligeramente decreciente en estaciones rurales, y aproximadamente estable en las estaciones suburbanas y urbanas. Analizando la media anual de O₃ (aparte inferior, Figura 6), apenas se aprecian cambios en las estaciones rurales de fondo y el incremento mencionado anteriormente, señalado por la Figura 5, responde a lo ocurrido en estaciones de tipo fondo suburbano y urbano.

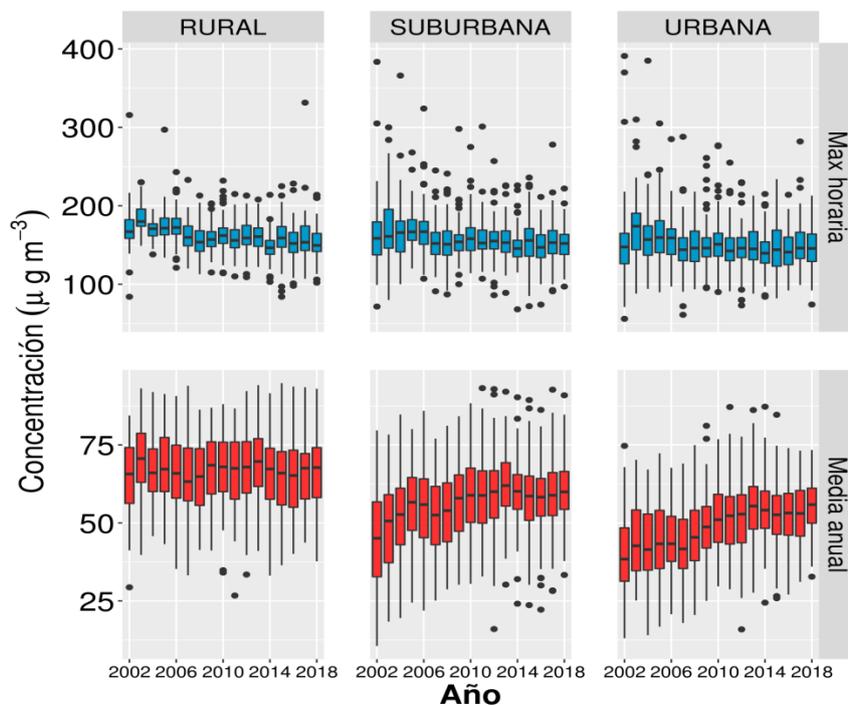


Figura 6. Evolución de las concentraciones máxima horaria y media anual de O₃ en España, para estaciones rurales, suburbanas y urbanas, para el periodo 2002-2018

Por último se analizó el ciclo diario de O_3 , para ver el comportamiento horario en términos medios, analizando posibles diferencias entre el primer (2002) y el último año (2018) año del periodo 2002-2018, a la vista de las tendencias encontradas. La Figura 7 muestra este ciclo para los distintos tipos de estación, calculado como la media de todas las estaciones, y para los meses de enero y julio. La figura muestra que el ciclo diurno para el año 2018 (línea roja) presenta valores más altos que en 2002 para todos los tipos de estaciones en el mes de enero y julio, a pesar de los descensos de las emisiones de NO_x , excepto en los valores máximos de las estaciones suburbanas de fondo en julio, donde ambas curvas, 2002 y 2018, se igualan.

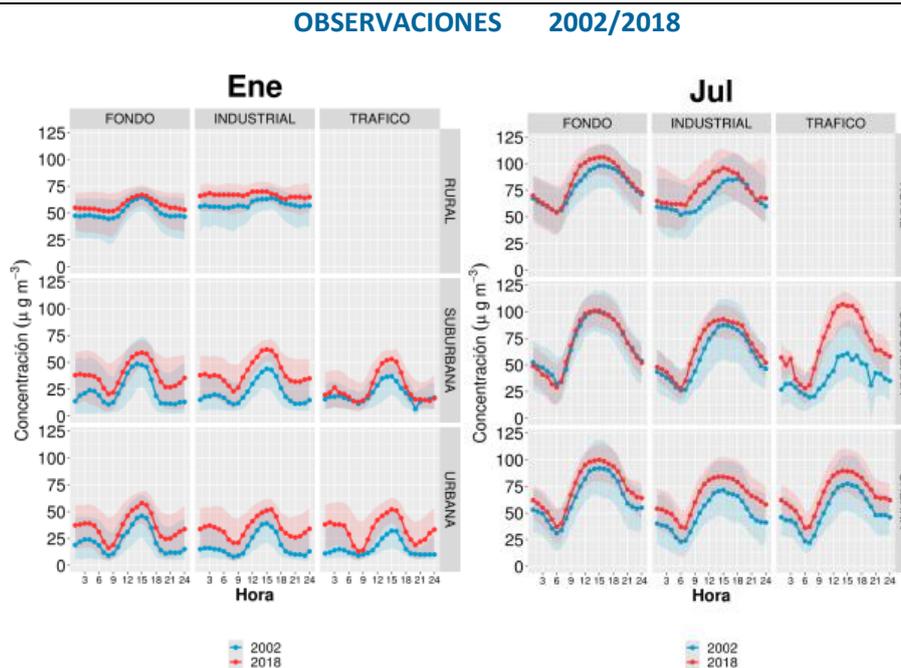


Figura 7. Ciclo diurno de O_3 en España, para estaciones rurales, suburbanas y urbanas, para los meses de enero y julio de los años 2002 y 2018

Se han analizado estos ciclos diurnos en zonas específicas como Madrid y Barcelona, relevantes por tener valores más altos de emisiones de NO_x y COVNM. La Figura 8 muestra los ciclos diurnos medios encontrados en dichas provincias en los meses de enero y julio, para estaciones rurales, suburbanas y urbanas. En Madrid se observa en las horas nocturnas un considerable incremento de concentración en el año 2018 en enero, así como en Barcelona en las estaciones urbanas para ese mes. Además, en ambas se observa un incremento de los valores máximos. En julio, en las estaciones rurales de Barcelona apenas se aprecia un cambio del ciclo diurno, mientras que los valores máximos aumentan en las estaciones suburbanas y urbanas. En Madrid no se observa un aumento de valores máximos en las estaciones suburbanas, y en las urbanas el ciclo diurno presenta en general valores superiores en 2018 con respecto a 2002 a lo largo de todas las horas del día.

