

Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias Integradas



Dinámica del metano y del monóxido de carbono atmosféricos en la región costera del golfo de Cádiz

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Rubén Padilla Valdés

Fecha de lectura: 17 de septiembre de 2025

Bajo la dirección de los doctores:

José Antonio Adame Carnero

Pablo Hidalgo Fernández

Huelva, 2025





**Universidad
de Huelva**



**Instituto
Nacional
de Técnica
Aeroespacial**

Dinámica del metano y del monóxido de carbono atmosféricos en la región costera del golfo de Cádiz

Programa Oficial de Doctorado:

CIENCIA Y TECNOLOGÍA INDUSTRIAL Y AMBIENTAL

**Memoria para optar al grado de Doctor,
presentada por:**

Rubén Padilla Valdés

Bajo la dirección de los doctores:

José Antonio Adame Carnero

Pablo J. Hidalgo Fernández

2025

Agradecimientos.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero reconocimiento a mis directores de tesis, el Dr. José Antonio Adame Carnero y Dr. Pablo Hidalgo Fernández, por su paciencia, orientación y consejos durante estos años de investigación. Su amplia experiencia en el ámbito y dedicación han sido clave para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Juan Pedro Bolívar Raya, por brindar su tiempo, paciencia y conocimientos durante la realización de esta tesis doctoral. Su ayuda fue vital durante las investigaciones realizadas en los primeros años.

Quiero expresar mi más sincera gratitud al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, por darme la oportunidad y los recursos necesarios para llevar a cabo este gran proyecto. Así mismo a la Universidad de Huelva y al departamento de Ciencias Integradas, por la ayuda prestada cuando se les solicitó.

A mi familia, especialmente a mis padres, por su amor y apoyo incondicional en todo momento y por inculcarme desde pequeño la importancia del conocimiento y el esfuerzo, sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito, por eso es también el suyo.

Resumen.

Según el último informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático, existe una necesidad urgente de realizar estudios regionales que profundicen en el conocimiento de gases traza reactivos, como el monóxido de carbono (CO), y gases de efecto invernadero, como el metano (CH₄); dos especies químicas con implicaciones en la calidad del aire y el cambio climático.

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo mejorar el conocimiento del CO y el CH₄, analizando sus concentraciones, variaciones temporales, tendencias y patrones de comportamiento, en la región del golfo de Cádiz, sudoeste de la península Ibérica.

Las medidas de CO y el CH₄ se realizaron desde 2019, en el observatorio atmosférico de El Arenosillo (37.1° N, 6.7° O, 42 m sobre el nivel del mar). Analizándose el CO en superficie desde 2019 a 2022, su evolución temporal presentó máximos en invierno y mínimos en verano. Para conocer las tendencias de sus concentraciones y emisiones, se utilizaron las observaciones del instrumento AIRS (Atmospheric Infrared Sounder), embarcado en el satélite AQUA; y el inventario de emisiones del CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Services). Se obtuvo una tendencia para los niveles de CO de -9.8 % década⁻¹ (2002 – 2022) y del -31 % década⁻¹ para sus emisiones (2002 – 2020). A partir de estos resultados, se identificó que algún proceso podría estar contrarrestando la reducción de las emisiones. Se investigó el comportamiento del CO bajo escenarios meteorológicos típicos de la región de estudio. Bajo la influencia de flujos de aire atlántico, se registraron niveles de línea base regional (~90 nmol mol⁻¹). Sin embargo, con la llegada de flujos de aire desde el interior, estos valores se incrementaron un ~40 %. Durante la mesoescala, los niveles de CO variaron entre los 90 y los 120 nmol mol⁻¹, dependiendo de la tipología de la brisa. Los mayores niveles se midieron, con el impacto de la pluma de un incendio forestal, en este caso se registraron máximos de 458 nmol mol⁻¹. Se podría plantear la hipótesis de que los esfuerzos por reducir las emisiones están siendo contrarrestados por cambios en los patrones meteorológicos, así como, por la mayor frecuencia e intensidad de los incendios forestales.

En cuanto al CH₄, para el periodo de 2019 a 2023, los máximos se registraron durante los meses fríos y los mínimos durante el verano; obteniéndose en este periodo una tendencia de 0.61 % año⁻¹. A fin de conocer los patrones regionales de CH₄, se analizó su comportamiento bajo escenarios gobernados por la escala sinóptica y la mesoescala. Bajo la influencia atlántica se registraron niveles de línea base (~1960 nmol mol⁻¹), e incrementos del 1 – 4 % con la llegada de flujos continentales. Con el desarrollo de las brisas costeras no se observaron cambios significativos en su evolución.

Dado los resultados obtenidos con las observaciones de CH₄ de El Arenosillo, se planteó profundizar en su conocimiento. Para ello, y utilizando las observaciones de columna

total (XCH_4) del instrumento TROPOMI (embarcado en el Sentinel 5P) en el periodo 2018 a 2023, se analizó su tendencia y su distribución en el sudoeste de la península Ibérica. Los niveles más bajos de XCH_4 se registraron en un entorno semi-natural de sierra, mientras que, su tendencia fue la más pronunciada para el periodo de estudio, de 0.57 \% año^{-1} . Sin embargo, la tendencia más baja fue de 0.34 \% año^{-1} en una zona interior con un humedal y con los niveles más altos de XCH_4 . A fin de determinar, los potenciales cambios en el comportamiento del CH_4 de las últimas décadas, se calculó su tendencia de largo plazo, utilizándose las observaciones del instrumento GOSAT (2009 – 2023), obteniéndose 0.46 \% año^{-1} . Un análisis más detallado en periodos concretos reveló que la tendencia se ha acelerado en los últimos 5 años (2019 – 2023), con un valor de 0.78 \% año^{-1} . Los resultados obtenidos reflejan la compleja dinámica del CH_4 , con variaciones regionales de sus niveles, distribución y tendencias.

Abstract.

According to the latest report from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), there is an urgent need for regional studies that advance our understanding of reactive trace gases, such as carbon monoxide (CO), and greenhouse gases (GHG), such as methane (CH_4); two chemical species with implications for both air quality and climate change.

This Doctoral Thesis aims to improve our knowledge of CO and CH_4 by analysing their concentrations, temporal variability, trends, and behavioural patterns in the Gulf of Cádiz region, located in the southwestern Iberian Peninsula.

Measurements of CO and CH_4 were conducted since 2019 at the atmospheric observatory of El Arenosillo (37.1° N , 6.7° W , 42 m a.s.l.). For surface CO, data covering from 2019 to 2022 revealed a seasonal evolution, with winter maxima and summer minima. In order to assess concentration and emission trends, data from the AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) instrument aboard NASA's AQUA satellite and emission inventories from CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Services) were used. A CO level trend of $-9.8 \text{ \% decade}^{-1}$ (2002–2022) and an emission trend of $-31 \text{ \% decade}^{-1}$ (2002–2020) were obtained. These results suggest that some process may be offsetting the reduction in emissions. The behaviour of CO was further investigated under typical meteorological scenarios for the study region. Under the influence atlantic air masses, baseline levels ($\sim 90 \text{ nmol mol}^{-1}$) were recorded. However, with the arrival of continental air masses, these values increased by $\sim 40 \text{ \%}$. During the mesoscale, CO levels varied between 90 nmol mol^{-1} and $120 \text{ nmol mol}^{-1}$ depending on the type of breeze. The highest levels were measured under the impact of a forest fire plume, where values reached up to $458 \text{ nmol mol}^{-1}$. A hypothesis may be proposed that efforts to reduce

emissions are being counteracted by changes in meteorological patterns and the increasing frequency and intensity of wildfires.

As for CH₄ for the period from 2019 to 2023, maximum levels were observed during the colder months and minima during summer, with an overall trend of 0.61 % year⁻¹ for this period. To understand regional CH₄ patterns, its behaviour was analysed under scenarios governed by both synoptic and mesoscale meteorological dynamics. Under atlantic influence, CH₄ baseline levels (~ 1960 nmol mol⁻¹) were observed, with increases of 1 – 4 % during the arrival of continental flows. During the development of sea breezes, no significant changes on its evolution were observed.

Based on the results obtained from El Arenosillo, a deeper investigation into CH₄ dynamics was carried out. Using the total column (XCH₄) observations from the TROPOMI instrument (on board of the Sentinel 5P) for the period from 2018 to 2023, trends and spatial distribution in the southwestern Iberian Peninsula were analysed. The lowest XCH₄ levels were recorded in a semi-natural mountainous area, which also showed the highest trend in the study period (0.57 % year⁻¹). In contrast, the lowest trend (0.34 % year⁻¹) was found in an inland area containing a wetland, which exhibited the highest XCH₄ concentrations. To assess potential changes in CH₄ behaviour over recent decades, long-term trends were calculated using GOSAT observations from 2009 to 2023. A trend of 0.46 % year⁻¹ was obtained. A more detailed analysis of specific periods revealed that the trend has accelerated in the last five years (2019–2023), reaching 0.78 % year⁻¹. The presented results reflect the complex dynamics of CH₄, with regional variations in its concentrations, spatial distribution, and trends.

Índice

Capítulo 1. Introducción.	1
1.1. Calidad del aire y cambio climático.	1
1.2. El monóxido de carbono y metano atmosférico.	3
El monóxido de carbono.	3
El metano.	4
Química troposférica del CH ₄ y el CO.	6
1.3. Monitorización del CO y CH₄ con instrumentación de superficie y embarcada en satélite.	9
1.3.1 Observaciones con instrumentación de superficie.	9
1.3.2. Observaciones desde satélite.	11
1.4. Tendencias en las últimas décadas.	12
1.5. Redes de observación en tierra para la medida de gases traza.	14
1.6. Medidas de CO y CH₄ en la península Ibérica.	15
1.7. Objetivo principal y específicos.	17
Capítulo 2. Materiales y métodos.	18
2.1 Descripción del área de estudio.	18
2.2. Observaciones desde tierra: medida de gases.	19
2.2.1. Instrumentación para la medida de gases: monóxido de carbono y metano.	20
Fundamento físico e instrumentación.	20
Ubicación de la instrumentación y sistemas de toma de muestra.	22
2.2.2. Condiciones de medida y mantenimiento instrumental.	24
2.2.3. Calibraciones.	25
2.2.4. Tratamiento de datos.	26
2.3. Observaciones desde tierra: medida de parámetros meteorológicos en superficie.	27
2.4. Observaciones desde satélite.	29
2.4.1. Atmospheric InfraRed Sounder (AIRS).	30
2.4.2. Greenhouse Observation SATellite (GOSAT).	31
2.4.3. TROPOspheric Monitoring Instrument (TROPOMI).	32
2.5. Inventario de emisiones, modelos globales y modelos de trayectoria.	33
2.5.1. Inventario de emisiones del CAMS.	33
2.5.2. Modelo meteorológico global ECMWF. Colección de reanálisis ERA5.	35
2.5.3. Modelo de transporte químico global CAMS.	35
Datos de CO.	36
Datos de OH.	36
2.5.4. Modelo de trayectorias HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Trajectory).	37
2.6. Análisis de usos del suelo y potenciales fuentes emisoras: CLC (CORINE Land Cover).	37
2.7 Cálculo de tendencias.	39
Capítulo 3.1. Variaciones espacio-temporales y tendencia del monóxido de carbono.	40
3.1.1. Niveles y variaciones temporales del monóxido de carbono (CO).	40

3.1.2. Distribución espacial de las emisiones de monóxido de carbono.	
Tendencia de las emisiones y de las observaciones.	43
3.1.3. Patrones de comportamiento del monóxido de carbono.	48
Monóxido de carbono bajo escenarios gobernados por la escala sinóptica.	49
Monóxido de carbono bajo escenarios gobernados por la mesoescala.	50
Monóxido de carbono durante el impacto de un incendio forestal local.	53
Capítulo 3.2. Fuentes de emisión, evolución temporal y patrones de comportamiento del metano (CH₄).	56
3.2.1. Potenciales fuentes de emisión y descripción general del CH₄.	56
3.2.2. Tendencia a corto plazo y evoluciones temporales.	59
3.2.3. Influencia de los patrones de transporte atmosférico en la dinámica regional del metano.	62
Metano bajo transporte atmosférico gobernado por la escala sinóptica.	63
Influencia de los procesos de mesoescala en el metano.	66
Capítulo 3.3. Distribución espacial y tendencia del metano atmosférico en la región de transición atlántico-mediterránea a partir de observaciones espaciales.	69
3.3.1. Distribución espacial del metano y usos del suelo.	69
3.3.2. Observaciones de metano con TROPOMI y tendencias a corto plazo.	73
3.3.3. Tendencia a largo plazo del metano observado con GOSAT.	75
Capítulo 4. Conclusiones.	80
Bibliografía.	82
Anexos.	105
Anexo I. Material complementario Capítulo 2.	105
Anexo II. Material complementario Capítulos 3.1.	108
Anexo III. Material complementario Capítulos 3.3.	110
Anexo IV. Publicaciones.	112

Índice de figuras.

<i>Fig. 1.1. Contribución por tipo de fuente (incluyendo los procesos de formación en la atmósfera) a los niveles de CO global en el periodo de 2000 a 2017, según Zheng et al. (2019) (a). Contribución por tipo de fuente a los niveles de CH₄ global en el periodo de 2008 a 2017, según Saunio et al. (2020) (b).</i>	5
<i>Fig. 1.2. Ruta de oxidación del CH₄ troposférico hasta CO₂, iniciada por su reacción con el radical OH, adaptado de Seinfeld y Pandis, (2016).</i>	8
<i>Fig. 1.3. Evolución media mensual del CH₄ global, calculada por el GML de la NOAA, de EEUU, para el periodo de 1983 a 2024.</i>	13
<i>Fig. 2.1. Ubicación de la península Ibérica en Europa (a) y de El Arenosillo (marcado con una estrella) en el sur de la península Ibérica (b).</i>	19
<i>Fig. 2.2. Representación del interior del analizador Picarro G2401 y de la señal recibida por el fotodetector. Las flechas rojas indican el recorrido y dirección del haz de luz, mientras que, en líneas discontinuas se representa la luz que abandona la cavidad de medida del instrumento.</i>	21
<i>Fig. 2.3. Vista aérea de El Arenosillo (a), junto al laboratorio de gases traza de la Estación de Sondeos Atmosféricos (b), imagen aérea de la torre de 100 m (c), y el exterior (d) e interior (e) del laboratorio junto la torre de 100 m.</i>	23
<i>Fig. 2.4. Evolución horaria de la temperatura (a) y humedad relativa (b) en el interior del laboratorio desde abril a mayo de 2022.</i>	24
<i>Fig. 2.5. Calibraciones realizadas para CO y CH₄ durante enero de 2023 (a y c) y 2024 (b y d). Los límites superior e inferior de cada concentración se muestran como líneas discontinuas.</i>	26
<i>Fig. 2.6. Parte superior del laboratorio de gases traza (a) y estación meteorológica Vaisala WXT 520 (b).</i>	28
<i>Fig. 3.1. Evolución mensual del monóxido de carbono (CO) superficial a partir de las observaciones horarias entre las 00:00 y las 24:00 UTC (CO_{sfc} 0-24) y entre las 12:00 y las 15:00 UTC (CO_{sfc} 12-15). Variación del CO medido por el instrumento AIRS (2019 – 2022) en el nivel de 1000 hPa (CO AIRS). Evolución de la concentración superficial de OH generado por el modelo de transporte químico CAMS (2019 – 2021) y extraído de la colección de reanálisis EAC4 (OH CAMS).</i>	41
<i>Fig. 3.2. Evolución diaria estacional del monóxido de carbono (CO) (a-d). En el caso del verano, se muestra con y sin la influencia del incendio forestal del 30 de agosto de 2020.</i>	43
<i>Fig. 3.3. Distribución espacial de las emisiones antropogénicas de CO (en g km⁻² h⁻¹) en Europa (a) y en el sudoeste de la península Ibérica (b), extraídas del inventario de emisiones del CAMS, con una resolución espacial de 0.1° x 0.1°, media en el periodo de 2002 a 2020. La ubicación de El Arenosillo se indica con una estrella.</i>	44
<i>Fig. 3.4. Evolución mensual de las emisiones de CO en el sudoeste de la península Ibérica extraídas del inventario del CAMS y líneas de tendencia en los periodos 2002 a 2020, 2002 a 2011 y 2012 a 2020 (a); variación diaria del CO medido por el instrumento AIRS, en el nivel de 1000 hPa y su línea de tendencia en el periodo de 2002 a 2022 (b).</i>	45

- Fig. 3.5. Valores medios mensuales de CO medido por el instrumento AIRS en el nivel de 1000 hPa para el periodo de 2019 a 2022 frente a las medias mensuales registradas en superficie usando el intervalo horario de 12:00 a 15:00 UTC.* 47
- Fig. 3.6. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 19 y el 26 de diciembre de 2019; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 20 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC (d) y el 24 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC (e).* 50
- Fig. 3.7. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 29 de julio y el 6 de agosto de 2020; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 30 de julio de 2020 a las 6:00 UTC (d) y el 2 de agosto de 2020 a las 6:00 UTC (e).* 52
- Fig. 3.8. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 28 de agosto y el 1 de septiembre de 2020; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 29 de agosto de 2020 a las 15:00 UTC (d) y el 30 de agosto de 2020 a las 6:00 UTC (e).* 54
- Fig. 3.9. Distribución horizontal de las fuentes antropogénicas de CH₄, media del periodo de 2019 a 2020, en el sudoeste de la península Ibérica; obtenido del inventario de CAMS con una resolución espacial de 0.1°x 0.1°. La ubicación de El Arenosillo se identifica con una estrella.* 57
- Fig. 3.10. Rosas de CH₄ estacionales obtenidas a partir de los valores horarios de CH₄ y de dirección del viento. La magnitud de la concentración se expresa con un gradiente de color.* 58
- Fig. 3.11. Evolución media diaria del CH₄, media móvil semanal y línea de tendencia desde septiembre de 2019 hasta diciembre de 2023.* 59
- Fig. 3.12. Evolución mensual relativa del CH₄ para El Arenosillo, Lampedusa y Azores (a), y variación media diaria estacional relativa (b). En El Arenosillo el periodo de medidas cubre desde septiembre 2019 a diciembre 2023; en Lampedusa y Azores, desde septiembre 2019 a diciembre 2022.* 60
- Fig. 3.13. Evolución temporal del CH₄ y del viento (dirección y velocidad) registrados en El Arenosillo bajo flujos marinos del 22 al 28 de diciembre de 2021 (a-b), flujo continental desde el 16 al 20 de noviembre de 2021 (c-d) y con brisas costeras desde el 16 al 25 de julio de 2022 (e-f). Variación media diaria (0-24 h) relativa para el CH₄ (h) y la dirección del viento (h).* 64
- Fig. 3.14. Retrotrayectorias de las masas de aire que alcanzan El Arenosillo entre el 22 y el 28 de diciembre de 2021 (a) y el 16 y el 20 de noviembre de 2021 (b); calculadas con HYSPLIT, cada tres horas, con un recorrido previo de 120 h (diferente color cada 24 h) y punto de llegada a 100 m (sobre el nivel del mar). Distribución horizontal de la columna total de CH₄ (XCH₄) registrada con TROPOMI para el 27 de diciembre de 2021 (c) y el 17 de noviembre de 2021 (d).* 65
- Fig. 3.15. Campos de viento obtenidos con los datos de reanálisis de ERA5 (ECMWF) para el 18 de julio de 2022, a las 15:00 UTC (a), y el 20 de julio de 2022 a las 9:00 y* 67

18:00 UTC (b y c). Distribución horizontal de XCH₄ registrado con TROPOMI para el 18 y 20 de julio de 2022 (d y e).