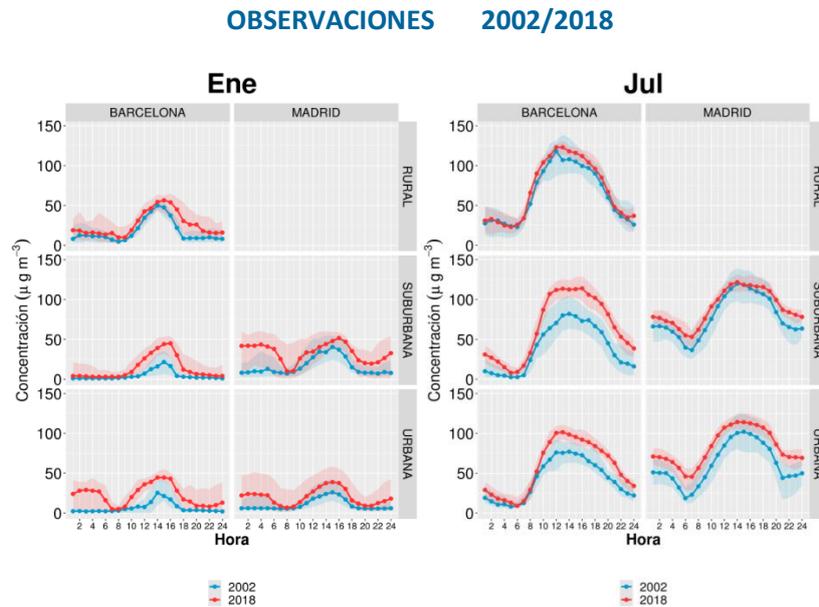


Figura 8. Ciclo diario de O_3 en Madrid y Barcelona, para estaciones rurales, suburbanas y urbanas, para los meses de enero y julio de los años 2002 y 2018

4.2 Efecto de la reducción de emisiones de NO_2 sobre las concentraciones de O_3 considerando el PNCCA (CMA2030)

Como ya se ha venido comentando en apartados anteriores, para evaluar la relación entre el descenso de emisiones de NO_x y el O_3 se ha empleado también otro marco de trabajo, esta vez centrado en las estimaciones de un modelo de calidad del aire considerando las reducciones de emisiones previstas en el escenario con medidas adicionales para 2030 (CMA2030) del PNCCA. El modelo utilizado fue el modelo de química y transporte CHIMERE y se compararon sus emisiones en dicho escenario CMA2030 con las emisiones del escenario de referencia (caso base), año 2016.

NO_2

La Figura 9 muestra el valor máximo horario de NO_2 (valor 19º) (parte superior) y media anual (parte inferior) para el escenario de referencia 2016, así como diferencias (dcha) con el escenario CMA2030. Los mapas de la figura indican una reducción general de los valores de NO_2 en España, tanto en lo referido a la media anual como al valor horario. El hecho de una mejora del 19º valor máximo horario de NO_2 y de la media anual señala a una disminución de los posibles incumplimientos de la normativa europea respecto a estos indicadores.

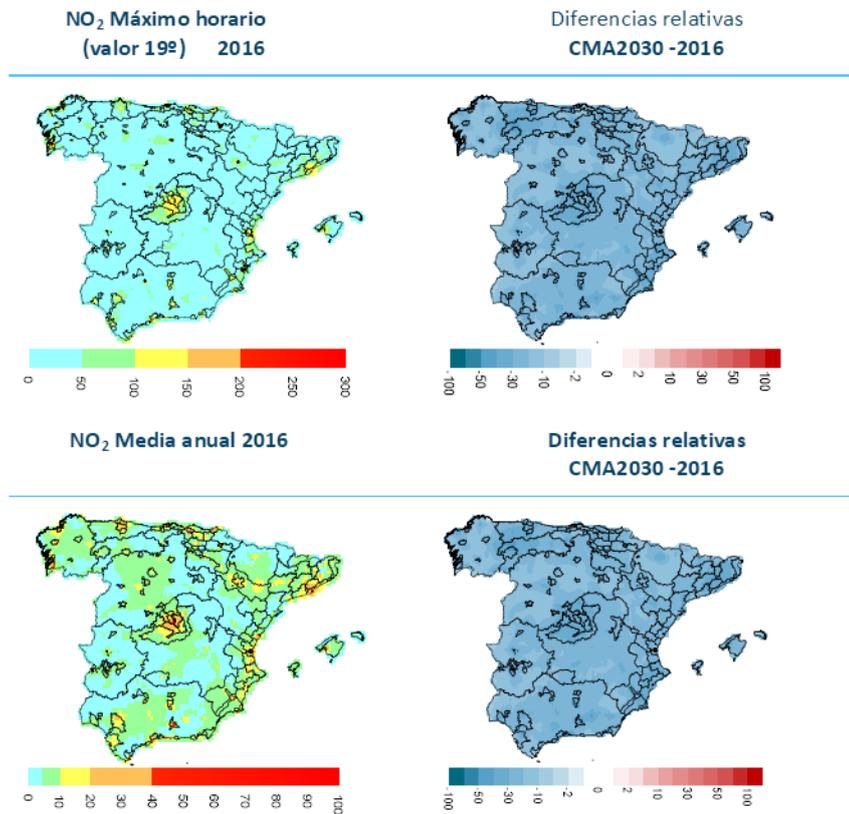


Figura 9. Máximo horario de NO₂ (valor 19º) (parte superior) y media anual (parte inferior) para el escenario de referencia 2016, así como diferencias relativas (dcha) con el escenario CMA2030.

O₃

En el caso del O₃, se observa un comportamiento diferente. Los mapas de la Figura 11 indican una mejora general (colores azules) respecto de la situación en 2016 (Figura 10) en una gran parte del territorio español para varios indicadores, como el máximo horario y máximo octohorario, aunque para éste último el modelo estima una reducida zona en Barcelona con un ligerísimo ascenso de concentración. En el caso de la AOT (calculada para un año) y SOMO35 las zonas donde empeora levemente la concentración aumentan, concentradas sobre zonas de Barcelona y Asturias, principalmente, así como pequeños puntos en Galicia, Madrid, Bilbao y Valencia. En el resto del país prevalece el efecto reductor de la concentración. Para la media anual, sin embargo, puede observarse que el mapa presenta principalmente colores blancos, indicando que apenas se producen cambios, y tonos rojizos, asociados a un aumento de la concentración, en zonas ya más extensas que las indicadas para la AOT y SOMO35, y en pequeñas zonas a lo largo de toda la geografía nacional (Figura 11, último mapa).

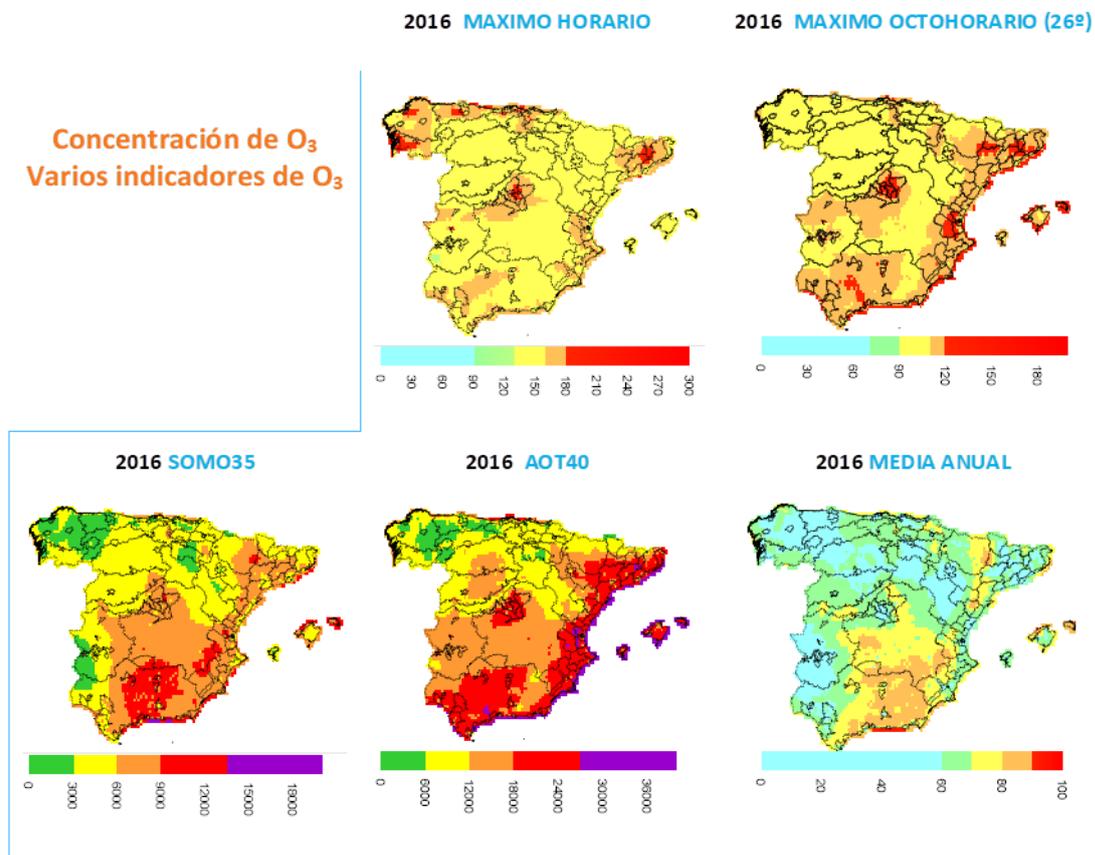


Figura 20. Mapas de O₃ para diferentes indicadores en 2016

La Figura 12 permite realizar una comparación con las tendencias encontradas a partir de las observaciones en el periodo 2002-2018 y que fueron mostradas en la Figura 3. En este caso se ha calculado el cambio de concentración entre el escenario CMA2030 y 2016. La Figura 12 muestra box plots que marcan el cambio (% año) de concentración de ozono (rojo) y NO₂ (azul), en lo que se refiere a los valores mínimos, medios y máximos. Las áreas oscuras muestran los valores en julio, y las áreas claras en Enero. Puede verse que el modelo estima, de forma similar a lo que se ha visto para el periodo 2002-2018, un descenso de la concentración de NO₂ para todos los tipos de estación, tanto en el mes de enero como en julio. Para el O₃ el modelo estima un aumento de los valores mínimos, de forma similar a lo encontrado por observaciones en el periodo 2002-2018. Esta tendencia creciente se observa también para el mes de enero en los valores medios y máximos y en todos los tipos de estaciones. En julio, aunque se mantiene un ligero aumento de los valores medios, el aumento es muy pequeño, y prácticamente no se aprecian cambios para los valores máximos en el mes de julio, con una ligera mejoría en estaciones rurales de fondo, en su conjunto.