Fig. 3.16. Distribución media del XCH₄ en la península Ibérica en 2022, a partir de las observaciones de TROPOMI con una resolución espacial de 0.1° x 0.1° (latitud x longitud). 70

Fig. 3.17. Distribución estacional del XCH₄ en el sudoeste de la península Ibérica a partir de las medidas de TROPOMI (resolución espacial de 0.1° x 0.1°) desde abril de 2018 a diciembre de 2023. Localización del valle del Guadalquivir-Doñana, humedal interior, sierra y el estrecho de Gibraltar. 71

Fig. 3.18. Mapa de usos del suelo para la región de estudio (extensión total de 152711.21 km²), generado a partir de la base de datos CORINE Land Cover-2018 (CLMS, 2024). 72

Fig. 3.19. Evolución diaria del XCH₄ observado con TROPOMI, media móvil mensual y línea de tendencia, usando las observaciones desde abril de 2018 a diciembre de 2023, en las regiones definidas como valle del Guadalquivir-Doñana (a), humedal interior (b), sierra (c) y estrecho de Gibraltar (d). 74

Fig. 3.20. Evolución diaria del XCH₄ registrado con GOSAT, media móvil mensual, y líneas de tendencia en los periodos 2009 a 2023, 2010 a 2014 y 2019 a 2023, en el sudoeste de la península Ibérica (35.0° – 38.3° N, 4.0° – 9.0° O). 76

Fig. 3.21. Evolución diaria del XCH₄ registrado con GOSAT, media móvil mensual, y líneas de tendencia en los periodos 2009 a 2023, 2010 a 2014 y 2019 a 2023, en las regiones atlántica (36.7° – 40.2° N, 24.2° – 29.2° O) (a) y mediterránea central (33.5° – 37.0° N, 10.1° – 15.2° E) (b). 77

Fig. 3.22. Evolución de la tasa de crecimiento anual del XCH₄ obtenido con las observaciones del GOSAT (periodo de 2011 a 2023) para el sudoeste de la península Ibérica (35.0° – 38.3° N, 4.0° – 9.0° O), la región atlántica (36.7° – 40.2° N and 24.2° – 29.2° O) y el Mediterráneo central (33.5° – 37.0° N, 10.1° – 15.2° E). 79

Índice de tablas.

<i>Tabla 2.1. Concentraciones de los estándares de calibración utilizados. Todas las concentraciones expresadas, presentan una incertidumbre relativa del 12 %.</i>	25
<i>Tabla 2.2. Sectores de actividad antropogénica disponibles en el inventario de emisiones globales del CAMS para CO y CH₄ (Granier et al., 2019).</i>	34
<i>Tabla 2.3. Clases de CLC y códigos asociados a las clases de uso de suelo utilizadas.</i>	38

Capítulo 1. Introducción.

En este capítulo se presentarán de forma general, los principales retos atmosféricos a los que se enfrenta la sociedad actual, relacionados con la calidad del aire y el cambio climático. Posteriormente, este capítulo se focalizará en dos especies químicas con influencia en ambos fenómenos, el monóxido de carbono (CO) y el metano (CH₄). En este contexto, se incluirá una breve descripción de las principales características, fuentes, sumideros y reacciones químicas, así como, de las técnicas de observación desde superficie y satélite utilizadas en su monitorización. Asimismo, se presentarán las tendencias del CO y el CH₄ durante las últimas décadas, al igual que algunas de las redes de monitorización más relevantes en los últimos años y una relación de los estudios más recientes realizados en la península Ibérica.

1.1. Calidad del aire y cambio climático.

Desde la revolución industrial, la composición química de la atmósfera se ha modificado a causa de las especies químicas emitidas por las actividades antropogénicas (Lelieveld, 2017). A consecuencia de ello, en la región de la atmósfera más cercana a la superficie, la troposfera, se han producido dos fenómenos globales muy destacados, el empeoramiento de la calidad del aire y el cambio climático (Von Schneidmesser et al., 2015).

La mayoría de las emisiones se eliminan gracias a la capacidad de limpieza de la atmósfera, mediante procesos de precipitación, oxidación, y absorción en océanos y suelos (Prinn, 2003). No obstante, estos mecanismos pueden verse comprometidos en regiones con altos niveles de emisiones. Entre las principales especies químicas que contribuyen al empeoramiento de la calidad del aire se incluyen el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el ozono (O₃) superficial, el dióxido de azufre (SO₂), los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) y la materia particulada.

Estas especies químicas pueden afectar a la salud humana, dependiendo de sus concentraciones y del tiempo de exposición a estas (OMS., 2021). Debido a ello, durante las últimas décadas, la calidad de aire se ha convertido en una de las principales amenazas para la salud humana; asociándose ~7 millones de muertes anuales a patologías relacionadas con este fenómeno (OMS, 2022), haciendo necesaria la regulación de las especies emitidas. La Organización Mundial de la Salud (OMS) propone periódicamente una serie de pautas a seguir, estableciendo niveles máximos recomendados para cada especie química que pueda afectar a la salud (OMS, 2021). A nivel europeo y nacional, estas recomendaciones de la OMS, se recogen en forma de directivas europeas (Directiva (UE) 2024/2881) y reales decretos (Real decreto 24/2023), los cuales son la trasposición de las directivas al ordenamiento jurídico español.

El cambio climático actual es un fenómeno directamente asociado a las emisiones antrópicas y tiene su origen hace más de dos siglos, aunque en las últimas décadas sus consecuencias son más evidentes. Su origen se asocia al incremento de los gases de efecto invernadero, entre los que destacan el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el O₃ troposférico y el óxido nitroso (N₂O) (Szopa et al., 2021), especies químicas que absorben en la fracción infrarroja del espectro solar y alteran el balance radiativo de la Tierra.

Los cambios de este balance son cuantificados a través del forzamiento radiativo (expresado en W m⁻²). Esta magnitud representa la energía ganada o perdida por el sistema Tierra tras una perturbación en una de sus componentes, como por ejemplo, la presencia de gases de efecto invernadero (Forster et al., 2021). Los valores positivos del forzamiento radiativo llevan a un calentamiento y los negativos a un enfriamiento.

Una de las principales consecuencias del cambio climático es el aumento de la temperatura media global de la superficie. Según las estimaciones del último informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (en inglés, IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change), el promedio global de la temperatura superficial para el periodo de 2011 a 2020, superó en 1.09 ± 0.12 °C a la media de la época preindustrial (1850 – 1900) (Gulev et al., 2021). Este incremento no ha sido homogéneo en todo el planeta y ha afectado con mayor intensidad a regiones como el Ártico (Cohen et al., 2014), el sur de Europa y toda el área mediterránea, donde se ubica la península Ibérica (Lionello y Scarascia, 2018). De acuerdo con el IPCC, se espera que este incremento continúe, y que entre 2030 y 2052, la media global supere los 1.5 °C sobre los valores preindustriales, valor límite establecido en el Acuerdo de París de diciembre de 2015 (Allen et al., 2018; Forster et al., 2021).

El efecto del aumento de la temperatura ha producido cambios en la atmósfera, tales como, la prolongación de las estaciones cálidas y reducción de las frías, además de alteraciones en la frecuencia e intensidad de eventos extremos (olas de calor y de frío, y lluvias torrenciales, entre otros) (Wang et al., 2021). Otras alteraciones atribuibles al cambio climático serían la pérdida de biodiversidad en ecosistemas terrestres y marinos, o el aumento del nivel del mar (Hoegh-Guldberg et al., 2018).

Las alteraciones producidas a causa del cambio climático presentan consecuencias para la salud humana como el incremento de la morbilidad y mortalidad de enfermedades asociadas con el calor. Además de consecuencias socioeconómicas, entre las que se incluyen la disminución de la actividad turística, especialmente en regiones costeras y montañosas, así como, la disminución en la producción agrícola (Burke et al., 2015; Hoegh-Guldberg et al., 2018).

El cambio climático no es un fenómeno aislado del empeoramiento de la calidad del aire, sino que son dos procesos completamente interconectados. Algunos gases traza

reactivos, actúan como precursores de gases de efecto invernaderos y estos a su vez pueden influir en la calidad del aire (Von Schneidmesser et al., 2015). Por tanto, existen especies químicas que presentan efectos directos e indirectos en ambos fenómenos, interconectándolos, dos de ellas son el CO y el CH₄, objeto de estudio de esta Tesis Doctoral.

1.2. El monóxido de carbono y el metano atmosférico.

A continuación, se describirán las principales características del CO y el CH₄, así como, sus fuentes y sumideros.

El monóxido de carbono.

El CO es un gas que influye en la química troposférica, al ser uno de los sumideros más importantes del radical hidroxilo (OH), el principal oxidante troposférico (Gaubert et al., 2017). Al disminuir la concentración del radical OH, la capacidad oxidativa de la atmósfera se ve reducida y debido a ello, los tiempos de residencia atmosférica de especies químicas en fase gaseosa, entre las que se incluyen gases de efecto invernadero, se ven incrementados (Zellweger et al., 2009; Yin et al., 2015). El papel que juega el CO en la química troposférica hace que afecte indirectamente al forzamiento radiativo (Szopa et al., 2021), siendo su contribución a este de $0.23 \pm 0.07 \text{ W m}^{-2}$, para el periodo de 1750 a 2011 (Yin et al., 2015).

El CO también es un gas que provoca efectos adversos en la salud (Luo et al., 2015); los síntomas asociados a una exposición prolongada comprenden desde mareos y fatigas, hasta confusión, dolores de cabeza e incluso la muerte (Paleologos et al., 2021). La OMS establece dos límites recomendados según el tiempo de exposición, de 10 mg m^{-3} en 8 horas y de 35 mg m^{-3} en 1 hora (OMS, 2021).

Las principales fuentes de este gas están relacionadas con los procesos de oxidación incompleta. El CO puede ser emitido directamente a la atmósfera (primario) o formarse en ella a partir de otros compuestos (secundario), (Yin et al., 2015). Durante el periodo de 2000 a 2017, el CO primario constituyó el 53.8 % de los niveles globales de CO, mientras que, el 46.2 % se formó en la propia troposfera (Zheng et al., 2019).

Las fuentes de CO primario pueden ser de origen antrópico o natural. Las antropogénicas incluyen la quema de combustibles, tanto fósiles como biocombustibles (Hoesly et al., 2018) y las naturales abarcan procesos, como las emisiones de las hojas de las plantas vivas y muertas, en las que el CO es producido fotoquímicamente en su interior y emitido a través de sus estomas (Tarr et al., 1995; Bruhn et al., 2013), o los océanos, en los que la fotodisociación de la materia orgánica disuelta y la actividad biológica, constituyen los principales procesos de formación del CO en el medio marino (Conte et al., 2019). La quema de biomasa, de carácter antropogénico o natural, durante la actividad agrícola y los incendios forestales, constituye una de las fuentes de emisión de CO más importante

(Andreae, 2019). De acuerdo con Szopa et al. (2021), las emisiones de CO debidas a este tipo de fuentes se verán incrementadas en las próximas décadas, como consecuencia del aumento de las temperaturas y la disminución de las precipitaciones.

El CO secundario está relacionado con la oxidación incompleta de compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, que actuarán como precursores. Entre los procesos de oxidación que dan lugar a la formación de CO en la atmósfera, es posible distinguir entre la oxidación del CH₄ y la de los COVNM, que a su vez pueden ser de origen antrópico o biológico.

Según Zheng et al. (2019), durante el periodo de 2000 a 2017 (Fig. 1.1a), las fuentes de emisión más destacadas fueron aquellas relacionadas con la quema de combustibles fósiles, que representaron el 26.9 % de los niveles globales de CO, seguidas de la quema de biomasa (19.2 %), las biogénicas (7.5 %) y las de los océanos (0.8 %). En cuanto a los procesos de formación de CO secundario, la oxidación del CH₄, supuso el 34.6 % de los niveles totales de CO. Mientras que el 11.5 %, se debió a la oxidación de COVNM de origen antrópico y biológico.

El CO puede ser transportado a miles de kilómetros desde su origen, debido a su tiempo de residencia de ~2 meses (Zheng et al., 2019). Durante este proceso de transporte también se forma CO secundario a partir de los compuestos orgánicos co-emitidos junto al CO. Por tanto, los niveles observados sobre una región no están necesariamente vinculados a las emisiones locales. De hecho, esta característica permite que sea utilizado como trazador en la monitorización de plumas de incendios (Ribeiro et al., 2020).

El principal sumidero del CO es su oxidación fotoquímica por medio del radical OH, representando el 91 % de los sumideros totales (Seinfeld y Pandis, 2016), mientras que, el resto estaría asociado con la deposición en suelos, en los que se oxida biogénicamente (Grant et al., 2010).

El metano atmosférico.

El CH₄, junto al CO₂ son los dos principales gases de efecto invernadero (Zhou et al., 2018; Cheng y Redfern, 2022). Para el periodo de 1750 a 2019 su contribución al forzamiento radiativo fue de $0.54 \pm 0.11 \text{ W m}^{-2}$, cuatro veces inferior a la del CO₂ ($2.16 \pm 0.3 \text{ W m}^{-2}$), representando un ~16 % del forzamiento radiativo total de ese periodo, siendo la segunda mayor contribución, después de la del CO₂, (~65 %) (Forster et al., 2021). Sin embargo, debido a su mayor eficiencia radiativa o contribución al forzamiento radiativo por unidad de concentración, de $(5.7 \pm 1.4) \times 10^{-4} \text{ W m}^{-2} \text{ nmol mol}^{-1}$ frente a la del CO₂, de $(1.33 \pm 0.16) \times 10^{-5} \text{ W m}^{-2} \text{ nmol mol}^{-1}$ (Forster et al., 2021), el potencial de calentamiento global mostrado por el CH₄ es 28 veces superior al del CO₂, en una escala temporal de 100 años, y 81 veces en una escala de 20 años (Balcombe et al., 2018; Zhou et al., 2018).

Al igual que el CO, el CH₄ influye en la química atmosférica al reaccionar con el radical OH y reducir su disponibilidad (Gaubert et al., 2017). Debido a esta reducción, la capacidad oxidativa de la atmósfera disminuye, y en consecuencia los tiempos de residencia de numerosas especies químicas en fase gaseosa, se ven alterados (McElroy, 2021; Song et al., 2023). Esto hace que además de influir en el cambio climático, el CH₄ afecte a la calidad del aire.

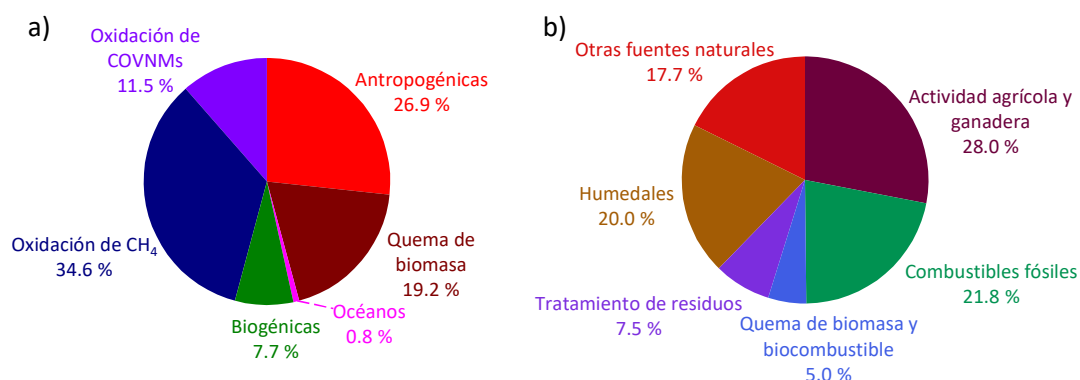


Fig. 1.1. Contribución por tipo de fuente (incluyendo los procesos de formación en la atmósfera) a los niveles de CO global en el periodo de 2000 a 2017, según Zheng et al. (2019) (a). Contribución por tipo de fuente a los niveles de CH₄ global en el periodo de 2008 a 2017, según Saunois et al. (2020) (b).

Las principales fuentes de CH₄ están relacionadas con la oxidación de materia orgánica. Estas pueden ser clasificadas como antropogénicas y naturales; en las emisiones antropogénicas, se incluyen las relacionadas con la actividad agrícola y ganadera, los combustibles fósiles, el tratamiento de residuos (vertederos y aguas residuales) y la quema de biocombustible y biomasa de carácter antropogénico. Estas emisiones representaron un 62.3 % de los niveles totales de CH₄ del periodo de 2008 a 2017 (Fig. 1.1b). Concretamente, las emisiones debidas a la actividad agrícola y ganadera se correspondieron al 28.0 % de los niveles totales de CH₄, mientras que, el 21.8 % estuvo asociado a la extracción, transporte y utilización de combustibles fósiles (en especial del gas natural). Las emisiones causadas por la actividad biogénica en vertederos y estaciones de aguas residuales representaron al 7.5 % de los niveles totales. Para este periodo, la fuente antropogénica de CH₄ menos destacada, fue la asociada con la quema de biomasa y biocombustible, que supuso el 5.0 % de los niveles totales de CH₄ (Saunois et al., 2020).

El CH₄ emitido en las fuentes antropogénicas puede ser generado por distintos procesos, pudiendo clasificar las fuentes de emisión en tres categorías adicionales: i) emisiones biogénicas, asociadas a la actividad de microorganismos en entornos anaeróbicos y ricos en materia orgánica, como arrozales o vertederos (Whiticar, 1999); ii) emisiones

termogénicas, en la que la oxidación de materia orgánica ocurre como consecuencia de las altas temperaturas y presiones en las profundidades de la corteza terrestre, este es el caso del CH₄ emitido durante la extracción de combustibles fósiles (Milkov y Etiope, 2018); y iii) emisiones pirogénicas, fruto de la combustión incompleta de compuestos orgánicos, durante la quema de combustibles fósiles y de biomasa (Sherwood et al., 2017). Esta segunda clasificación también puede ser aplicada a las fuentes naturales de CH₄.

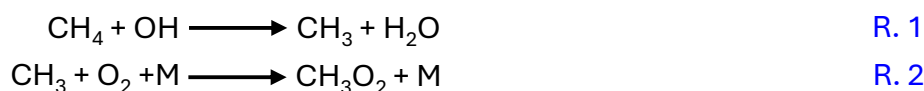
Entre las emisiones naturales de CH₄, se incluyen por tanto a las debidas a la oxidación biogénica de materia orgánica, en humedales, sistemas de agua continentales (ríos, lagos y estanques), y el tracto digestivo de animales salvajes y termitas. También se incluyen las emisiones del CH₄ producido por la degradación termogénica de materia orgánica en fuentes geológicas (volcanes, volcanes de barro y filtraciones de gas natural). Además de las emisiones debidas al deshielo del permafrost, y los hidratos, que albergan CH₄, atrapado en su interior (Kirshche et al., 2013). Para el periodo de 2008 a 2017, las emisiones naturales de CH₄ representaron el 37.7 % de los niveles totales de CH₄. De ese porcentaje, las emisiones debidas a los humedales constituyeron un 53.0 %, mientras que, respecto a los niveles totales se correspondieron con el 20.0 % (Fig. 1.1b) (Saunois et al. 2020).

Al igual que el CO, el principal sumidero del CH₄ atmosférico, es su oxidación fotoquímica por medio del radical OH, que para el periodo de 2008 a 2017 representó el 90 % de sus sumideros totales (Seinfeld y Pandis, 2016). Mientras que, el 10 % se distribuyó a partes iguales entre la actividad de microorganismos metanotróficos (consumidores de CH₄), bajo condiciones aeróbicas (Haszpra et al., 2011; Bansal et al., 2018; Xu et al., 2021a); y su oxidación estratosférica con el cloro y radicales O(¹D) (Kavitha et al., 2018).

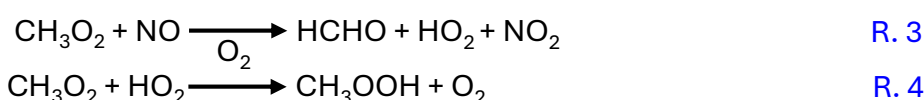
Química troposférica del CH₄ y el CO.

Como se ha mencionado anteriormente, ambas especies influyen en la química troposférica. Durante la oxidación del CH₄ hasta CO₂, por medio de la reacción con el radical OH, se forman y oxidan intermediarios como el formaldehído (HCHO) y el CO, siendo este proceso el principal medio de formación del CO troposférico. Por tanto, la química del CH₄ y la del CO, están estrechamente vinculadas. A continuación, se presentarán las principales reacciones involucradas en el proceso de oxidación del CH₄ troposférico.

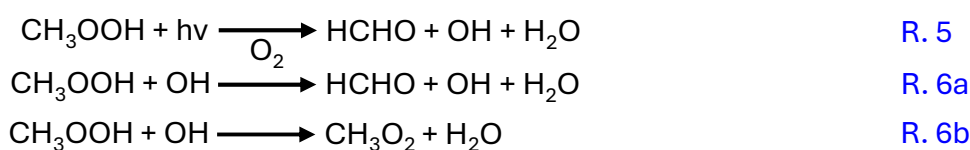
Este proceso comienza con la formación del radical metilo (CH₃), tras la reacción del CH₄ con el radical OH según la [reacción 1](#). Posteriormente, en presencia de O₂ atmosférico, el CH₃ formado, se convierte en radical metilperoxi (CH₃O₂), según la [reacción 2](#) (Seinfeld y Pandis, 2016); donde, el aporte energético producido tras el choque con otra molécula presente en la atmósfera (principalmente moléculas de N₂ y O₂), se representa como "M".



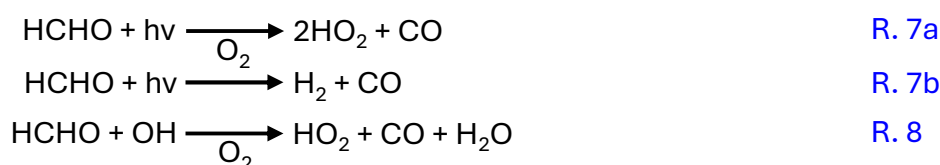
La oxidación del radical CH_3O_2 formado en la [reacción 2](#), hasta HCHO , puede seguir dos rutas. En la primera el CH_3O_2 reacciona con el NO en presencia de O_2 según la [reacción 3](#), en la que se forman el HCHO y radical hidropéroxido (HO_2). En cambio, la segunda ruta de oxidación es iniciada en la reacción con el radical HO_2 , presente en la atmósfera ([reacción 4](#)), donde el producto directo de la reacción es hidropéroxido de metilo (CH_3OOH).



El CH_3OOH formado en la [reacción 4](#) puede convertirse en formaldehído de dos formas: i) fotodisociándose según la [reacción 5](#), o ii) reaccionando con radical OH según la [reacción 6a](#). Alternativamente, en la reacción con el radical OH puede regenerarse el radical CH_3O_2 ([reacción 6b](#)), y formar un ciclo catalítico con la [reacción 4](#) en el que se consumen radicales OH y HO_2 ([Seinfeld y Pandis, 2016](#)).



A continuación, el HCHO producido en las [reacciones 3, 5 y 6a](#), puede dar lugar a la formación de CO , fotodisociándose según las [reacciones 7a y 7b](#) o mediante la reacción con más radical OH , de acuerdo con la [reacción 8](#) ([Seinfeld y Pandis, 2016](#)).



El proceso de oxidación del CH_4 , culminará con la reacción del CO (producto de las [reacciones 7a, 7b y 8](#)), con el radical OH ([reacción 9](#)). Esta reacción de oxidación no es exclusiva del CO procedente de la oxidación del CH_4 , sino que también afecta a todo el CO emitido y formado en la atmósfera.

Durante este proceso que se extiende ~ 2 meses ([Derwent et al., 2020](#)), se forman como productos finales de oxidación el CO_2 y radical HO_2 ([Von Schneidmesser et al., 2015](#)).



En la [Fig. 1.2](#) se resume el proceso de oxidación del CH_4 hasta CO_2 a través de la formación y oxidación de HCHO y CO , descrito en esta sección.

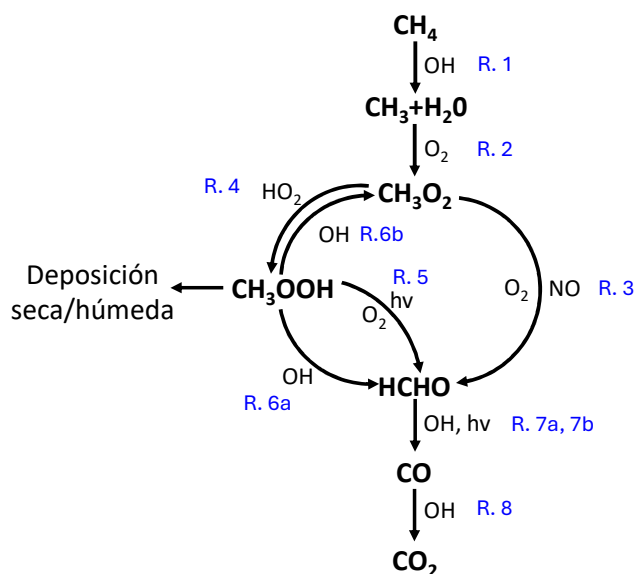
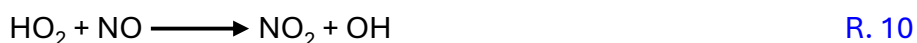


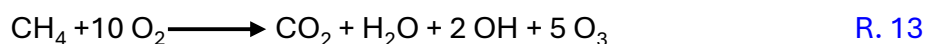
Fig. 1.2. Ruta de oxidación del CH₄ troposférico hasta CO₂, iniciada por su reacción con el radical OH, adaptado de Seinfeld y Pandis, (2016).

Durante todo el proceso de oxidación del CH₄, además del CO y el CO₂ uno de los productos principales, es el radical HO₂ (reacciones 3, 8 y 9). Dependiendo de si el régimen químico está limitado o no por los NO_x (NO + NO₂), este radical podrá dar lugar a la formación de O₃ troposférico. Una de las formas de determinar este régimen es por medio del ratio HCHO/NO₂. En Jin et al., (2017) se recogen diferentes valores límite de este ratio, que dependerán de la región del planeta y el tipo de observaciones.

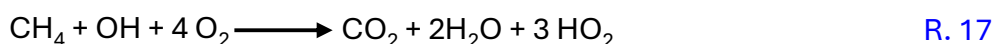
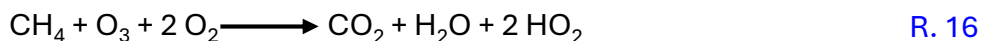
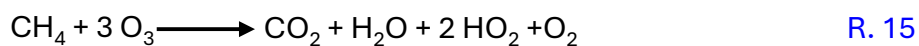
En regímenes no limitados por NO_x (generalmente regiones urbanas/suburbanas y aquellas caracterizadas por la quema de biomasa), el radical HO₂ reacciona con el NO oxidándolo hasta NO₂ (reacción 10). Tras la fotodisociación de este último (reacción 11) se libera un átomo de oxígeno, que tras reaccionar con O₂ (reacción 12) da lugar a la formación de O₃.



Considerando todas las reacciones descritas hasta ahora (reacciones 1-12), el efecto neto del proceso de oxidación del CH₄ (incluida la oxidación del CO), sobre el O₃ troposférico puede resumirse en la siguiente reacción global (Seinfeld y Pandis, 2016). Debido a este efecto el CH₄ y el CO son considerados como precursores del O₃ troposférico. Pudiendo generarse hasta un máximo de cinco moléculas de O₃ por cada una de CH₄ (de las que al menos una es debida al CO).



No obstante, si el régimen químico está limitado por NO_x (generalmente regiones rurales y remotas), el efecto neto de la oxidación del CH₄, puede volverse nulo o negativo. Bajo estas condiciones, pueden intervenir múltiples secuencias de reacción que resultaran en el consumo de entre cero y tres moléculas de O₃ troposférico, a continuación, se presentan como ejemplo tres reacciones globales, extraídas de [McElroy \(2021\)](#).



Debido al menor tiempo de residencia del CH₄ (9.8 ± 1.6 años) respecto al del CO₂ ([Voulgarakis et al., 2013](#); [Kavitha et al., 2018](#)), la disminución de sus niveles contribuirá al control del cambio climático a corto plazo, además de a la reducción del O₃ de fondo. Con tal propósito, en septiembre de 2021 se firmó el Compromiso Global del Metano (en inglés, Global Methane Pledge), en el que 149 países, además de la Unión Europea, se comprometieron a reducir las emisiones de metano en un 30 %, entre los años 2020 y 2030 ([Malley et al., 2023](#)).

1.3. Monitorización del CO y CH₄ con instrumentación de superficie y embarcada en satélite.

La monitorización del CO y CH₄ puede realizarse, tanto desde superficie, como desde satélite. En esta sección se presentarán las principales técnicas de medida para la observación de ambas especies químicas.

1.3.1 Observaciones con instrumentación de superficie.

La monitorización desde superficie, de gases como el CO y el CH₄, puede ser llevada a cabo mediante el uso de técnicas “in-situ” en las que se analiza una muestra de aire en el interior de un instrumento; o de técnicas “remote sensing” en las que la medición se realiza para toda la columna atmosférica o a lo largo de una trayectoria (camino óptico).

Las técnicas de medida “in-situ” utilizan las propiedades fisicoquímicas de la especie a analizar, para determinar su concentración. Entre estas técnicas de medida se incluyen la cromatografía de gases y las técnicas espectroscópicas.

Las primeras medidas de CO y CH₄ se realizaron haciendo uso de la cromatografía de gases ([Cavanagh et al., 1969](#); [Khalil y Rasmussen, 1984](#)). En este tipo de técnicas, la muestra es inyectada y transportada por un gas portador, usualmente N₂, He o H₂, que atraviesa una columna cromatográfica, donde los gases son absorbidos según su afinidad con la fase estacionaria de la columna (determinada por su polaridad). Posteriormente, los gases son separados según sus puntos de ebullición, y conducidos hasta un detector para su identificación y cuantificación ([Harris, 2007](#)). Todo este proceso hace que el tiempo de respuesta de las técnicas basadas en la cromatografía de

gases sea de varios minutos. Además, dependiendo de la especie o especies químicas que se deseen medir, este tipo de técnicas necesitan calibraciones frecuentes y cambios en la configuración de la instrumentación, especialmente la columna cromatográfica y el detector ([Hernández-Domínguez et al., 2016](#); [Ventrillard et al., 2017](#)).

Cuando se utiliza la cromatografía de gases para medir CH₄, es común la utilización de detectores de ionización de llama (Flame Ionization Detector, FID) ([Haszpra et al., 2011](#); [Kitamaki et al., 2023](#)), o de detectores de conducción térmica ([Hedley et al., 2006](#)). En cambio, en la del CO, uno de los detectores más utilizados es el de óxido de mercurio ([Zellweger et al., 2009](#)). Aunque menos frecuente, también suelen emplearse detectores FID precedidos de metanadores, donde el CO es reducido a CH₄, antes de ser detectado ([Clemittshaw, 2004](#)). En este tipo de técnicas, es común el uso de recipientes de vidrio de borosilicato, para el almacenado y posterior medida de la muestra de aire ([Lin et al., 2015](#); [Levin et al., 2020](#)).

Gracias al desarrollo de la tecnología, en los últimos años se ha extendido el uso de técnicas espectroscópicas, basadas en la interacción de la radiación electromagnética con los gases a medir. Este tipo de técnicas ofrecen tiempos de respuesta más reducidos (inferiores al segundo), así como, mayor sensibilidad y fiabilidad en comparación con la cromatografía de gases ([Hodgkinson y Tatam, 2012](#)). Entre las técnicas espectroscópicas más empleadas se encuentran la espectroscopia de absorción infrarroja no dispersiva o NDIR (del inglés, Non-Dispersive Infrared Absorption) ([Zellweger et al., 2016, 2019](#)); o la espectroscopia de absorción con láser de diodo sintonizable o TDLAS (del inglés, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) ([Shao et al., 2019](#)).

En las últimas décadas, la espectroscopía de decaimiento de la cavidad o CRDS (del inglés, Cavity Ring-Down Spectroscopy), se ha consolidado como la técnica espectroscópica de uso más extendido en la monitorización de CO y CH₄ ([Wilkinson et al., 2018](#); [Gómez-Peláez et al., 2019](#); [Callewaert et al., 2022](#)). La CRDS destaca sobre otras técnicas de monitorización “in-situ” por proporcionar observaciones de mayor resolución e insensibles a las fluctuaciones de la fuente de luz empleada ([Zellweger et al., 2016, 2019](#); [Maity et al., 2020](#)). Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se utilizaron observaciones basadas en la técnica CRDS. Una descripción detallada de esta técnica puede encontrarse en el [Capítulo 2 “Materiales y métodos”](#).

A diferencia de las técnicas “in-situ”, en las técnicas de “remote-sensing” la monitorización se realiza sobre la columna atmosférica o a lo largo de una trayectoria, y se basan en las propiedades ópticas de las especies químicas objetivo. Con este tipo de técnicas pueden obtenerse datos de concentración total en columna o perfiles, dependiendo del instrumento utilizado. Según la fuente de luz empleada pueden distinguirse entre técnicas activas, en las que el instrumento dispone de una fuente de

radiación electromagnética (un láser), y pasivas, en las que se usa la radiación solar directa o reflejada.

Entre las técnicas activas, las dos más usadas para la monitorización de CO y CH₄ son la TDLAS (Wang et al., 2006; Li et al., 2022a), empleadas en superficie y embarcada en aeronaves no tripuladas (Kistner et al., 2024), y la espectroscopia de absorción diferencial LiDAR o DIALS (del inglés, Differential Absorption Light Detection And Ranging Spectroscopy) (Cezard et al., 2020; Fan et al., 2024), en ambos casos las observaciones se ven limitadas a rangos de medida de 10 – 200 metros.

En lo que respecta a las pasivas, la más destacada es la espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (en inglés, FTIR) (Jones et al., 2021; Sagar et al., 2022). En la que se pueden obtener los valores de la concentración de CO y CH₄ en la columna atmosférica (Wunch et al., 2011; Zhou et al., 2018). Además de su interés observacional, los espectrómetros FTIR, también cumplen la función de proporcionar una herramienta de calibración y validación para instrumentos “remote-sensing” embarcados en satélites (Lorente et al., 2021; Sagar et al., 2022).

1.3.2. Observaciones desde satélite.

La monitorización de gases traza también puede ser llevada a cabo por instrumentos embarcados en satélites. Habitualmente se utilizan los satélites de órbita polar, los cuales siguen una trayectoria que pasa por encima de los polos (de norte a sur), observando cada punto del planeta mientras rota, adquiriendo así una cobertura global.

Los instrumentos a bordo de estos satélites utilizan metodologías de monitorización pasiva, como la FTIR (Parker et al., 2020), o técnicas de absorción del espectro infrarrojo cercano (NIR) (Apituley et al., 2022) y onda corta (SWIR) (Jacob et al., 2022), para obtener los niveles de concentración de gases como el CO y el CH₄, a partir de la radiación solar reflejada.

A finales del siglo XX, se realizaron las primeras campañas de monitorización de gases traza desde el espacio. Entre las décadas de los 80 y los 90 (1981, 1984 y 1994) el experimento MAPS (del inglés, Measurements of Air Pollution from Satellites), evidenció la utilidad de las observaciones espaciales de CO para la detección y seguimiento de plumas de polución (Lamarque et al., 1999; Chan et al., 2000). Más tarde, en 1996, el instrumento IMG (del inglés, Interferometric Monitor for Greenhouse gases) proporcionó las primeras observaciones simultáneas de gases de efecto invernadero y CO desde un satélite. Estas observaciones demostraron el potencial de los instrumentos embarcados en satélite para la monitorización a escala global y regional de gases traza (Clerbaux et al., 2003).

Desde principios de los 2000, se han puesto en funcionamiento varios instrumentos a bordo de satélite, capaces de proporcionar observaciones de CO y CH₄. A mencionar el

MOPITT (del inglés, Measurements of Pollution in the Troposphere) perteneciente a la NASA y con medidas desde marzo del año 2000 (Deeter et al., 2003); y el SCIAMACHY (del inglés, Scanning Imaging Absorption spectrometer for Atmospheric CHartography), operado por la ESA (del inglés, European Space Agency) entre 2003 y 2012 (Dils et al., 2014).

Otros ejemplos relevantes, son el AIRS (del inglés, Atmospheric InfraRed Sounder), puesto en órbita por la NASA en 2002 (McMillan et al., 2005); el GOSAT (del inglés, Greenhouse Observation SATellite), desplegado en 2009 por la JAXA (del inglés, Japan Aerospace eXploration Agency) (Hamazaki, 2017), y el TROPOMI (del inglés, TROPOspheric Monitoring Instrument), lanzado en 2018 por la ESA (Apituley et al., 2022). Las observaciones registradas por estos tres últimos instrumentos se utilizaron durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral (Capítulos 3.1, 3.2 y 3.3). Una descripción detallada del AIRS, el GOSAT y el TROPOMI puede encontrarse en el Capítulo 2 “Materiales y métodos”.