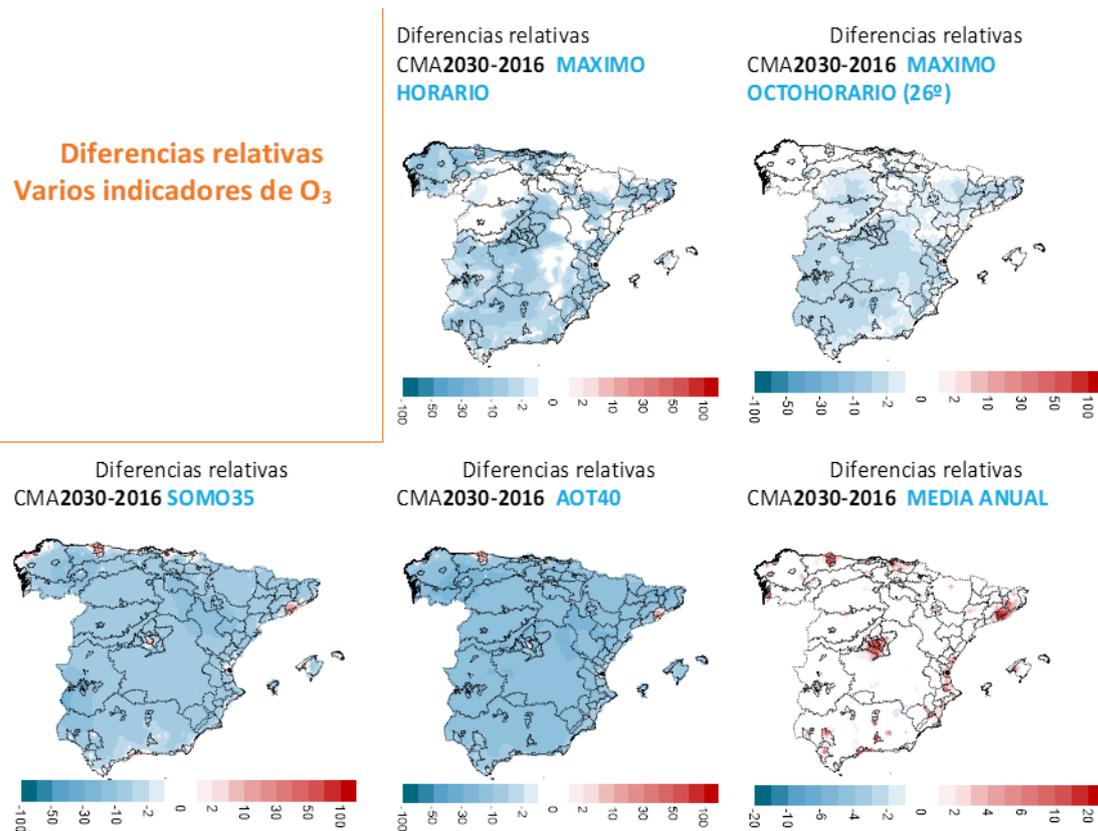


Figura 31. Mapas de diferencias entre el caso de referencia 2016 y el escenario CMA2030 para diferentes indicadores de O₃

Por último, y también para comparar con los resultados encontrados a partir de las observaciones 2002-2018 (figuras 7 y 8), se muestra en la Figura 13 el ciclo diurno medio para 2016 (línea azul) y para el escenario CMA2030 (rojo), además de las observaciones para 2016 (línea negra). En este caso, en enero, las concentraciones son superiores en CMA2030 para todas las horas y tipos de estación (línea roja por encima de la línea azul). En el mes de julio se ve un comportamiento diferente entre las horas de mayor radiación y las nocturnas; durante las horas de mayor insolación se observa en general, una disminución de ozono, mientras que en el resto del día el comportamiento es similar al encontrado en invierno, con valores más altos de O₃ en el escenario CMA2030. Mirando este comportamiento de forma específica en Barcelona y Madrid (Figura 14), en Barcelona, en las estaciones urbanas de fondo, no se ve apenas una mejora de los valores máximos en julio.

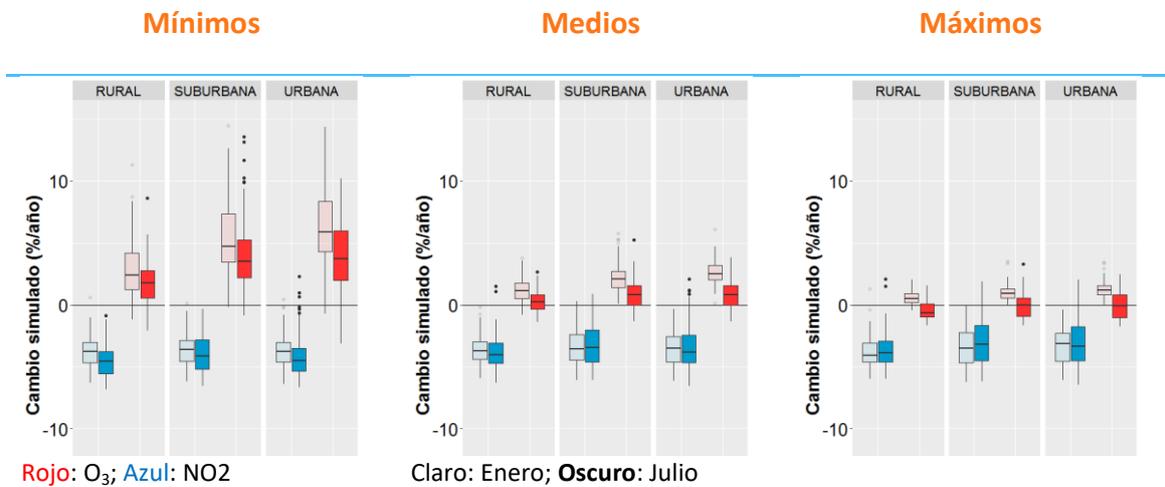


Figura 42. Box plots que marcan el cambio en % año de concentración de ozono (rojo) y NO₂ (azul) entre el escenario CMA2030 y 2016, en lo que se refiere a los valores mínimos, medios y máximos. Las áreas oscuras muestran los valores en julio, y las áreas claras en enero