1.4. Tendencias en las últimas décadas.

En esta sección, se describirán las tendencias de las concentraciones de CO y CH₄, obtenidas a partir de las observaciones realizadas en las últimas décadas.

La mejora en la eficiencia de los procesos de combustión llevados a cabo por las actividades humanas, así como, la definición y aplicación de normativas dirigidas a la reducción de las emisiones del CO, ha causado que sus concentraciones a nivel global se hayan reducido desde 1990 (Szopa et al., 2021; Li et al., 2022b). Entre las regiones que mayor influencia han tenido en esta reducción se encuentran EEUU, Europa y China (Zheng et al., 2019).

La tendencia media global de las concentraciones de CO, observadas con el instrumento MOPITT durante el periodo de 2002 a 2018, fue de $-0.5 \pm 0.3 \text{ \% año}^{-1}$ ($-0.9 \pm 0.1 \text{ \% año}^{-1}$ para Europa) (Buchholz et al., 2021). Esta tendencia fue menor a la obtenida durante el periodo de 2000 a 2011 por el mismo instrumento con un $-1.0 \pm 0.5 \text{ \% año}^{-1}$ (Worden et al., 2013), lo que indicó una desaceleración de la tendencia global de CO. Una de las potenciales causas de esta desaceleración pudiera ser la reducción en los beneficios derivados de los avances en la eficiencia de combustión y el control de las emisiones (Patel et al., 2024).

A diferencia de lo observado para el CO, debido al aumento de las actividades antropogénicas desde la época pre-industrial la concentración media global del CH₄, se ha incrementado (Ruddiman, 2013). En 2019 se registraron niveles de $1877 \pm 2 \text{ nmol mol}^{-1}$, representando un incremento de $\sim 260 \text{ \%}$ respecto a los niveles pre-industriales del año 1750 (Tu et al., 2022) y un aumento del $\sim 156 \text{ \%}$ en comparación con la época industrial (Callewaert et al 2022). Este crecimiento no ha sido uniforme en las últimas

décadas. A principios de 1999, las concentraciones de CH₄ se mantuvieron casi constantes durante un intervalo de siete años, conocido como período de “estabilización”, seguido de una fase de “crecimiento renovado” comenzada en 2007. Según las observaciones de Lan et al. (2022), entre 2007 y 2014, la concentración media global se incrementó a un ritmo de $6.6 \pm 0.5 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$. A partir de 2014, este crecimiento ha experimentado una aceleración adicional, alcanzando un incremento medio global de $9.3 \pm 2.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (2014 – 2019) (Canadell et al., 2021). En la Fig. 1.3, se muestra la evolución mensual promedio de los niveles globales de CH₄, obtenida de las observaciones recogidas por el Laboratorio de Monitorización Global (en inglés, GML) de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (en inglés, NOAA), para el periodo de 1983 a 2024, los datos fueron extraídos de Lan et al. (2022).

Se han realizado diversos estudios, con el objetivo de conocer las causas del crecimiento acelerado del CH₄ desde 2007, así como, la disminución simultánea de su isótopo ¹³C-CH₄ (Cheng y Redfern, 2022), que entre los años 2014 y 2020 fue de $-0.04 \pm 0.02 \text{ ‰ año}^{-1}$ (Michel et al., 2024). Dependiendo de la fuente de emisión del CH₄ este isótopo puede encontrarse empobrecido, como ocurre en las fuentes biogénicas, con composiciones isotópicas de $\sim -60 \text{ ‰}$. Mientras que, fuentes como las asociadas a la extracción de combustibles fósiles ($\sim -40 \text{ ‰}$), o la quema de biomasa ($\sim -20 \text{ ‰}$), se consideran enriquecidas en el isótopo de carbono 13, por presentar valores más positivos (Rice et al., 2016).

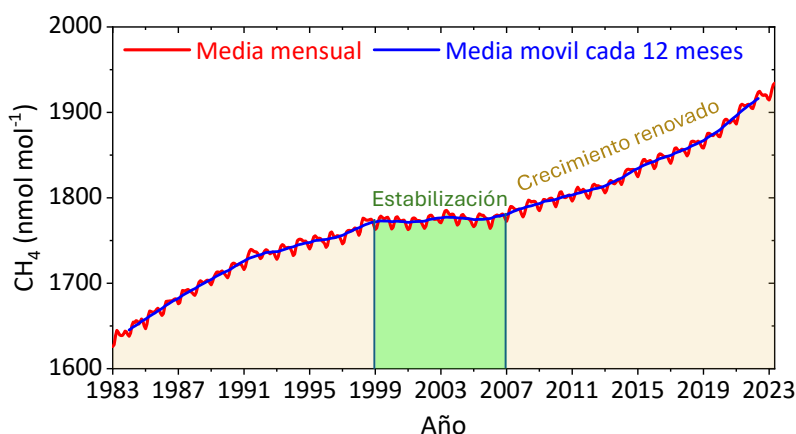


Fig. 1.3. Evolución media mensual del CH₄ global, calculada por el GML de la NOAA, de EEUU, para el periodo de 1983 a 2024.

A partir de simulaciones del balance total e isotópico del CH₄ se han planteado diversas hipótesis para conocer las causas del comportamiento de ambos, observado desde 2007. Entre ellas, se pueden mencionar el aumento de las emisiones biogénicas en los trópicos, asociadas principalmente a la actividad agrícola y ganadera (arrozales, ganadería de rumiantes y tratamiento de residuos), y en menor medida a los humedales, producto del aumento de la temperatura y la frecuencia de las precipitaciones (Schaefer

et al., 2016). El crecimiento acelerado del CH₄ pudiera estar también relacionado con el aumento de las actividades agrícolas en regiones del sur – sudeste asiático, y al incremento de las emisiones debidas a la extracción de combustibles fósiles en estas regiones y en EE.UU. (Jackson et al., 2020; Chandra et al., 2021). En Worden et al. (2017) se reevaluó el balance total e isotópico de CH₄ considerando la desaceleración de $3.7 \pm 1.4 \text{ Tg año}^{-1}$ en la tendencia de las emisiones pirogénicas de CH₄, observada entre los periodos de 2001 a 2007 ($14.8 \pm 3.8 \text{ Tg año}^{-1}$) y de 2008 a 2014 ($11.1 \pm 3.0 \text{ Tg año}^{-1}$). Tomando como base este análisis, se planteó que esta reducción estaría potencialmente compensada por el aumento de las emisiones producidas en la extracción de combustibles fósiles. Mientras que, en una hipótesis alternativa, se propuso que además del decrecimiento del CH₄ emitido durante la quema de biomasa, el comportamiento de las concentraciones de CH₄ observado desde 2007, estaría potencialmente causado por el incremento de las emisiones biogénicas, principalmente en humedales (aunque también se incluyen al deshielo del permafrost y a la actividades agrícolas y ganaderas) a escala global (Schwietzke et al., 2016; Nisbet et al., 2016; Dean et al., 2018).

Además de por los cambios en las fuentes de emisión, como las presentados en esta sección, otra de las hipótesis, aunque planteada con menor frecuencia, relaciona los cambios en los niveles de CH₄ y de ¹³C-CH₄, con la disminución en las concentraciones del radical OH (Rigby et al., 2017; Zhao et al., 2019). A pesar de todo, los cambios en el comportamiento del CH₄ siguen siendo objeto de controversia y estudio en la comunidad científica internacional, y aun no se ha alcanzado un consenso sobre sus causas (Turner et al., 2019).

1.5. Redes de observación en tierra para la medida de gases traza.

Aunque en esta memoria de Tesis Doctoral se tiene como objetivo el estudio del CH₄ y el CO, se presentaran algunas redes de observación en las que no sólo se monitorizan estas dos especies, sino otros gases traza, tanto reactivos como de efecto invernadero.

Existen en la actualidad redes de observación formadas por instrumentación en tierra que utilizan las técnicas mencionadas en la [Capítulo 1.3](#). Como es el caso de la red NDACC (del inglés, Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) o la red TCCON (del inglés, Total Carbon Column Observing Network), que proporcionan observaciones “remote-sensing” de gases, utilizadas tanto para la investigación, como para la validación de instrumentos embarcados en satélite (De Mazière et al., 2018; Lorente et al., 2021).

Las técnicas de monitorización “in-situ” son utilizadas en redes como el GML de la NOAA, con 51 estaciones distribuidas a nivel mundial (NOAA, 2022) o el programa GAW (del inglés, Global Atmospheric Watch) de la Organización Meteorológica Mundial (en inglés, WMO) con más de 600 estaciones de superficie, distribuidas por todo el planeta (Schultz et al., 2015).

A nivel europeo, la red ICOS (del inglés, Integrated Carbon Observation System), se fundó, como un sistema de observaciones “in-situ” y de información para el apoyo de los esfuerzos en la mitigación del cambio climático (Heiskanen et al., 2022). Actualmente, ICOS dispone de ~200 estaciones distribuidas en 16 países europeos, en las que se monitorizan, tanto las concentraciones, como los flujos de carbono entre la atmósfera, los océanos y los ecosistemas (ICOS, 2022). Para formar parte de ICOS, cada estación tiene que pasar por un proceso de “etiquetado” que asegure el cumplimiento de las especificaciones requeridas por la red (ICOS RI, 2020).

En el caso de las estaciones atmosféricas, este proceso consiste en tres etapas, descritas en Yver-Kwok et al. (2021). En la primera etapa se evalúa la infraestructura y la instrumentación, entre otros aspectos. Durante este paso se requerirá la validación de la instrumentación en el laboratorio metrológico del ATC (del inglés, Atmospheric Thematic Centre) de ICOS y la adquisición de botellas de calibración proporcionadas por el centro de calibraciones de ICOS. En la segunda etapa, una vez se establezca un flujo de información con el ATC, dará inicio un periodo (normalmente de 4 a 6 meses) de validación rutinaria de los datos y su formato. Una vez acabada esta validación la estación pasará a formar parte de la red ICOS (tercera etapa).

Al momento de la escritura de esta memoria, el observatorio de “El Arenosillo”, donde se desarrolló esta Tesis Doctoral, se encuentra al comienzo de la segunda etapa del proceso de etiquetado de ICOS. Una vez finalizado se convertirá en la primera estación ICOS con medidas en torre de 100 m de la península Ibérica y sudoeste del continente europeo.

1.6. Medidas de CO y CH₄ en la península Ibérica.

En la península Ibérica, en los últimos años se han realizado diversos trabajos relacionados con el CO y el CH₄. El CO ha sido principalmente investigado en estudios sobre la calidad del aire en áreas metropolitanas. En Salvador et al (2020), se analizó la evolución temporal del CO y su relación con la altura de la capa de mezcla, a partir de los datos registrados entre 2011 y 2014, por 24 estaciones distribuidas en el área metropolitana de Madrid.

En un estudio similar realizado en Franco et al. (2020), se analizó el comportamiento del CO, NO_x, O₃ superficial y materia particulada, a partir de las observaciones horarias registradas entre 2005 y 2015, en el área metropolitana de Lisboa. Para este periodo, además de obtenerse un valor medio de 300 ± 100 nmol mol⁻¹ de CO, se observó un patrón estacional con máximos en invierno y mínimos en verano. En ambos casos, se estudió su efecto en la morbilidad de enfermedades relacionadas con la calidad del aire de Madrid y Lisboa, respectivamente.

En [Borge et al., \(2019\)](#), se realizó un estudio más amplio, en el que se utilizaron los datos de 887 estaciones distribuidas por toda España, y se investigaron especies químicas relacionadas con la calidad del aire (CO, NO_x, O₃ troposférico, benzeno, materia particulada y SO₂). Para las que se calcularon las tendencias durante el periodo de 1993 a 2017, que en el caso del CO fue de $-29.0 \pm 6.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

El CO ha sido también estudiado bajo la influencia de evento extremos, principalmente de incendios forestales. A mencionar, en los trabajos en los que se emplearon los datos de TROPOMI para investigar dos incendios forestales, concretamente el de Monchique de 2018 y el de Vila del Rei de 2019, ambos en Portugal, se demostró el potencial de este instrumento en la caracterización y seguimiento de incendios forestales [Magro et al. \(2021\)](#).

En el verano de 2006, el sur de la península Ibérica, concretamente El Arenosillo, se vio alcanzado por la pluma de un incendio, originado en el noroeste de la península, a 1000 km de distancia, registrándose niveles de CO de $1800 \text{ nmol mol}^{-1}$ ([Adame et al., 2012](#)). En 2017, el observatorio se vio afectado por un incendio forestal, en este caso se registraron máximos históricos de CO, O₃ superficial, NO₂ y SO₂, no volviendo a sus niveles previos hasta 48 – 96 horas después de extinguirse el incendio ([Adame et al., 2018](#)).

En cuanto al CH₄ atmosférico, las investigaciones realizadas en la península Ibérica, en los últimos años han sido escasas. La mayoría de los estudios realizados se han centrado en estudiar el CH₄ en zonas muy localizadas como el delta del Ebro, un entorno altamente influenciado por la presencia de arrozales, donde se realizaron varias campañas de corta duración, en las que se investigó su estacionalidad, con un instrumento basado en la técnica CRDS, observándose valores máximos durante el atardecer en otoño e invierno ([Àgueda et al., 2017](#); [Martínez-Eixarch et al., 2018](#)). Durante otra campaña realizada entre septiembre y octubre de 2018, en la comunidad de Madrid ([Tu et al., 2022](#)), se utilizaron las observaciones del TROPOMI para cuantificar las emisiones de tres vertederos dentro de su área metropolitana. En este último, se demostró la capacidad del TROPOMI para detectar anomalías en la columna atmosférica de CH₄, además de la necesidad de realizar investigaciones similares en otras regiones.

En cambio, en Castilla y León se han llevado a cabo investigaciones con series de datos más largas. En diversos estudios realizados en el Centro de Investigación de la Baja Atmósfera (CIBA), se analizó el comportamiento del CH₄, con las observaciones de un instrumento basado en la técnica CRDS, registradas desde el año 2010. Se observaron niveles base de $1892 \pm 64 \text{ nmol mol}^{-1}$ entre los años 2011 y 2012 ([García et al., 2016](#)), además de una evolución mensual y un ciclo diario influenciados por la actividad fotoquímica, la altura de la capa de mezcla, la dinámica atmosférica y los patrones de emisiones, durante el periodo de 2010 a 2016 ([Fernández-Duque et al., 2017](#)). A partir

de las observaciones del periodo de 2010 a 2019, se obtuvo una tendencia para el CH₄, de $8.79 \pm 0.04 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$, similar a otros estudios realizados en Europa, citados en [Pérez et al. \(2022\)](#).

En lo que respecta al sur de la península Ibérica, apenas se han desarrollado investigaciones del CH₄ atmosférico, en su lugar las investigaciones realizadas en esta región se han centrado principalmente en áreas costeras en las que se han analizado los niveles de CH₄ disuelto en agua y sus flujos agua-atmósfera. Destacando las aguas del estrecho de Gibraltar, el golfo de Cádiz y la cuenca occidental del Mediterráneo, como potenciales fuentes de emisión de CH₄, con una estacionalidad modulada por la temperatura, presentando máximos en primavera y otoño ([Ferrón et al., 2010](#); [de la Paz et al., 2015](#); [Sierra et al., 2020](#); [Flecha et al., 2023](#)).

Considerando lo presentado en esta sección, en la península ibérica el CO se ha estudiado principalmente como una componente más de la calidad del aire en áreas metropolitanas o durante eventos extremos. Mientras que, existe una carencia de investigaciones de larga duración del CH₄ atmosférico, especialmente en la mitad sur de la península. Por tanto, la investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral, adquiere especial relevancia, al estudiarse estas dos especies químicas en un entorno natural del sudoeste de la península Ibérica.

1.7. Objetivo principal y específicos.

Esta Tesis Doctoral se plantea con el objetivo de mejorar nuestro conocimiento sobre el CO y el CH₄, ambas especies con implicaciones en la calidad del aire y el cambio climático, en un entorno costero y natural del sudoeste de la península Ibérica.

Se proponen para ello seis objetivos específicos:

- 1) Analizar los niveles y la evolución temporal del CO y del CH₄.
- 2) Estudiar el comportamiento del CO y del CH₄, bajo los escenarios meteorológicos típicos del sudoeste de la península Ibérica.
- 3) Investigar la tendencia mostrada por el CO y sus emisiones en las últimas décadas.
- 4) Analizar la distribución espacial del CH₄, y sus emisiones.
- 5) Caracterizar los niveles de CH₄ y sus tendencias a corto plazo en entornos representativos de la región de estudio.
- 6) Evaluar los cambios potenciales en la tendencia del CH₄, de las últimas décadas.

Capítulo 2. Materiales y métodos.

En este capítulo se presentará los materiales y métodos utilizados para el estudio del CO y del CH₄, realizado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral. Se incluirá, por tanto, la descripción del área de estudio y sus condiciones meteorológicas, además de la instrumentación de superficie utilizada para la observación de gases y meteorología. Asimismo, se incluirá en este capítulo la descripción de las observaciones desde satélite, inventarios, así como de los modelos globales y de trayectorias utilizados.

2.1 Descripción del área de estudio.

La región de estudio es un área costera de interés natural, situada en el sur de la península Ibérica, en el sudoeste de Europa (Fig. 2.1). En ella se localiza el valle del Guadalquivir cuya desembocadura se sitúa en la región marina del golfo de Cádiz. Está delimitada al norte por las montañas de Sierra Morena y al sur por las cordilleras Béticas. También hacia el sur, se encuentra el estrecho de Gibraltar, una región de conexión entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo. En este contexto geográfico se ubica la Estación de Sondeos Atmosféricos de El Arenosillo (37.1° N, 6.7° O, 42 m sobre el nivel del mar), donde se realizaron las labores de investigación de la Tesis Doctoral que se presenta.

El Arenosillo se encuentra a ~1 km de la línea de costa, y se ubica en un espacio protegido, el Parque Natural de Doñana (68236 ha); que junto al Parque Nacional de Doñana (54251 ha), constituye el Espacio Natural de Doñana. Este entorno forma parte de la Red Natura 2000, Reserva de la Biosfera y Humedal Ramsar. El espacio natural de Doñana se compone de multitud de ecosistemas como, bosques, estanques, dunas, riberas y playas. Además, su flora y fauna se compone de especies endémicas, amenazadas y en peligro de extinción. Una de las principales amenazas para la biodiversidad en esta región son los incendios forestales, de los que el ~80 % son de origen antropogénico. La reforestación intensiva con pinos (*Pinus pinea* L.) y las extensas áreas de matorrales, hacen que este espacio natural sea particularmente sensible a los incendios forestales.

En función de las condiciones meteorológicas, el lugar de medida puede ser afectado por emisiones procedentes de núcleos urbanos cercanos. A ~35 km al noroeste se ubica la ciudad de Huelva (141000 habitantes), mientras que a ~70 km en dirección sudeste se encuentra la ciudad de Cádiz (112000 habitantes) y el área metropolitana de Sevilla (680000 habitantes) al nordeste (Fig. 2.1), esta última es, además, la mayor área metropolitana del sudoeste de la península Ibérica. Más alejadas de El Arenosillo, se encuentran las áreas metropolitanas de Málaga (586000 habitantes) a ~207 km al este, en la costa mediterránea, y Faro (450000 habitantes) a ~110 km al oeste, en la región del Algarve (Portugal). Al sur del estrecho de Gibraltar, en el norte del continente

africano, se sitúa el área metropolitana de Tánger (970000 habitantes), a ~ 168 km al sudeste de El Arenosillo. Además de las emisiones urbanas, el lugar de medida también pudiera ser alcanzado por las emisiones de las áreas industriales de Huelva, la bahía de Algeciras y Tánger.

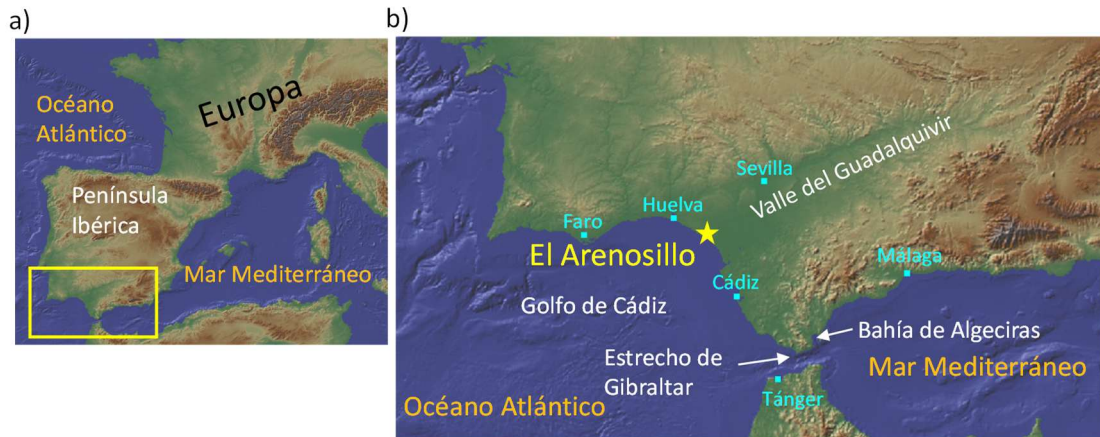


Fig. 2.1. Ubicación de la península Ibérica en Europa (a) y de El Arenosillo (marcado con una estrella) en el sur de la península Ibérica (b).

La dinámica atmosférica de esta región, de las latitudes medias del hemisferio norte, está gobernada por la circulación del atlántico norte. Estando influenciada por las diferencias de presión entre el anticiclón de las Azores y la baja de Islandia (Adame et al., 2022). La variación de la intensidad y localización de estos centros de presión da lugar al desarrollo de procesos de escala sinóptica y de mesoescala, que afectan a la región de estudio. A escala sinóptica, El Arenosillo se ve afectado por masas de aire de origen marino, procedentes del océano Atlántico y el Mediterráneo occidental; y por aire continental procedentes del interior de la península Ibérica y el norte del continente africano (Adame et al., 2020a)

Bajo situaciones caracterizadas por un gradiente isobárico débil, se tienen las condiciones necesarias para el desarrollo de procesos de mesoescala, como las brisas costeras. En trabajos previos, se identificaron dos tipos de brisa, definidas como “pura” y “no pura” (Adame et al., 2010). Las “brisas puras”, presentan un régimen nocturno con vientos del nordeste y diurno con vientos del sudoeste, ambas direcciones perpendiculares a línea de costa. Las “brisas no puras”, son el resultado de un forzamiento sinóptico, con vientos soplando desde el noroeste, afectando a la componente nocturna de la brisa presentando direcciones paralelas a la línea de costa, mientras que, la componente diurna se mantiene desde el sudoeste (Adame et al., 2010).

2.2. Observaciones desde tierra: medida de gases.

Con la finalidad de conocer la evolución temporal, tendencias a corto plazo y patrones de comportamiento del CO y del CH₄, en la región antes definida, se emplearon las

observaciones registradas en El Arenosillo, de ambas especies. En este apartado se describirá la instrumentación utilizada (instrumento de medida y sistema de toma de muestra), además de las labores de mantenimiento y calibración realizadas. Finalmente, se incluirá una sección dedicada al tratamiento de datos aplicado a las observaciones.

2.2.1. Instrumentación para la medida de gases: monóxido de carbono y metano.

En El Arenosillo se está monitorizando el CO y CH₄, desde septiembre de 2019; a ~10 m de altura. A continuación, se expondrá la técnica de medida, el instrumento y los sistemas de tomas de muestra utilizados para la obtención de estas observaciones.

Fundamento físico e instrumentación.

Para la monitorización de CO y CH₄, se ha usado un analizador que utiliza la técnica de absorción láser directa, conocida como CRDS (del inglés, Cavity Ring Down Spectroscopy). Cuyo fundamento de medida se basa en el principio físico descrito por la ley de Lambert-Beer, recogida en la [ecuación 1](#) (Maity et al., 2020).

$$I = I_0 e^{-\sigma_\lambda [X] d} \quad (1)$$

Siendo I la intensidad de radiación transmitida, I_0 la intensidad de radiación incidente, $[X]$ la concentración de sustancia, σ_λ su coeficiente de extinción molar, a una longitud de onda, λ ; y el d camino óptico del haz de luz a través de la muestra (gas).

No obstante, en lugar de medirse la intensidad de un haz de luz absorbida en un instante, y de esta extraer un valor de concentración, en CRDS se mide su tiempo de decaimiento, es decir, el tiempo transcurrido hasta que se pierda toda la intensidad. Con esta técnica de medida, se obtienen observaciones resistentes a las fluctuaciones de la intensidad emitida, causadas por variaciones de temperatura y presión (Maity et al., 2020).

Durante la medición, un pulso de radiación electromagnética, producido por un láser, es reflejado por tres espejos de alta reflectancia (> 99.99%) (Fig. 2.2), alcanzando caminos ópticos de varios kilómetros. Este hecho, permite obtener observaciones de gran sensibilidad de gases traza ($\mu\text{mol mol}^{-1}$ – pmol mol^{-1}). (Wheeler et al., 1998).

Al apagarse el láser, se produce un decaimiento exponencial de la intensidad del pulso emitido dentro de la cavidad de medida. En ausencia de gas de muestra, el decaimiento estará causado casi exclusivamente por la configuración de los espejos (posición e índice de reflectancia). De mantenerse controladas las condiciones de presión y temperatura en la cavidad, el tiempo de decaimiento en ausencia de muestra (τ_0) pudiera ser considerado casi constante (Liu et al., 2023).

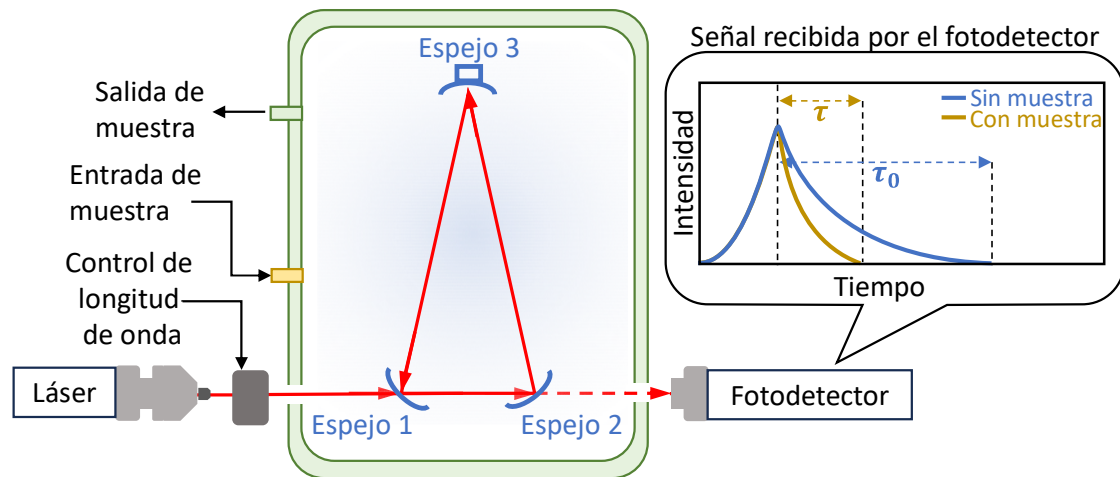


Fig. 2.2. Representación del interior del analizador Picarro G2401 y de la señal recibida por el fotodetector. Las flechas rojas indican el recorrido y dirección del haz de luz, mientras que, en líneas discontinuas se representa la luz que abandona la cavidad de medida del instrumento.

Por otra parte, de haber alguna sustancia que absorba la radiación en la longitud de onda emitida por el láser, el decaimiento de la intensidad se incrementaría, al sumarse el efecto de los espejos y la absorción (Fig. 2.2). En estas condiciones, el tiempo de decaimiento (τ) sería inversamente proporcional a la concentración de gas absorbente [X], según la ecuación 2, propuesta en Wheeler et al. (1998) y desarrollada en Maity et al. (2020), siendo c la velocidad de la luz.

$$\sigma_{\lambda}[X] = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2)$$

Por lo tanto, al conocerse el valor del coeficiente de extinción molar para una longitud de onda específica, el valor de concentración de gas en la muestra puede calcularse solo con la medida del tiempo de decaimiento en presencia (τ) y ausencia de muestra (τ_0), este último, como se ha mencionado anteriormente, pudiendo llegar a considerarse como una constante, propia de cada instrumento.

En nuestro caso, la monitorización de gases se ha realizado utilizando un instrumento de la marca y modelo Picarro G2401. Este instrumento usa tres láseres con longitudes de onda de la banda del espectro infrarrojo cercano, específicamente, la longitud de onda a 1567 nm para medir el CO; 1651 nm para el CH₄; y 1603 nm, para el CO₂ (Filges et al., 2015). Las observaciones son registradas a una resolución temporal inferior a 5 s, y presentan rangos de 0 – 5 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, para el CO, con una precisión <15 nmol mol^{-1} ; de 0 – 20 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, con precisión <1 nmol mol^{-1} , para el CH₄; y de 0 – 1000 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, con una precisión <50 nmol mol^{-1} , para el CO₂. Aunque el instrumento realiza observaciones de CO, CO₂ y CH₄, para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, solo se utilizaron las observaciones de CO y CH₄.

Las condiciones de operación de este analizador comprenden un caudal de trabajo inferior a 0.4 L min^{-1} , a 760 Torr, además de rangos de temperatura y presión de entre -

10 y 45 °C, y de entre 300 y 1000 Torr, respectivamente. Con el objetivo de evitar las posibles interferencias ocasionadas por el vapor de agua, el software del instrumento aplica un algoritmo de corrección, generando así los datos de la fracción molar seca de CO₂ y CH₄ (Chen et al., 2010; Gómez-Peláez et al., 2019). No obstante, el empleo de un sistema de secado de muestra sigue siendo recomendado (Zellweger et al., 2019).

Desde septiembre de 2019 el analizador Picarro ha operado casi sin interrupción, con la excepción de tres periodos específicos: en abril de 2020 cuando el instrumento tuvo que ser apagado por no poderse atender durante parte del periodo de confinamiento asociado al COVID-19; desde mayo a junio de 2021 en los que tuvo problemas técnicos; y finalmente desde enero a junio de 2023, cuando el instrumento se envió al laboratorio metrológico del ATC (del inglés, Atmospheric Thematic Centre), de ICOS en Francia (ICOS ATC, 2016). Durante la estancia en el ATC, se realizaron pruebas de repetibilidad continua de medida y repetibilidad a corto plazo, obteniéndose la certificación favorable de ICOS para las observaciones de CO, CO₂ y CH₄ (Adame et al., 2024).

Ubicación de la instrumentación y sistemas de toma de muestra.

Las observaciones utilizadas en los estudios de la presente Tesis se extienden desde el 11 de septiembre de 2019 hasta el 31 de diciembre de 2023. Durante este periodo, se utilizaron dos ubicaciones, separadas ~300 m entre sí (Fig. 2.3a).

La primera fue el laboratorio de gases traza de El Arenosillo (Fig. 2.3b), donde rutinariamente se realizan medidas de gases traza, aerosoles y meteorología. El instrumento permaneció allí desde septiembre de 2019 hasta finales de noviembre de 2021. Durante este periodo el instrumento estuvo conectado a una toma de muestra situada a ~7.5 m sobre el nivel del suelo, mediante un tubo de Eaton Synflex 1300. La toma de muestra se conectaba a un colector de cristal de siete vías, con una pequeña bomba para mantener un flujo constante de aire en su interior. Desde este colector, el aire muestreado se distribuía, a través de otro tubo Eaton Synflex 1300, hasta el Picarro y mediante tubos de teflón al resto de instrumentación de gases traza del laboratorio.

La circulación del aire muestreado, desde el colector hasta el Picarro, se conseguía con una bomba VacuuBrand MD1. Antes de la entrada al instrumento, la muestra era secada al atravesar un tubo Nafion. El aire de salida del analizador era después secado con una columna rellena de desecante (drierita o CaSO₄) y empleado como gas de purga del Nafion. Es importante mencionar que, en ningún momento la muestra de aire estuvo en contacto con el desecante, antes de entrar a la celda de medida del Picarro.

El sistema de toma de muestra contaba con tres líneas de calibración adicionales a la de medida. Cada una de ellas estaba conectada por medio de una electroválvula a una botella con una mezcla de gases de concentración conocida (Capítulo 2.2.4). Un esquema del sistema de medida descrito puede encontrarse en la Fig. A1.1 del Anexo I.

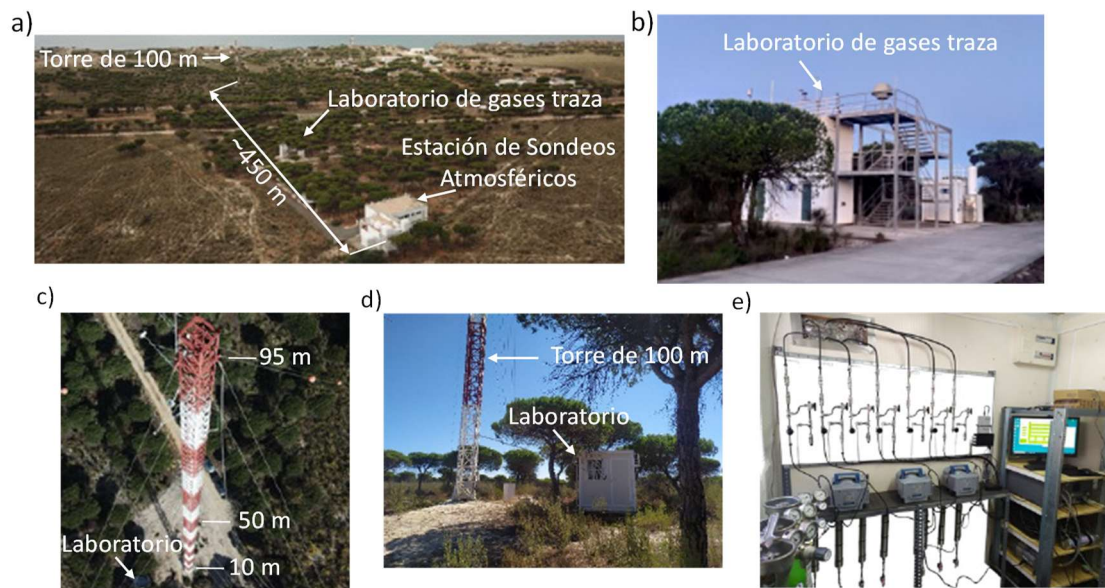


Fig. 2.3. Vista aérea de El Arenosillo (a), junto al laboratorio de gases traza de la Estación de Sondeos Atmosféricos (b), imagen aérea de la torre de 100 m (c), y el exterior (d) e interior (e) del laboratorio junto la torre de 100 m.

Debido a un cambio de estrategia en el procedimiento de medida (se planteó tener medidas en tres alturas utilizando una torre), en noviembre de 2021 el analizador se trasladó a un laboratorio ubicado en la base de la torre de 100 m, disponible en El Arenosillo (Fig. 2.3 c-d), situada a 650 m de la línea de costa. El nuevo sistema de toma de muestras, utilizado en esta ubicación, se diseñó siguiendo las especificaciones de la red ICOS para estaciones atmosféricas de clase 2 (Yver-Kwok et al., 2021). Aunque sujeto a modificaciones posteriores a la realización de la presente Tesis Doctoral, es el sistema de toma de muestra utilizado actualmente en El Arenosillo. Este dispone de tomas de muestra a 10, 50 y 95 m sobre el nivel del suelo, con siete líneas de muestreo (Fig. 2.3e), tres para 95 m y dos para 10 y 50 m. De las siete líneas disponibles, solo están operativas tres, reservando las restantes en caso necesario.

En cada línea, una bomba Vaccubrand ME2NT bombea el aire desde la toma de muestra a través de un tubo de Eaton Synflex 1300, revestido de acero inoxidable. Las bombas se ubican en el interior del laboratorio, container a pie de torre. El aire muestreado es limpiado por filtros de 60, 7 y 2 μm , ubicados en el interior del laboratorio; eliminando cualquier partícula que pudiera dañar la instrumentación o interferir en la medida. Gracias a una válvula rotatoria de 16 puertos (Valco EMT2SD16MWE), a la que las siete líneas de medida están conectadas, se muestrea aire de cada nivel a intervalos de 10 minutos. A la válvula rotatoria también están conectadas las botellas de calibración. El aire muestreado, tras pasar por un sistema de secado similar al ya descrito, alcanza el interior del instrumento gracias una bomba de presión (VacuuBrand MD1).

Adicionalmente, se dispone de un sistema para la monitorización y control de las presiones y los caudales de cada línea, procurando que la muestra tenga un tiempo de

residencia en el tubo, inferior al minuto (ICOS RI, 2020). Este control se consigue gracias a sensores de presión (SMC PSE5243A) y caudalímetros (SMC PF2M701), instalados en cada una de las líneas. Un esquema de este sistema de medida puede encontrarse en la Fig. A1.2 del Anexo I.

2.2.2. Condiciones de medida y mantenimiento instrumental.

En todo momento se han controlado las condiciones de temperatura y humedad, en el laboratorio en el que el analizador estuviese ubicado. Ambas variables, han sido monitorizadas con un sensor Vaisala HMT 330. Este sensor proporciona medidas de temperatura en el rango de -40 a 60°C (precisión a 20°C de 0.2°C) y de humedad relativa desde 0 a 100% (precisión del 1% para el rango de 0 a 90% , y del 1.7% para el rango de 90 a 100%). A modo de ejemplo, en la Fig. 2.4 se muestran la evolución horaria de la temperatura y humedad relativa del interior del laboratorio para el periodo desde abril a mayo de 2022.

Adicionalmente, tras la implementación del nuevo sistema de medida (noviembre de 2021) se ha realizado un control manual de las presiones y caudales de entrada al instrumento para cada línea de medida utilizada, procurando mantener la uniformidad entre ellas. Los valores de presión y caudal utilizados fueron de $\sim 710\text{ mbar}$ y $\sim 10\text{ L min}^{-1}$, respectivamente.