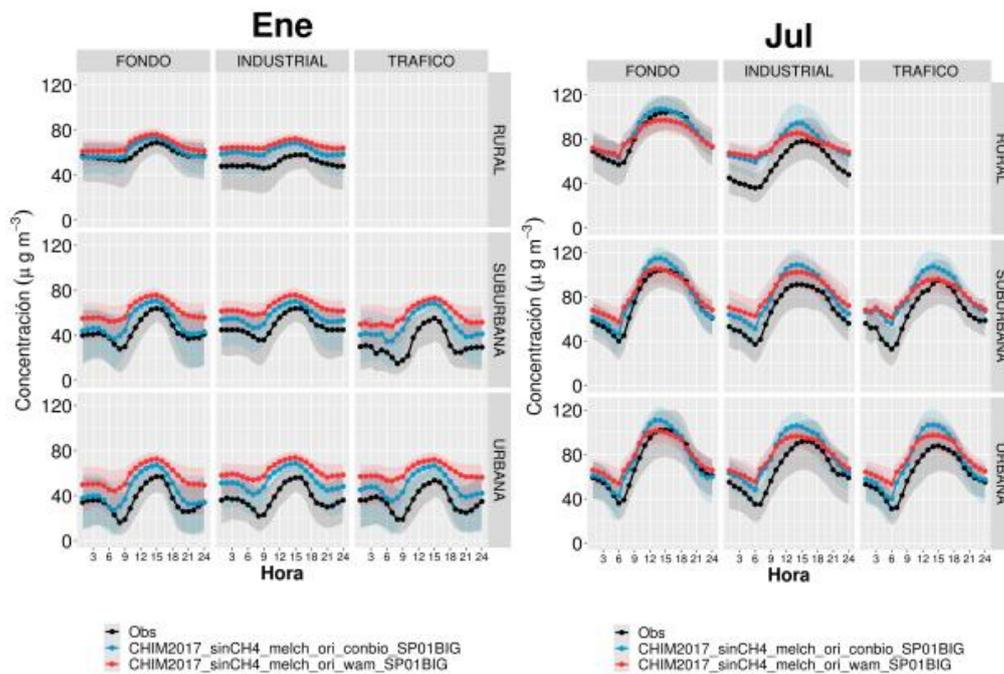


Figura 53 Ciclo diario de O₃, para todas las estaciones rurales, suburbanas y urbanas de fondo, industriales y tráfico. En negro se presentan los valores observados en 2016, en azul la estimación del modelo en 2016 y en rojo la estimación del modelo para el escenario CMA2030

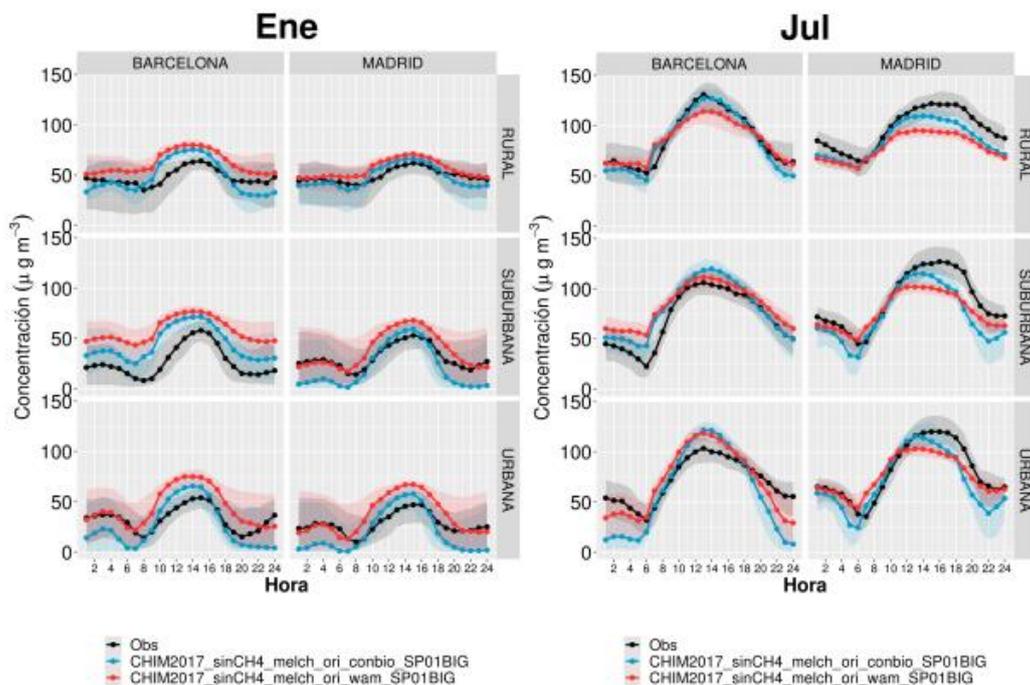


Figura 64. Ciclo diario de O_3 , para estaciones rurales, suburbanas y urbanas de fondo, de Barcelona y Madrid. En negro se presentan los valores observados en 2016, en azul la estimación del modelo en 2016 y en rojo la estimación del modelo para el escenario CMA2030

Simulaciones para evaluar el efecto de la reacción de $O_3 + NO$

La Figura 15 muestra el ciclo diario de ozono calculado como media de todas las estaciones (según tipo de estación rural, semiurbana y urbana) para los siguientes casos: 1) observaciones (negro), 2) modelo 2016 (azul), 3) modelo CMA2030 (rojo), 4) modelo sin reacción $O_3 + NO$, 2016 (verde) y 5) modelo sin reacción $O_3 + NO$, CMA2030 (amarillo). Se trata de una figura similar a la Figura 14, pero en la que se han añadido los casos 2016 y CMA2030 sin la Reacción 2.3 (líneas verde y amarilla, respectivamente).