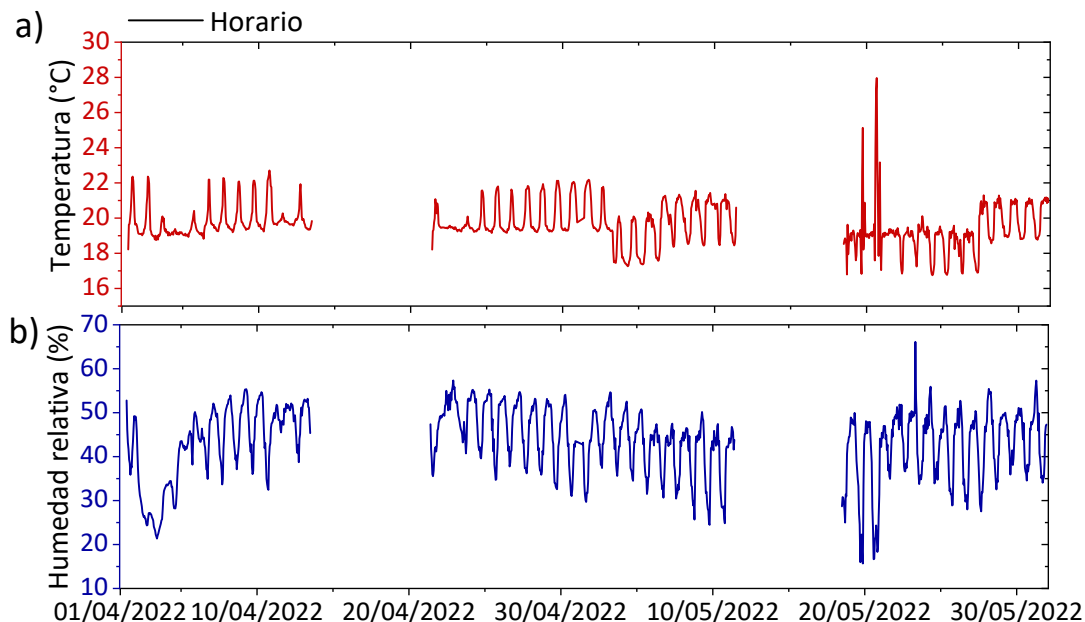


Fig. 2.4. Evolución horaria de la temperatura (a) y humedad relativa (b) en el interior del laboratorio desde abril a mayo de 2022.

Además de las labores de control de las condiciones de medida se han realizado diferentes tareas de mantenimiento. En ambos sistemas de medida utilizados se ha realizado el reemplazo periódico del relleno de la columna de secado, cuya frecuencia

dependía de la estación del año y de cuantas veces había sido reutilizado. El reacondicionamiento del desecante retirado (húmedo), se conseguía sometiéndolo a un proceso de secado en horno, a 180 °C, durante 2 horas. Este régimen de temperatura era suficiente para evaporar toda el agua absorbida y evitar el sobrecalentamiento del desecante, lo cual lo hubiera dejado inservible.

Desde noviembre de 2021, con la implementación del nuevo sistema de medida, otra de las labores de mantenimiento realizadas consistió en el reemplazo y reacondicionamiento de los filtros de 60, 7 y 2 μm , instalados en cada línea de medida; esta sustitución era realizada cada 2 – 3 meses. Los filtros usados se sometían a un procedimiento de limpieza, con una inmersión durante 30 min en agua destilada a 60 °C, y se les aplicaba ultrasonidos.

En este nuevo sistema de medida, en cada línea el aire era bombeado desde su respectiva toma de muestra hasta el instrumento. Por lo que era necesario asegurar el correcto funcionamiento de las bombas instaladas en cada una. Para ello las bombas se reemplazaban aproximadamente cada 3 meses, cuando suele producirse el desgaste de su membrana. Posteriormente, esta última era reemplazada, para así poder reutilizar la bomba en el futuro.

2.2.3. Calibraciones.

El Picarro ha sido calibrado mensualmente desde su primera instalación, utilizando tres botellas que contienen una mezcla estándar de CO, CH₄ y CO₂ en diferentes concentraciones (Tabla 2.1). Estas mezclas de gases se definieron siguiendo las especificaciones de la red ICOS (ICOS RI, 2020). Además de la mezcla de tres gases mencionada, cada botella contenía un 21 % de su volumen de O₂ (volumen total 3 m³) y N₂, hasta alcanzar una presión de 150 bar.

Tabla 2.1. Concentraciones de los estándares de calibración utilizados. Todas las concentraciones expresadas, presentan una incertidumbre relativa del 12 %.

Especie	Botella 1	Botella 2	Botella 3
CO (nmol mol ⁻¹)	60	200	400
CH ₄ (nmol mol ⁻¹)	1800	1970	2200
CO ₂ ($\mu\text{mol mol}^{-1}$)	380	420	470

Cada calibración consistía en un ciclo de 90 minutos de duración, en el que cada 30 minutos, el gas de una de las tres botellas era inyectado a una presión de entre 100 – 200 mbar. En el sistema de toma de muestra utilizado hasta noviembre de 2021, esto era conseguido cambiando el puerto de la electroválvula. Mientras que, en el sistema utilizado desde noviembre de 2021, se lograba cambiando la posición de la válvula rotatoria. Independientemente del sistema de toma de muestra, el gas de calibración atravesaba el sistema de secado antes de la entrada al instrumento. Desde marzo de 2024 (fuera del periodo de medida de la Tesis), como parte del proceso de etiquetado

de ICOS, se cambiaron las botellas de calibración utilizadas hasta entonces por otras seis, proporcionadas por el centro de calibraciones de ICOS, cuyas mezclas de gases también se detallan en [ICOS RI \(2020\)](#).

Los datos generados durante cada calibración eran luego comparados con los límites inferior y superior de las concentraciones certificadas. Como ejemplo, en la [Fig. 2.5](#) se muestran las calibraciones realizadas en enero de 2023 y 2024.

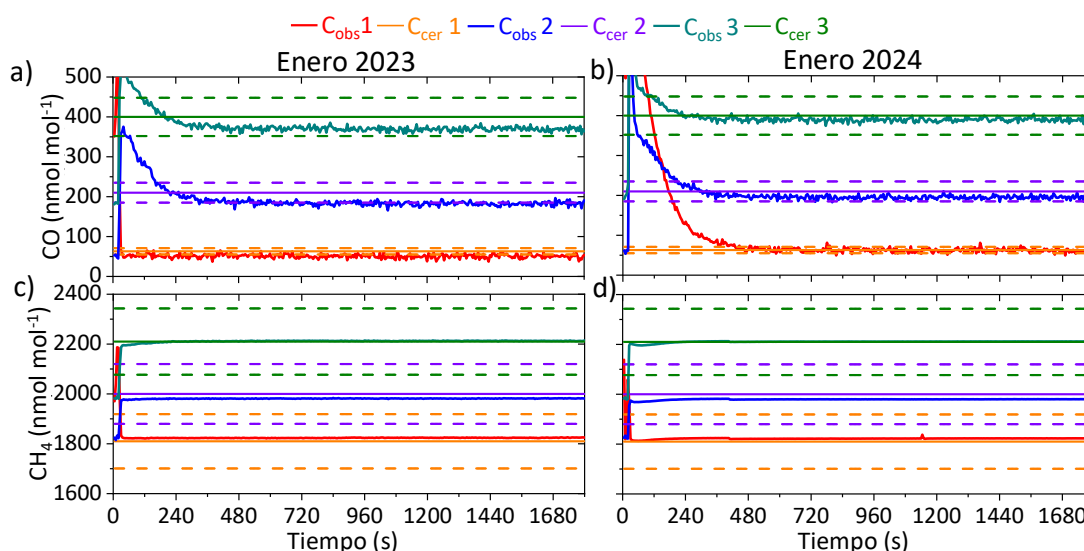


Fig. 2.5. Calibraciones realizadas para CO y CH₄ durante enero de 2023 (a y c) y 2024 (b y d). Los límites superior e inferior de cada concentración se muestran como líneas discontinuas.

2.2.4. Tratamiento de datos.

Antes de analizar los datos, fue necesario realizar el pre-procesado de las observaciones registradas por el Picarro. El instrumento genera cada hora dos tipos de ficheros, que llamaremos “no sincronizados” y “sincronizados”. Los “no sincronizados” tienen una resolución inferior al segundo, y presentan los datos en intervalos irregulares, debido a que estos son registrados cada vez que se realiza una medida, mientras, que los “sincronizados” presentan las medias cada 5 segundos de los anteriores. Ambos ficheros son generados en un formato de texto “.dat”, en el que se recogen en diferentes columnas los datos de variables como la temperatura y presión de la cavidad de medida; la posición de la electroválvula o de la válvula rotatoria (dependiendo del sistema de medida); y los datos de concentración de gases (CO, CO₂ y CH₄), incluyendo la fracción molar seca de CO₂ y CH₄.

Para el pre-procesado de los datos se utilizaron los ficheros “no sincronizados”. Con un programa escrito en lenguaje “Python”, se añadieron aquellos datos no registrados por cuestiones instrumentales como valores en blanco. Con el mismo programa se agruparon los datos de hasta 4 días de medida, y se calcularon las medias cada 1, 10 y 60 minutos, generándose tres ficheros de Excel. A continuación, los ficheros con la

misma resolución temporal se combinaron para generar ficheros mensuales, y a partir de estos últimos los anuales. Desde noviembre de 2021, se ha utilizado una versión modificada del mismo programa en el que se incorporó un paso adicional al pre-procesado de la información; el cual consistía en separar los datos en función de la línea de medida, a partir del dato de la posición de la válvula rotatoria, y se eliminaban las observaciones registradas durante los primeros 10 s tras cada cambio de línea, a fin de evitar las posibles interferencias producidas.

En los estudios realizados en la presente Tesis, se emplearon los datos horarios correspondientes al nivel de 10 m de altura. Para estudiar el CO, se utilizaron los datos registrados desde septiembre de 2019 a septiembre de 2022; mientras que, para el CH₄ se usaron las observaciones realizadas entre septiembre de 2019 y diciembre de 2023.

Una vez generadas las series de datos horarios de CO y CH₄, se realizó un análisis estadístico, en el que se calcularon las medias, medianas, y percentiles (5, 25, 75 y 95) de todo el periodo, así como, para cada año y estación. Este tratamiento estadístico se realizó en hojas de cálculo “Excel”.

Posteriormente, los datos horarios también se utilizaron para generar la serie de medias diarias y mensuales de ambas especies; al igual que los promedios mensuales y 0-24 h estacionales. En lo que respecta al CH₄, también se realizó un suavizado de la serie diaria, calculando las medias móviles cada siete días. Simultáneamente al cálculo de cada promedio se obtuvieron los valores, de la desviación estándar asociada a cada uno.

En el caso del CH₄, como es conocido, presenta a nivel global un crecimiento continuo; debido a ello, para analizar su evolución media mensual y diaria (0-24 h); y evitar el efecto que tiene el constante incremento de sus concentraciones; es habitual calcular la variación relativa. Por tanto, se aplicó una metodología similar a la usada en [Haszpra et al. \(2011\)](#). Los promedios mensuales y 0-24 h estacionales, se relativizaron con las medias anuales y el promedio diario, respectivamente.

Como El Arenosillo se encuentra en una región de transición, afectada por los procesos que ocurren en el océano Atlántico y el mar Mediterráneo; durante el análisis del CH₄ efectuado en los [Capítulos 3.2 y 3.3](#), se realizó una comparativa con dos estaciones ubicadas en el océano Atlántico y el Mediterráneo central, a una latitud similar a la de El Arenosillo. Para ello, se descargaron las medias mensuales de las estaciones de Azores (38.8° latitud N, 27.4° longitud O) en el Atlántico y de Lampedusa (35.5° latitud N, 12.6° longitud E) en el Mediterráneo. Ambas pertenecen a la red de monitorización global de la NOAA (del inglés, National Oceanic and Atmospheric Administration) ([NOAA, 2024](#)).

2.3. Observaciones desde tierra: medida de parámetros meteorológicos en superficie.

Las observaciones de CO y CH₄ registradas desde superficie se complementaron con el estudio de la dinámica atmosférica local, realizado con las observaciones meteorológicas registradas en El Arenosillo desde septiembre de 2019 a diciembre de 2023, concretamente se utilizaron los datos de las componentes del viento (dirección y velocidad).

Estas observaciones, se realizaron con una estación meteorológica automática de la marca y modelo Vaisala WXT 520; situada en un mástil sobre la parte superior del laboratorio de gases traza, a una altura de ~9.6 m sobre el nivel del suelo (Fig. 2.6).

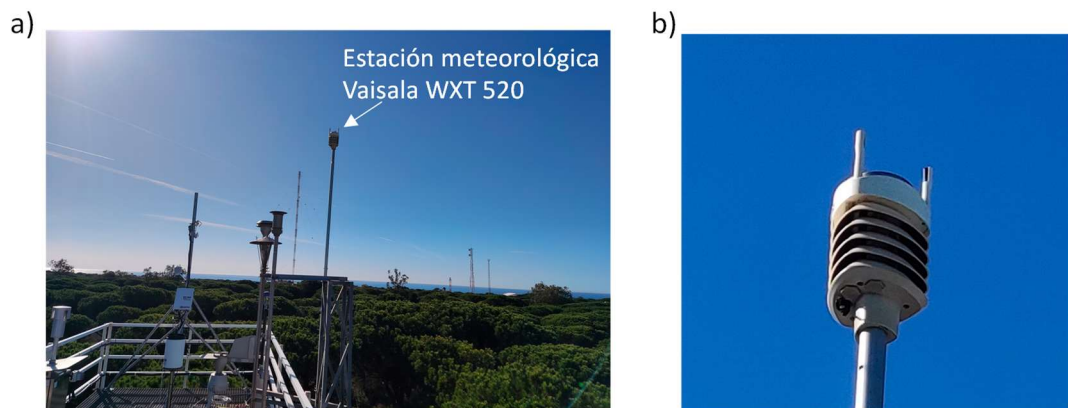


Fig. 2.6. Parte superior del laboratorio de gases traza (a) y estación meteorológica Vaisala WXT 520 (b).

El modelo WXT 520 mide la velocidad del viento entre 0 y 60 m s⁻¹, con resolución de 0.1 m s⁻¹, tiempo de respuesta de 0.25 s y una exactitud del 3 % para velocidades de 10 m s⁻¹; y dirección del viento en el rango de 0 a 360°, con resolución de 1°, tiempo de respuesta de 0.1 s y una exactitud de 3°.

La estación meteorológica utilizada forma parte de una red interna de meteorología perteneciente al Centro de Experimentación de El Arenosillo (CEDEA), llamada meteo CEDEA (INTA, 2025), desde la que pueden descargarse las observaciones meteorológicas realizadas en El Arenosillo. Los datos registrados cada 5 s son almacenados en ficheros diarios, en formato “txt”, en los que se recogen observaciones de las componentes del viento, temperatura, humedad relativa, presión y precipitación.

Para el pre-procesado de los datos, primero se combinaron los ficheros descargados, eliminando las cabeceras de cada uno, generando un único archivo con los datos de un mes. Posteriormente, con un programa escrito en lenguaje “Python”, se añadieron espacios en blanco en aquellos datos no registrados por la estación, y se calcularon las medias cada 10 y 60 minutos, generando dos ficheros de Excel. Para los estudios realizados, en esta Tesis Doctoral, se emplearon los datos de las componentes del viento (dirección y velocidad), registradas cada 60 minutos.

Como se mencionó al principio de este capítulo, la dinámica atmosférica de la región está gobernada por procesos de escala sinóptica (flujos marinos y continentales) y por la mesoescala. A fin de investigar el comportamiento del CO y CH₄ bajo la influencia de los escenarios meteorológicos típicos, a partir de las observaciones horarias del viento se identificaron periodos representativos de estos escenarios ([Capítulos 3.1.3 y 3.2.3](#)). Estos periodos se seleccionaron por haber experimentado, durante al menos tres días consecutivos, patrones de dirección del viento asociados a flujos de aire sinópticos marinos (sur – sudoeste) y continentales (norte – nordeste), y a procesos de mesoescala (brisas costeras). Adicionalmente, para evaluar el efecto de los escenarios meteorológicos regionales sobre el ciclo diario del viento y el CH₄, se calcularon los promedios 0-24 h, a partir de las observaciones horarias (en el caso del CH₄ estas eran relativizados a la media diaria), para los periodos seleccionados ([Capítulo 3.2.3](#)).

El análisis del comportamiento del CH₄ realizado en el [Capítulo 3.2](#) se complementó con dos estudios previos, adicionales en los que se utilizaron los datos de las componentes del viento. En una primera aproximación, la influencia de los procesos de transporte sobre el CH₄ se investigó con rosas de CH₄ de 16 sectores, generadas con un programa escrito en lenguaje “Python”, en el cual se utilizaron los datos de dirección del viento y concentración de CH₄, registrados en el Arenosillo, desde 2019 a 2023. En estos gráficos de sectores, los niveles de CH₄ se representaron en seis intervalos de concentración, cada 25 nmol mol⁻¹ (valor mínimo 1900 nmol mol⁻¹), cada uno indicado por un color distinto ([Capítulo 3.2.1](#)).

El segundo estudio se realizó con el objetivo de analizar la ocurrencia de los escenarios meteorológicos que pudieran afectar al CH₄ ([Capítulo 3.2.3](#)). Para ello, se aplicó un algoritmo con un programa escrito en lenguaje “Python”, con el que a partir de las observaciones horarias de dirección del viento del periodo de 2019 a 2023, se clasificaron los días. El algoritmo identificaba los días con procesos de escala sinóptica con vientos procedentes del mismo sector, durante al menos el 75 % de las horas del día. En concreto, aquellos afectados por flujos de aire marino, eran identificados por vientos soplando desde el sector 157° – 270° (sudeste – sudoeste); mientras que, los días con flujos continentales lo eran por vientos procedentes del sector 45° – 112° (este – nordeste). Para identificar los días caracterizados por procesos de mesoescala, brisas puras, se requería la identificación de sus regímenes diurno y nocturno. Para ello, el algoritmo utilizaba dos criterios que debían cumplirse, vientos desde el sector 0° – 90° (nordeste), entre las 2:00 y las 6:00 UTC (régimen nocturno); y del sector 225° – 315° (sudoeste – oeste), entre las 14:00 y las 18:00 UTC (régimen diurno). A partir del número de días identificados se calculó la frecuencia de ocurrencia para cada tipo de escenario.

2.4. Observaciones desde satélite.

Con la finalidad de complementar a las medidas de CO y CH₄ realizadas desde superficie, se utilizaron las observaciones obtenidas con instrumentos a bordo de satélite, en concreto el AIRS (del inglés, Atmospheric InfraRed Sounder), GOSAT (del inglés, Greenhouse Observation SATellite) y TROPOMI (del inglés, TROPOspheric Monitoring Instrument). Estas observaciones permitieron el análisis de la tendencia a largo plazo del CO (AIRS) y el CH₄ (GOSAT), así como, la distribución horizontal del CH₄ y de su tendencia a corto plazo (TROPOMI) en el sudoeste de la península Ibérica.

2.4.1. Atmospheric InfraRed Sounder (AIRS).

Debido a que la serie temporal disponible de las observaciones de superficie comenzó en septiembre de 2019, un periodo no superior a cuatro años, no era posible realizar estudios de tendencia de largo periodo. En su lugar, se utilizaron los datos de CO registrados por el instrumento AIRS, entre el año 2002 y el 2022 ([Capítulo 3.1.2](#)).

El AIRS se lanzó a bordo del satélite Aqua de la NASA en 2002, con el propósito de realizar observaciones globales de gases traza, temperatura atmosférica, vapor de agua, propiedades de las nubes y radiación solar reflejada. El Aqua recorre una órbita polar heliosíncrona, a una altitud nominal de 705 km, con hora de paso sobre el ecuador a las 13:30 (hora local) ([Thrastarson et al., 2021](#)).

El AIRS es un sondeador, capaz de registrar observaciones de radiación solar reflejada (o irradiancia) en las bandas de 3.74 – 4.61 μm , 6.20 – 8.22 μm y 8.8 – 15.4 μm ; las cuales, son convertidas, mediante una serie de algoritmos, en observaciones de temperatura atmosférica, propiedades de las nubes y concentraciones de gases traza ([Thrastarson et al., 2021](#)). Los productos generados se clasifican en tres niveles de procesado. El nivel L1 proporciona los datos de irradiancia de cada órbita, el nivel L2 las observaciones obtenidas al convertir los datos de irradiancia, y el nivel L3 las mismas variables que el L2, redimensionadas en una malla para todo el planeta, de resolución horizontal de 1° × 1° (latitud x longitud) ([Tian et al., 2020](#)). En este último producto, las observaciones de gases traza son también redistribuidas en 24 niveles de presión desde la superficie, considerada como 1000 hPa, hasta 1 hPa.

La serie de datos diaria utilizada para estudiar la tendencia y evolución temporal del CO, se extrajo del producto del nivel L3 (AIRS Level 3 Daily Standard Physical RetrievalV7) ([AIRS Project, 2019](#)), generado con los datos de radiación solar de la banda de 4.58 – 4.50 μm ([McMillan et al., 2005](#)). Los datos de CO se descargaron para el nivel 1000 hPa, para una región que contuviese El Arenosillo y todo el golfo de Cádiz (36.0° – 38.0° N, 5.5° – 7.8° O), de la plataforma Giovanni de la NASA ([NASA, 2013](#)), en formato “.csv”. A partir de esta serie temporal, se calculó la tendencia del CO, para el periodo de 2002 a 2022. Adicionalmente, se realizó un estudio comparativo entre las observaciones registradas en superficie y las del AIRS. Para ello, a partir de las observaciones del AIRS y de las registradas en superficie entre las 12:00 y las 15:00 UTC (intervalo horario de

paso del satélite AQUA), se calcularon y compararon las medias mensuales para el periodo de 2019 a 2022.

A fin de comprobar si los resultados observados con el AIRS eran exclusivos de nuestra región de estudio, se calculó la tendencia para una región de extensión similar, de la costa atlántica al oeste de Europa, en la que se encuentra el observatorio de Mace Head (52 – 54° N, 7.5 – 11.2° O).

2.4.2. Greenhouse Observation SATellite (GOSAT).

Al igual que con el CO, el estudio de la tendencia de largo plazo del CH₄, no se pudo realizar con las observaciones de superficie disponibles en El Arenosillo. Por tanto, se calculó su tendencia con las registradas durante el periodo de 2009 a 2023 por el sensor TANSO-FTS (del inglés, Thermal And Near-infrared Sensor for carbon Observations - Fourier Transform Spectrometer) a bordo del satélite GOSAT (Capítulo 3.3.3).

Lanzado en 2009 por la JAXA (del inglés, Japan Aerospace eXploration Agency), el GOSAT, fue una de las primeras misiones espaciales dedicadas a la observación de gases de efecto invernadero. Presenta una órbita polar heliosíncrona a 666 km de altura, y hora de paso sobre el ecuador a las 13:00 (hora local) (Hamazaki, 2017).

Aunque el sensor utilizado para las observaciones de gases es el TANSO-FTS, suele referirse a él como GOSAT. Este sensor registra observaciones de radiación solar reflejada a una resolución de 10.5 × 10.5 km², para las bandas de onda corta asociadas al O₂ (0.76 μm), CO₂ (1.6 y 2.0 μm) y CH₄ (1.6 μm), así como, para las bandas térmicas del infrarrojo (5.5 – 1.44 μm) (Hamazaki, 2017; Parker et al., 2020).

Las observaciones del GOSAT se procesaron en la Universidad de Leicester, para el periodo de marzo de 2009 a diciembre de 2023. Los datos de la fracción molar seca de CH₄ en la columna atmosférica (XCH₄) se obtuvieron a partir de las observaciones de radiación solar de la banda de 1.6 μm, siguiendo la metodología “proxy” descrita y aplicada por Parker et al. (2020).

Los datos generados con esta metodología, son almacenados en ficheros diarios para todo el planeta, y son distribuidos por sus autores bajo requerimiento, en formato NetCDF (del inglés, Network Common Data Form) o más conocido como “.nc”. Es un formato de archivo binario que permite organizar grandes cantidades de datos en subconjuntos, y con metadatos que proporcionan información de su contenido. Asociado a cada dato de XCH₄, hay un valor de control de calidad (“quality flag” en el fichero original), que puede ser 0 indicando buena calidad, o 1 si la calidad de la observación es potencialmente mala (Parker et al., 2020). Para esta Tesis Doctoral, los datos se filtraron y únicamente se usaron los que presentaron una calidad óptima.

En el grupo de investigación se diseñó un programa en lenguaje “Matlab”, con el que se extrajeron de los ficheros antes mencionados, los valores medios diarios de XCH₄ para

una región que comprendió al sudoeste de la península Ibérica (35.0° – 38.3° N, 4.0° – 9.0° O). Adicionalmente, con fines comparativos también se extrajeron las series temporales de otras dos regiones ubicadas a una latitud similar, en el océano Atlántico (36.7° – 40.2° N, 24.2 – 29.2° O) y en el Mediterráneo central (33.5° – 37.0° N, 10.1° – 15.2° E). Con las series diarias generadas se calcularon la media móvil mensual y la tendencia de XCH₄ para el periodo de 2009 a 2023 de las tres regiones.

2.4.3. TROPospheric Monitoring Instrument (TROPOMI).

Además del estudio de la tendencia del CH₄ a largo plazo, también se planteó conocer su distribución horizontal. Para ello, se utilizaron las observaciones del instrumento TROPOMI, con mayor resolución espacial que GOSAT. Este instrumento es la única carga útil del satélite Sentinel-5P, lanzado por la ESA (del inglés, European Space Agency) en 2017, con el objetivo de proporcionar información y servicios sobre la calidad del aire y el cambio climático. El Sentinel-5P presenta una órbita polar heliosíncrona, a una altitud de 824 km, y una hora de paso sobre el ecuador a las 13:30 (hora local) (Apituley et al., 2022).

El instrumento TROPOMI, es un espectrómetro capaz de medir radiación solar reflejada del espectro UV-visible (0.27 – 0.50 μm), el infrarrojo cercano (0.71 – 0.77 μm) y el infrarrojo de onda corta (2.314 – 2.382 μm). Debido a su amplio rango espectral, registra observaciones de NO₂, SO₂, nubes, altura de la capa de aerosoles y CH₄, entre otros parámetros, con una resolución espacial de 5.5 × 7.2 km² (7.2 × 7.2 km² antes de agosto de 2019) (Apituley et al., 2022).

Se utilizaron los datos de XCH₄ contenidos en los productos de nivel 2 (órbitas individuales), obtenidos a partir de las observaciones de radiación solar reflejada en la banda de absorción de 2.3 μm, mediante la implementación del algoritmo “RemoTeC” (Apituley et al., 2022; Hasekamp et al., 2022; Tu et al., 2022). Los ficheros con las medidas de cada órbita, se descargaron en formato “.nc” de la plataforma “Copernicus Browser” (Copernicus, 2023), desde abril 2018 a diciembre 2023.

Para el tratamiento y procesado de los datos de TROPOMI, en el grupo de investigación se diseñó una serie de programas en lenguaje “Matlab”. Al igual que con los datos de GOSAT, el diseño de estos programas aplicaba el cumplimiento de un criterio de calidad. Para ello, los programas utilizados, accederían a los valores de control de calidad (“quality assurance” en el fichero original), asociado a cada dato de XCH₄. Estos valores, presentan un rango entre 0 (no hay dato) y 1 (dato de alta calidad). Siguiendo las recomendaciones propuestas en Apituley et al. (2022), sólo se emplearon los datos con un valor de control de calidad superior a 0.5.

Para investigar la distribución horizontal de CH₄ en escenarios concretos, se generaron mapas diarios bajo distintos escenarios meteorológicos (Capítulo 3.2.3).

Posteriormente, el estudio de la distribución horizontal del CH₄ se amplió para el periodo de 2018 a 2023 ([Capítulo 3.3.1](#)). Para ello, aplicando los scripts de “Matlab” se redimensionaron los datos de las orbitas individuales en matrices de resolución 0.1° × 0.1°, para toda la península. A partir de estas, se calcularon las matrices estacionales y anuales promedio del periodo de 2018 a 2023, con un segundo programa. Con estas matrices, a fin de contextualizar la región de estudio, utilizando un tercer programa, se generó un mapa de las concentraciones promedio de la península Ibérica durante el año 2022, el más reciente y con la mayor cantidad de observaciones disponibles por el TROPOMI. Posteriormente, con el mismo programa se generaron los mapas estacionales del periodo de 2018 a 2023, focalizando en el sudoeste de la península.

Atendiendo a la distribución espacial de XCH₄ presentada en el [Capítulo 3.3.1](#), se definieron las regiones de interés, recogidas en la [Tabla A1.1](#), del [Anexo I](#), para las que luego se extrajeron las series temporales. Posteriormente, se calcularon las respectivas medias móviles mensuales y las tendencias, de cada serie temporal para el periodo de 2018 a 2023 ([Capítulo 3.3.2](#)).

2.5. Inventario de emisiones, modelos globales y modelos de trayectoria.

Durante el desarrollo de la Tesis, se utilizaron de forma complementaria a las observaciones de superficie y satélite, productos procedentes de los servicios del programa Copernicus. Este programa, es coordinado por la Comisión Europea y operado por diversas organizaciones como la ESA o el ECMWF (del inglés, European Centre for Medium-range Weather Forecast), con el objetivo de producir información actualizada, casi en tiempo real, de alto valor añadido, y disponible de forma gratuita y abierta ([Copernicus, 2024a](#)). Sus actividades se distribuyen en distintos servicios temáticos, como el CAMS (del inglés, Copernicus Atmosphere Monitoring Service) y el C3S (del inglés, Copernicus Climate Change Service) ([Copernicus, 2024b](#)).

En concreto, se emplearon el inventario de emisiones globales y los productos del modelo de transporte químico, del CAMS; así como, la colección de datos de reanálisis ERA5 del modelo meteorológico global ECMWF, del C3S. Adicionalmente, utilizando los campos meteorológicos del ERA5, se calcularon las retrotrayectorias de las masas de aire, con el modelo de trayectorias HYSPLIT (del inglés, Hybrid Single-Particle Lagrangian Trajectory), de la NOAA.

2.5.1. Inventario de emisiones del CAMS.

Con el objetivo de analizar la distribución horizontal y las tendencias durante las últimas décadas de las emisiones de CO ([Capítulo 3.1.2](#)) y CH₄ ([Capítulo 3.2.1](#)), se utilizó el inventario de emisiones globales del CAMS. Este inventario se basa en las emisiones del EDGAR v4.32; desarrollado por el JRC (del inglés, Joint Research Centre) de la Unión

Europea y el CEDS (del inglés, Community Emissions Data System) de Estados Unidos (Hoesly et al., 2018).

El inventario de emisiones del CAMS, proporciona datos de las emisiones de fuentes antropogénicas, biogénicas, y de aviación para el CO; y antropogénicas, biogénicas y de termitas para el CH₄. En el caso de las emisiones antropogénicas, éstas se dividen en doce sectores de actividad, recogidos en la [Tabla 2.2](#).

Las emisiones de este inventario se almacenan en ficheros “.nc”, como valores medios mensuales con una resolución horizontal de 0.1° × 0.1°, disponibles desde 2000 hasta 2019 (biogénicas) y 2020 (antropogénicas y aviación) (hasta la fecha de redacción de la presente memoria).

Tabla 2.2. Sectores de actividad antropogénica disponibles en el inventario de emisiones globales del CAMS para CO y CH₄ (Granier et al., 2019).

Sector de actividad	CO	CH ₄
Ganadería (residuos)	✗	✓
Suelos agrícolas	✗	✓
Quema de residuos agrícolas	✓	✓
Producción de energía	✓	✓
Emisiones fugitivas	✓	✓
Industria	✓	✓
Residencial, comercial y otras combustiones	✓	✓
Transporte en barco	✓	✓
Solventes	✗	✗
Residuos sólidos y líquidos	✗	✓
Transporte por carretera	✓	✓
Transporte fuera de carretera	✓	✓

Las emisiones antropogénicas y biogénicas de CO y de CH₄, y las de aviación de CO, del inventario de emisiones globales del CAMS (Granier et al., 2019), se descargaron para el periodo de 2002 a 2020 (CAMS, 2020)

El tratamiento de los datos de emisiones se llevó a cabo con programas diseñados en el grupo de investigación, en lenguaje “Matlab”. Analizándose la distribución espacial de las emisiones de CO y CH₄ (Capítulos 3.1.2 y 3.2.1) y las tendencias de CO (Capítulo 3.1.2).

El análisis de la distribución espacial se realizó con un programa en el que, a partir de los datos mensuales, se obtuvo la media del 2002 a 2020 para las emisiones antropogénicas, y de 2002 a 2019 para las biogénicas. Posteriormente, las emisiones promediadas se representaron en un mapa para el sur de la península Ibérica.

A partir de la distribución espacial de las emisiones de CO, se pudo identificar una potencial región de influencia, la cual abarcaría desde 36.0° a 38.0° N y desde 5.5° a 7.8° O. Se calcularon las series temporales medias de esta región, de las emisiones

antropogénicas (incluyendo sus sectores individuales), biogénicas y de aviación, utilizando para ello un programa específico. La serie temporal de las emisiones totales se obtuvo como la suma de las emisiones de cada sector. Posteriormente, se calcularon las tendencias de todas las series temporales obtenidas para el periodo de 2002 a 2020. Adicionalmente, se calcularon las tendencias de las emisiones extraídas para la región de Mace Head (52 – 54° N, 7.5 – 11.2° O), con el objetivo de compararlas con las de nuestra región de estudio.

2.5.2. Modelo meteorológico global ECMWF. Colección de reanálisis ERA5.

Con el propósito de conocer la dinámica atmosférica en escenarios meteorológicos específicos, se utilizaron los campos de viento de la colección de reanálisis ERA5 del modelo meteorológico global del ECMWF (Hersbach et al., 2020).

El ERA5 está basado en el ciclo 41 (Cy41r2) del IFS (del inglés, Integrated Forecasting System), del modelo meteorológico del ECMWF (Hersbach et al., 2020). En este ciclo se utiliza un sistema de asimilación de datos 4-D, junto a modelos de suelo y oleaje (ECMWF, 2016 a-b), como parámetros de superficie. Esta colección de reanálisis contiene datos horarios, con una resolución horizontal de ~31 km (0.28125°), y vertical de 37 niveles de presión, siendo el nivel de 1 hPa el más alto.

Para los estudios realizados durante el desarrollo de la Tesis, se utilizaron las componentes u y v del viento a 10 m sobre el suelo (C3S, 2024). Una vez descargados del C3S en formato NetCDF, se aplicó un programa de Matlab (generado en el grupo), y se calcularon la velocidad y dirección del viento a partir de sus componentes. Los campos de viento horarios se representaron en mapas, cubriendo el sur de la península Ibérica (Capítulo 3.2.3), para los periodos identificados siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2.3.

2.5.3. Modelo de transporte químico global CAMS.

Las observaciones experimentales de CO utilizadas proporcionan información en un punto y a una altura; no conociéndose ni su comportamiento vertical, ni su distribución horizontal. Debido a ello, se utilizaron los productos del modelo de transporte químico global CAMS-NRT (del inglés, Copernicus Atmosphere Monitoring Service-Near Real Time).

Al hacer uso del sistema de asimilación de variables 4-D, C-IFS (del inglés, Composition – Integrated Forecasting System) (Ramonet et al., 2021), este modelo es capaz de generar datos de análisis y predicciones de concentraciones de gases traza y aerosoles, al asimilar observaciones de los instrumentos embarcados en satélite e inventarios de emisiones listados en Huijnen et al. (2016) y Ramonet et al. (2021). Los diferentes productos de salida del modelo CAMS-NRT, son generados en formato “.nc”, disponibles en los repositorios del CAMS (2016).

Con estos productos pudo analizarse la distribución horizontal del CO y su perfil vertical en escenarios específicos ([Capítulo 3.1.3](#)). Adicionalmente, al no disponer de observaciones del radical OH (principal sumidero del CO), debido a la gran dificultad en su monitorización, por su tiempo de residencia de ~ 1 s ([Voulgarakis et al., 2013](#)), se utilizó un producto de reanálisis de este modelo para estudiar su evolución temporal ([Capítulo 3.1.1](#)).

Datos de CO.

El producto utilizado para el estudio de la distribución espacio-temporal del CO tiene una resolución temporal de 3 horas, horizontal de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$, y vertical con 137 niveles de modelo. El nivel 137 corresponde a la superficie (1013.250 hPa) y 1 el límite superior de la atmósfera (0.01 hPa) ([ECMWF, 2023](#)). Los datos del modelo CAMS-NRT son validados y publicados en informes trimestrales ([Huijnen et al., 2016](#); [Ramonet et al., 2021](#); [Schulz et al., 2019](#); [Wagner et al., 2020](#)).

La distribución horizontal del CO se analizó, para tres escenarios meteorológicos identificados con los datos de viento registrado en superficie, siguiendo la metodología descrita en el [Capítulo 2.3](#). Se generaron mapas con un programa escrito en lenguaje “Matlab”, con el que se representaron simultáneamente los datos de CO del CAMS-NRT y los campos de viento del ERA5 ([Capítulo 3.1.3](#)).

Con el uso de otro programa, también de “Matlab”, y para los tres escenarios mencionados, se representó la evolución vertical del CO. Se extrajeron los perfiles verticales del CO cada 3 horas para los primeros 5 km de altura, correspondientes a los niveles del modelo entre 137 (1013.250 hPa, 10 m) y 96 (507.502 hPa, 5469 m). Posteriormente, los datos extraídos se ordenaron según el nivel de modelo y la hora, en una matriz, para cada escenario. Finalmente, las matrices generadas se representaron con el software “Origin”.