Los valores de O_3 en las simulaciones sin la reacción O_3+NO (Reacción 2.3) presentan lógicamente valores más altos de O_3 que en las simulaciones con el esquema químico completo (comparación línea azul con línea verde), ya que se suprime la reacción que consume O_3 . De alguna manera, este marco de reacciones irreal sin esta reacción nos aproxima a la idea de un potencial máximo de formación de ozono.

En este caso, si comparamos el escenario sin esta reacción para las emisiones de referencia 2016 (línea verde) con el escenario, sin esta reacción, pero con emisiones CMA2030 (línea amarilla) vemos que la concentración de O_3 es en todos los casos, enero y julio, y para todas las horas del día, siempre inferior en el escenario CMA2030. Es decir, la implementación de las medidas recogidas en el PNCCA supone, de alguna manera, una reducción del potencial máximo de formación de ozono.

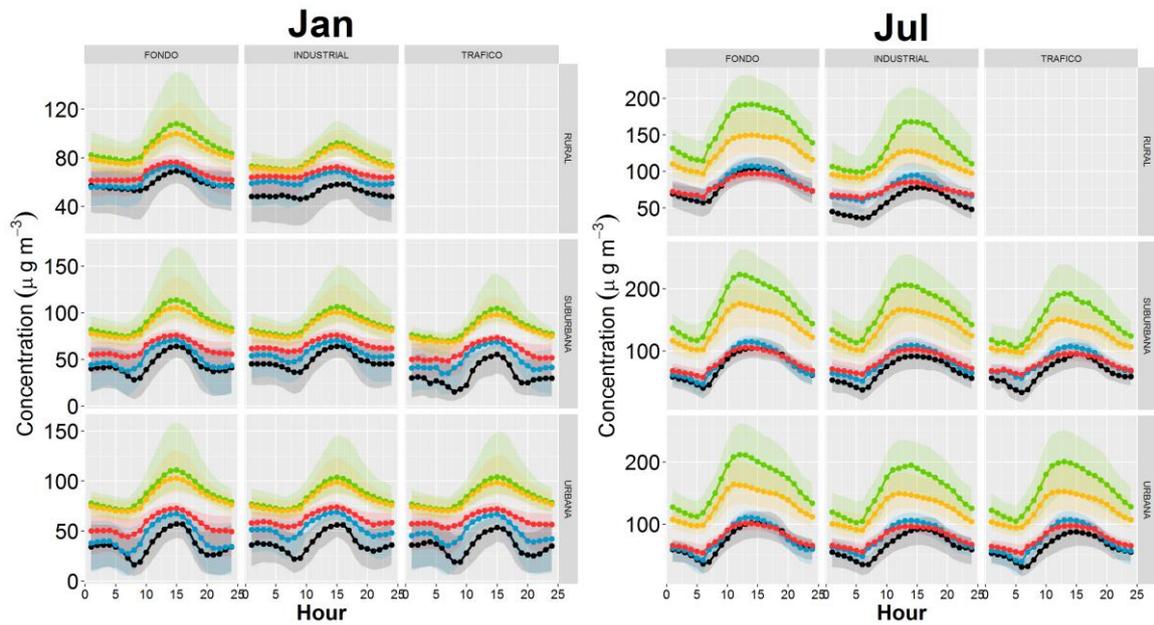


Figura 75. Ciclo diario de O_3 medio en el total de estaciones de cada tipo enero (izda) y julio (dcha). Se incluyen 1) observaciones (negro), 2) modelo 2016 (azul), 3) modelo CMA2030 (roja), 4) modelo 2016 sin reacción $O_3 + NO$ (verde) y 5) modelo CMA2030 sin reacción $O_3 + NO$ (amarillo)

5. DISCUSIÓN

Los dos estudios realizados, uno de ellos basado en observaciones de concentraciones de O_3 para 16 años pasados (2002-2018, periodo en el que las emisiones de NO_x se redujeron un 45 % y las de NMVOCs un 29%), y el otro realizado con un modelo de calidad del aire, considerando las reducciones de NO_x y COVNM recogidas en el PNCCA (una disminución de 34% de NO_x y apenas cambios en los COVNM respecto a 2016) indican **un aumento de la media anual de O_3** . Para los valores horarios más altos del año, ambas aproximaciones indican un comportamiento distinto al de la media anual, con, en general, una ligera **disminución del valor máximo horario**. Este comportamiento es más acusado en la aproximación basada en el PNCCA (modelo). Un análisis del ciclo diurno de ozono indica que, considerando la aproximación PNCCA, el modelo estima un descenso de la concentración horaria en el escenario CMA2030 en las horas de mayor insolación (línea roja ligeramente por debajo de la línea azul), pero un pequeño incremento en las horas nocturnas durante el mes de julio (línea roja por encima de la línea azul). En enero, el ciclo diurno de ozono estimado por el modelo en el escenario de reducciones CMA2030 presenta valores más altos a lo largo de todo el día con respecto a 2016 (línea roja por encima de la línea azul a lo largo de todo el ciclo). Este hecho también se pone de manifiesto al analizar el ciclo diurno en la aproximación basada en observaciones 2002-2018, al comparar 2002 y 2018.

La aplicación del modelo CHIMERE considerando variaciones en el mecanismo químico, mediante simulaciones en las que se suprimió la reacción del NO con el O_3 (Reacción 2.3), mostró que esta reacción explica, en gran medida, el aumento de la media anual de O_3 que se produce en algunas zonas con altos niveles de emisiones de óxidos de nitrógeno. Al suprimir esta reacción, el O_3 simulado en el escenario de emisiones reducidas CMA2030 (línea amarilla, Figura 16) resulta siempre inferior al estimado para el caso de referencia 2016 (línea verde, Figura 16), lo que sugiere que bajo el escenario de reducción de emisiones CMA2030 disminuye el potencial de formación de O_3 . En julio este comportamiento es muy relevante, apreciándose diferencias significativas entre los escenarios CMA2030 y 2016 al suprimir la reacción entre el NO y el O_3 (línea verde por encima de la amarilla, especialmente en las horas de mayor radiación solar). La reducción de las emisiones conlleva un menor potencial de formación de O_3 , **poniendo de manifiesto el papel que juegan en verano las emisiones locales de NO_x** .

En enero, sin embargo, apenas se aprecian cambios en el potencial de formación de O_3 entre el escenario 2016 y CMA2030 (líneas amarilla y verde). Este hecho está relacionado con una menor radiación, y por tanto, una menor eficacia de la reacción de fotólisis del NO_2 , con una consiguiente producción menor de O_3 (reacciones 2.1 y 2.2). Como consecuencia de ello, **las emisiones locales presentan un papel menos activo en invierno** (diferencias pequeñas entre líneas verde y amarilla). El hecho de la reacción de *titración* R 2.3 muestra sus efectos a lo largo de todo el ciclo diurno según el modelo (líneas amarilla y verde, sin R 2.3, siempre por encima de líneas azul y roja, con R 2.3), parece indicar que el O_3 destruido mediante esta reacción es mayoritariamente ozono de fondo. Estudios previos realizados por el Grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica en CIEMAT ya señalaban a una fuerte contribución de los valores de fondo en los valores de concentración de O_3 , especialmente en invierno. Por este motivo, una reducción de las emisiones nacionales de NO_x , con un potencial de formación de ozono más limitado en enero, puede conducir, en algunos lugares con altas emisiones de NO_x , a un aumento de O_3 , al reducirse la magnitud de la reacción de *titración* del NO (R 2.3), que consumía un O_3 mayoritariamente de fondo.

También juega un papel, en cierta medida, la menor contribución de fuentes biogénicas de COVNM; según se discutió en la sección de “Química del Ozono”, los COVNM actúan como un potenciador de O₃, al proveer de radicales $\cdot\text{HO}_2$ y $\cdot\text{RO}_2$ que permiten, mediante su reacción con el NO, la formación de NO₂ y consecuentemente la producción de O₃. Estos compuestos biogénicos se emiten con mayor intensidad en los meses de primavera y verano, por un lado por la mayor temperatura y, por otra, porque muchas especies vegetales presentan un ciclo de vida de sus hojas limitada a los meses de primavera y verano.

Todo lo mencionado conlleva a que el descenso de emisiones de NO_x afecte de diferente forma a las distintas métricas de O₃; aquellas **métricas con mayor participación de los valores nocturnos o de periodos de baja insolación (media anual, por ejemplo) se verán afectados negativamente por una titración del NO (R 2.3) menos efectiva**, una vez que la emisiones de NO_x se reducen. En estos casos, en los meses de invierno, esta reacción parece actuar mayoritariamente sobre los niveles de fondo de O₃, no tanto sobre las emisiones locales, por lo que las medidas de reducción de NO_x pueden producir un aumento de O₃ de fondo (por menor destrucción del mismo a través de su reacción con NO). En verano y cuando hay una formación de O₃ en respuesta a las emisiones locales, domina, en cambio, por el día, el efecto positivo de la reducción de emisiones de NO_x. Esto es debido, en estos casos, a que se formará menos cantidad de O₃ vías las reacciones 2.1 y 2.2, al disminuir la presencia de NO₂ y por tanto también su fotólisis. **Este beneficio será más visible para el máximo horario de O₃, la métrica que más se beneficia de una reducción de las emisiones de NO_x**, ya que sus valores máximos están precisamente relacionados con horas de alta radiación solar. En zonas con altas emisiones de NO_x en las horas nocturnas puede verse un efecto sin embargo negativo en verano, también explicado por un descenso de la eficiencia de consumo de O₃ por la Reacción 2.3, aunque en estos casos de verano y en zonas con altas emisiones, se trataría de un O₃ con contribuciones locales significativas.

6. CONCLUSIONES

En los últimos años se ha producido un **descenso de las emisiones** de diversos contaminantes; especialmente de SO₂ y **óxidos de nitrógeno, NO_x**, con un descenso marcado por menores emisiones en el sector del transporte. Para los compuestos orgánicos volátiles no metánicos se ha producido un cierto descenso de emisiones, aunque a partir de 2013 se observa un ligero incremento, principalmente producido por las emisiones de disolventes y productos de la misma categoría.

Un análisis de las **observaciones** en las estaciones de las distintas redes de vigilancia de la calidad del aire en España durante el periodo 2002-2018 indica, en general, una **disminución de las concentraciones de NO₂** en la mayoría de estaciones. Para el O₃, sin embargo, la situación es diferente, con un **incremento de las concentraciones mínimas diarias de O₃**, especialmente en las **estaciones urbanas**. Tampoco se observa una mejora de los valores máximos, con la excepción de los valores máximos diarios en las estaciones rurales, donde se encuentra una ligera, casi inapreciable, tendencia decreciente.

El efecto del descenso de emisiones de NO_x sobre la concentración de O₃ se ha analizado también considerando las **reducciones de emisiones previstas en el escenario con medidas adicionales para 2030 (CMA2030) del PNCCA** y mediante un **modelo de calidad del aire**. Para el **NO₂ los resultados indican una reducción general de los valores de NO₂** en España, tanto

en lo referido a la media anual como al valor horario (similar a lo encontrado para las observaciones 2002-2018). En el caso del O_3 , el modelo estima una mejora general respecto a la situación en 2016 en una gran parte del territorio español para varios indicadores, como el máximo horario y máximo octohorario, aunque para éste último el modelo estima una reducida zona en Barcelona con un ligerísimo ascenso de concentración. En el caso de la AOT (calculada para un año) y SOMO35 las zonas donde empeora levemente la concentración aumentan, concentradas sobre zonas de Barcelona y Asturias, principalmente, así como pequeños puntos en Galicia, Madrid, Bilbao y Valencia. En el resto del país prevalece el efecto reductor de la concentración. **Para la media anual, sin embargo, apenas se producen cambios, y existen zonas donde el modelo estima un aumento de la concentración** (más extensas que las indicadas para la AOT y SOMO35, y en pequeñas áreas a lo largo de toda la geografía nacional).

La reducción de emisiones de NO_x reduce el consumo de O_3 durante el proceso conocido como *titración* del NO (reacción del NO con O_3), por lo que, cuando ésta es la reacción principal, se produce **un aumento de la concentración de O_3** . Este hecho se produce principalmente en invierno a lo largo de todo el ciclo diario, actuando la reacción de *titración* del NO como una especie de “sumidero” de O_3 de fondo; En este contexto, su menor eficacia por menor cantidad de NO, **reduce la intensidad de consumo de O_3 de fondo**. En verano, en las horas nocturnas también se produce algo similar en áreas de altas emisiones de NO_x (por ejemplo, en Barcelona y Madrid), donde, en estos casos, se deja de consumir un O_3 de considerable contribución local.

Hay que considerar en estas conclusiones las incertidumbres de los modelos de calidad del aire y sus mecanismos químicos, así como, en general, todas las incertidumbres de la metodología aplicada.

7. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación, a través del proyecto Retos-AIRE (Plan Nacional I+D+i RTI2018-099138-B-100).

Agradecemos a Tragsatec su colaboración en la estimación de la reducción de emisiones para las medidas del PNCCA.

Agradecemos al Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico la provisión de información de estaciones de calidad del aire, provisión de reducciones de emisiones.

En este trabajo se hace uso de los servicios que ofrece el Centro Europeo de Predicción a Medio Plazo (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF) referentes a su modelo meteorológico y archivo de sus resultados. Agradecimientos también a la AEMET por la gestión de acceso a dicha información.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MITERD (2019). EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN ESPAÑA 2018. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2018_tcm30-498764.pdf
- [2] MITERD (2020). EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN ESPAÑA 2019. https://www.miteco.gob.es/images/es/informeevaluacioncalidadaireespana2019_tcm30-510616.pdf
- [3] Seinfeld, J.H. (1978). Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y Químicos. Instituto de Estudios de Administración Local.
- [4] Hanwant B. Singh (1995). Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere. John Wiley and sons, INC.
- [5] Atkinson, R. (1994). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. Atmos. Environ., 24A, 1, 141p
- [6] Jennings, R. and Lynn, R. (1999). Sources and Control of Air Pollution, Prentice Hall.
- [7] Palacios, M. (2001). Influencia del tráfico rodado en la generación de la contaminación atmosférica. Aplicación de un modelo de dispersión al área de influencia de la Comunidad de Madrid. Tesis doctoral. Colección documentos CIEMAT
- [8] Kirchner, F., F. Jeanneret, A. Clappier, B.C. Krueger, H. Van den Bergh, B. Calpini (2001). Total VOC reactivity in the planetary boundary layer. Part II: A new indicator for determining the sensitivity of the ozone production to VOC and Nox, J. Geophys. Res. 106, 3095-3110.
- [9] Mann, H. B. (1945). Nonparametric tests against trend, Economet. J., 13, 245–259.
- [10] Kendall, M. G. (1970). Rank Correlation Methods, Griffin, London, 1970.
- [11] Hirsch, R. M. and Slack, J. R. (1984). A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence, Water Resour. Res., 20, 727– 732.
- [12] Menut, B. Bessagnet, D. Khvorostyanov, M. Beekmann, N. Blond, A. Colette, I. Coll3, G. Curci, G. Foret, A. Hodzic, S. Mailler, F. Meleux, J.-L. Monge, I. Pison, G. Siour, S. Turquety, M. Valari, R. Vautard and M. G. Vivanco (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modeling. Geosci. Model Dev., 6, 981–1028, 2013. www.geosci-model-dev.net/6/981/2013/ doi:10.5194/gmd-6-981-2013
- [13] Vivanco M.G., Theobald M., Garrido J.L., Gil V. y Martín F. (2018a) EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN ESPAÑA UTILIZANDO MODELIZACIÓN COMBINADA CON MEDICIONES. PREEVALUACIÓN AÑO 2017. Acuerdo de Encomienda de Gestión 2014-2018 entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) y el CIEMAT en el ámbito de la aplicación de la modelización para la evaluación de la calidad del aire en España concretamente dentro de la Actuación 1 (Aplicación de modelos para la evaluación anual de la calidad del aire en España), Subactividad A (Preevaluación de la

calidad del aire en España). Ref: 11/2018.