Datos de OH.

El análisis de la evolución mensual del radical OH, se realizó con la versión EAC4 (del inglés, ECMWF Atmospheric Composition reanalysis 4) del producto de reanálisis del CAMS-NRT. Al utilizar el sistema de asimilación IFS, el EAC4 genera los mismos productos que el CAMS-NRT ([Inness et al., 2019](#)). Los datos del EAC4 son validados periódicamente por el CAMS y sus informes anuales pueden encontrarse en [CAMS \(2023\)](#). El producto de reanálisis utilizado proporciona la concentración del radical OH, cada 3 horas, con una resolución espacial de $0.75^\circ \times 0.75^\circ$, para el nivel de 1000 hPa. Los datos se descargaron para el período 2019 – 2021, como ficheros en formato “.nc” de [CAMS \(2022\)](#). Utilizando estos datos se extrajo, con un programa de “Matlab”, la serie temporal del radical OH promediada para la misma región analizada con las emisiones. A partir de ella, se calcularon las medias mensuales para el periodo de 2019 a 2021.

2.5.4. Modelo de trayectorias HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Trajectory).

Para conocer el comportamiento del CH₄ bajo la influencia de los escenarios meteorológicos típicos, se analizaron dos situaciones gobernadas por la escala sinóptica, con influencia marina y continental ([Capítulo 3.2](#)). En estos casos, para investigar el recorrido realizado por las masas de aire hasta alcanzar El Arenosillo, se utilizó un modelo de trayectorias. Concretamente, el modelo HYSPLIT, el cual, entre otras opciones, permite conocer el recorrido previo de la masa de aire, retrotrayectoria.

Este modelo se desarrolló por el ARL (del inglés, Air Resources Laboratory) de la NOAA, con capacidad no sólo para el cálculo de trayectorias de las parcelas de aire, sino también para la dispersión, deposición y transformaciones químicas ([Stein et al., 2015](#)). El uso de este modelo para conocer el origen de masas de aire está muy extendido ([Gutiérrez-Álvarez et al., 2019](#); [Otmani et al., 2020](#); [Dimitriou et al., 2021](#); [dos Santos y Hoinaski, 2021](#)). Una descripción detallada sobre este modelo puede encontrarse en [Draxler y Hess \(1997\)](#) y su versión revisada más reciente está disponible en [NOAA \(2023\)](#).

La NOAA proporciona diferentes ficheros con los campos meteorológicos que necesita HYSPLIT, procedentes de diferentes modelos, lo más usual es el uso de los archivos GDAS (del inglés, Global Data Assimilation System) del modelo GFS (del inglés, Global Forecast System) de la NOAA. En nuestro caso, en el grupo de investigación se extrajeron los campos meteorológicos necesarios para HYSPLIT de la colección ERA5, en formato GRIB (del inglés, General Regularly-distributed Information in Binary form) y se adaptaron al formato ARL, compatible con HYSPLIT. Los campos del ERA5 usados tienen una resolución espacial de 0.5° × 0.5°, con 14 niveles de presión (desde 1000 hPa hasta 100 hPa), y una resolución temporal de 6 horas.

Las retrotrayectorias empleadas para evaluar el recorrido de las masas de aire ([Capítulo 3.2.3](#)), se calcularon cada tres horas, con un recorrido previo de 120 h y punto de llegada a 100 m (sobre el nivel del suelo) en la vertical de El Arenosillo. Finalmente, las retrotrayectorias obtenidas se representaron sobre un mapa con un programa de “Matlab”.

2.6. Análisis de usos del suelo y potenciales fuentes emisoras: CLC (CORINE Land Cover).

Con el propósito de mejorar la comprensión sobre el impacto de las potenciales fuentes de emisión locales y regionales del CH₄, se analizó el uso y cobertura de suelo con la base de datos actualizada CORINE (del inglés, COoRdination of Information on the Environment) ([Capítulo 3.3.1](#)).

El programa CORINE se inició en 1985 por la Unión Europea, con el objetivo de generar una base de datos con información ambiental de sus países asociados ([Aune-Lundberg](#)

y Strand, 2021; Martínez-Fernández et al., 2019). Actualmente, es una parte integral de la componente paneuropea del CLMS (del inglés, Copernicus Land Monitoring Service). La base de datos de CLC (del inglés, CORINE Land Cover), se produce a nivel nacional, utilizando diferentes metodologías, siempre que respeten las directrices generales establecidas por la EEA (del inglés, European Environment Agency) (Martínez-Fernández et al., 2019).

Desde la producción de su primer inventario (CLC-1990) los parámetros básicos de la base de datos de CORINE, así como, la nomenclatura de clases definidas originalmente por Heymann et al. (1994), no se han modificado para facilitar la comparación entre inventarios consecutivos (Büttner et al., 2021).

En la producción de cada inventario, se utilizan imágenes ortocorregidas, capturadas por instrumentos a bordo de satélites, con resoluciones de 10 – 30 m, en las bandas del espectro visible (específicamente de las longitudes de onda asociadas al rojo), infrarrojo cercano y de onda corta, como las proporcionadas por los instrumentos a bordo del Sentinel-2 y el Landsat-8, en el inventario más reciente de CLC (Büttner et al., 2021). Además de estas observaciones, también se emplean datos generados in-situ como ortofotos y mapas topográficos actualizados.

Tabla 2.3. Clases de CLC y códigos asociados a las clases de uso de suelo utilizadas.

Clases originales de CLC	Código	Clase de uso de suelo
111, 112, 133, 141, 142	1	Tejido urbano
121	2	Industria
122	3	Carreteras y vías ferroviarias
123, 124	4	Puertos y aeropuertos
131, 132	5	Minas y vertederos
211, 212, 221, 222, 223, 231, 241, 242, 243, 244	6	Actividad agrícola
213	7	Arrozales
311, 312, 313, 321, 323, 324, 331, 332, 333, 334	8	Áreas naturales y seminaturales
322	9	Paramos y brezales
411, 421, 422, 423, 521, 522	10	Marismas costeras y de interior
511, 512	11	Cursos y masas de agua

En el análisis de uso de suelo de esta Tesis Doctoral, se utilizó el inventario CLC-2018, descargado del repositorio del CLMS (2024). Este análisis se llevó a cabo para un área de 152711.21 km², cubriendo el sudoeste de la península Ibérica (la misma que se utilizó para analizar la tendencia de CH₄ con el GOSAT). Los datos de este inventario se procesaron dentro del grupo de investigación con el software “ArcGis 10 (Esri©) Geographic Information Systems (GIS)”, con el que se generó un mapa de uso de suelo

(Capítulo 3.3.1). El mapa generado se compuso por un total de 67037 polígonos, de 2.28 km² de superficie promedio. A cada polígono se le asignó un valor de uso de suelo, de acuerdo con las clases originales de la base de datos CLC. Posteriormente, a fin de sintetizar el mapa de uso de suelo, las 48 clases originales se agruparon en otras 11 nuevas clases (Tabla 2.3), basadas en las fuentes emisoras descritas en Saunois et al. (2020).

2.7 Cálculo de tendencias.

Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, se calcularon las tendencias de diferentes parámetros, como la evolución temporal del CO observado por el AIRS (Capítulo 3.1), y las emisiones antropogénicas, biogénicas, de aviación y totales de CO del inventario de emisiones del CAMS (Capítulo 3.1). Al igual que, las tendencias del CH₄ observado por instrumentación de superficie (Capítulo 3.2), el GOSAT y el TROPOMI (Capítulo 3.3).

Para obtener la magnitud de la tendencia lineal, así como, su grado de incertidumbre, se aplicó el estimador estadístico de Theil-Sen (Sen, 1968), para un intervalo de confianza del 95 %. Se trata de un método no paramétrico, universalmente aplicable e insensible a los valores atípicos; en el que las tendencias son calculadas como la mediana de las pendientes de todos los posibles pares de puntos distintos.

Asimismo, la significancia estadística de las tendencias calculadas se evaluó con el p -valor, obtenido con una prueba de Mann-Kendall (Mann, 1945). Ambos métodos estadísticos se aplicaron a través de un programa escrito en lenguaje de programación “Python”.

Capítulo 3.1. Variaciones espacio-temporales y tendencia del monóxido de carbono.

Este capítulo se dedicará al análisis del monóxido de carbono (CO), mostrando sus niveles, variaciones temporales y la tendencia tanto de sus concentraciones, como de sus emisiones en las últimas décadas. Además, se estudiarán sus patrones de comportamiento en función de los escenarios meteorológicos y se presentará un evento extremo asociado a un incendio forestal. Los resultados obtenidos y presentados en el presente capítulo se publicaron en [Padilla et al. \(2023\)](#) ([Anexo IV, artículo 1](#)).

3.1.1. Niveles y variaciones temporales del monóxido de carbono (CO).

A partir de las observaciones horarias registradas en El Arenosillo, entre septiembre de 2019 y septiembre de 2022, se obtuvo un valor medio de 114 ± 21 nmol mol⁻¹. Con estas mismas observaciones también se calcularon las medias diarias y estacionales. Estas últimas oscilaron entre los 127 ± 21 nmol mol⁻¹ del invierno y los 97 ± 14 nmol mol⁻¹ en verano.

Los resultados fueron similares a los registrados en otros observatorios, como el de Izaña (en las islas Canarias) con una media de 95 ± 2 nmol mol⁻¹, usando los datos horarios entre las 20:00 y las 08:00 UTC (2008 – 2011) ([Gómez-Peláez et al., 2013](#)). Sin embargo, la media de El Arenosillo fue inferior a la de regiones urbanas e industriales; como el área metropolitana de Madrid donde para el periodo de 2011 a 2014, se obtuvo un valor de 210 ± 10 nmol mol⁻¹ ([Salvador et al., 2020](#)), a partir de las observaciones diarias. O el área metropolitana de Lisboa con medias de 350 ± 170 nmol mol⁻¹, entre 2005 y 2015, usando datos horarios ([Franco et al., 2020](#)). Fuera de la península Ibérica, las medias de las observaciones horarias entre 2005 y 2013, en las estaciones urbanas de Guro y Nowon (en Seúl), superaron los 500 nmol mol⁻¹ ([Ahmed et al., 2015](#)). Mientras que, en el área metropolitana de Ahemdabad (en la India) se obtuvo una media para el periodo de 2014 a 2019, de 393 ± 62 nmol mol⁻¹, utilizando los datos diarios ([Chandra et al., 2024](#)).

A partir de los registros horarios, se calcularon los máximos y mínimos mensuales. A excepción de los picos asociados a eventos extremos, el máximo horario osciló entre los 267 nmol mol⁻¹ del 14 de enero de 2021 a las 9:00 UTC; y los 178 nmol mol⁻¹ del 13 de agosto de 2022 a la 1:00 UTC. El máximo absoluto de la serie se registró el 30 de agosto de 2020, con 458 nmol mol⁻¹ a las 5:00 UTC, asociado al impacto de la pluma de un incendio forestal. Sin embargo, con la llegada de plumas de incendios pudieron medirse concentraciones aún mayores, como la observada durante el incendio forestal de junio de 2017 ([Adame et al., 2018](#)). Los dos siguientes máximos, en orden decreciente, fueron de 318 y 188 nmol mol⁻¹, el 10 de junio de 2022 a las 8:00 UTC y el 3 de agosto de 2022 a las 6:00 UTC, respectivamente. Ambos pudieran estar relacionados con otros incendios

forestales, lo cual deberá ser objeto de estudio en el futuro. Por otro lado, los mínimos horarios, oscilaron entre los 64 nmol mol^{-1} , medidos el 25 de junio de 2022 a las 15:00 UTC y los 79 nmol mol^{-1} registrados el 16 de mayo de 2022 a las 18:00 UTC.

Con objeto de analizar la evolución mensual del CO en esta región, se calcularon sus medias mensuales a partir de las medias diarias (Fig. 3.1). Como era esperable, se obtuvieron máximos en los meses fríos, con $135 \pm 20 \text{ nmol mol}^{-1}$ y $120 \pm 15 \text{ nmol mol}^{-1}$, en enero y diciembre, respectivamente; comportamiento y valores similares a los registrados en otras estaciones europeas (Holloway et al., 2000). En estos meses fríos, la mayor estabilidad vertical y la menor actividad fotoquímica, es decir, menor cantidad de CO eliminado mediante su oxidación con el radical OH, entre otros factores; guiaron a una mayor acumulación y a una menor destrucción de CO.

Para corroborar el papel del radical OH en la dinámica del CO, se analizó su evolución mensual para el periodo de 2019 a 2021 (Fig. 3.1). Al no disponer de observaciones experimentales de OH, se utilizaron los datos de reanálisis generados cada tres horas por el modelo de transporte químico del CAMS (del inglés, Copernicus Atmosphere Monitoring Service); concretamente su colección EAC4. La serie temporal para la región de El Arenosillo se extrajo siguiendo la metodología descrita en la Capítulo 2.5.3. Los niveles mínimos se observaron en diciembre y enero de $(1.55 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$ y $(1.55 \pm 0.55) \cdot 10^{-5} \text{ nmol mol}^{-1}$, respectivamente.

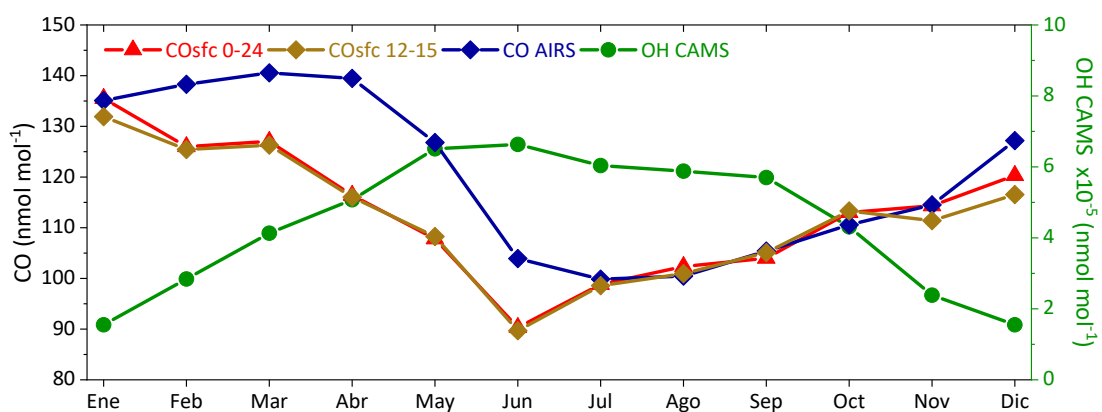


Fig. 3.1. Evolución mensual del monóxido de carbono (CO) superficial a partir de las observaciones horarias entre las 00:00 y las 24:00 UTC (COsfc 0-24) y entre las 12:00 y las 15:00 UTC (COsfc 12-15). Variación del CO medido por el instrumento AIRS (2019 – 2022) en el nivel de 1000 hPa (CO AIRS). Evolución de la concentración superficial de OH generado por el modelo de transporte químico CAMS (2019 – 2021) y extraído de la colección de reanálisis EAC4 (OH CAMS).

A partir de enero, la temperatura, la radiación solar y la altura de la capa de mezcla aumentan, mientras que, la inversión térmica nocturna disminuye. El aumento de la temperatura favoreció al incremento de la cantidad de vapor de agua en la atmósfera,

y, en consecuencia, fomentó la formación del radical OH, hasta obtener en junio un máximo de $(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-5} \text{ nmol mol}^{-1}$. Por tanto, durante los meses más cálidos, se incrementó el mecanismo de oxidación del CO, junto a otros procesos, como la mayor dispersión vertical, debido al incremento en la altura de la capa de mezcla. Estos factores provocaron el descenso de los niveles de CO hasta alcanzar el mínimo anual en junio de $90 \pm 11 \text{ nmol mol}^{-1}$; a partir de agosto, los niveles de CO se incrementaron hasta alcanzar su máximo.

A fin de conocer el ciclo diario del CO, se calculó la evolución 0-24 h estacional, a partir de los valores horarios (Fig. 3.2). Se identificaron tres comportamientos distintos para el CO nocturno. El invierno se caracterizó por un descenso continuo hasta las 6:00 UTC, con un mínimo de $127 \pm 23 \text{ nmol mol}^{-1}$. El único sumidero no antropogénico que pudiera afectar al CO durante la noche sería su oxidación por medio de los microorganismos presentes en el suelo (Moxley and Cape, 1997; Grant et al., 2010). La inversión térmica nocturna pudiera estar favoreciendo los mecanismos de eliminación del CO, ya que este se acumularía en una capa límite nocturna de escasos metros y próxima al suelo. En otoño y primavera, el CO nocturno se mantuvo en niveles entre 111 y 118 nmol mol^{-1} , probablemente debido al balance entre la absorción por el suelo y el transporte de las emisiones desde fuentes adyacentes. A diferencia de lo observado en el invierno, durante el verano se produjo un incremento nocturno, posiblemente asociado a la llegada de masas de aire desde el interior, así como, del régimen nocturno de la brisa, que pudiera transportar el CO desde zonas industriales y urbanas adyacentes. Los valores medios nocturnos durante el verano estuvieron afectados por la llegada de la pluma de un incendio forestal, ocurrido el verano de 2020. El análisis detallado de este evento se mostrará en la [Capítulo 3.1.3](#). En la [Fig. 3.2c](#) se muestra la evolución diaria del CO excluyendo los datos asociados a este evento.

Al amanecer, se produce la ruptura de la capa de inversión térmica nocturna y el inicio del desarrollo de la capa de mezcla, registrándose un pico relativo de CO de $130 \pm 23 \text{ nmol mol}^{-1}$, a las 9:00 UTC en invierno. Sin embargo, se observaron picos a las 7:00 y las 12:00 UTC, de $\sim 120 \text{ nmol mol}^{-1}$ en primavera y de $\sim 113 \text{ nmol mol}^{-1}$ en otoño. Mientras que, en verano se observó un pico de $100 \pm 14 \text{ nmol mol}^{-1}$ a las 10:00 UTC.

El incremento observado durante la madrugada (7:00 – 9:00 UTC) pudiera estar asociado con el transporte vertical del CO almacenado en capas superiores durante la noche. La influencia de las emisiones locales asociadas al tráfico pudiera descartarse, debido a que el observatorio se ubica en un espacio natural, donde apenas hay tráfico en sus alrededores. Por otra parte, el pico observado al mediodía, en primavera, verano y otoño, pudiera atribuirse al transporte horizontal de CO. En estos meses templados y cálidos, los procesos de mesoescala se desarrollan con una frecuencia superior al 30 % (Adame et al., 2010). Los picos entre las 10:00 y las 12:00 UTC antes mencionados,

podrían atribuirse al CO almacenado y envejecido en el golfo de Cádiz durante la noche, que sería transportado hacia el interior tras el comienzo de la brisa marina (~12:00 UTC).

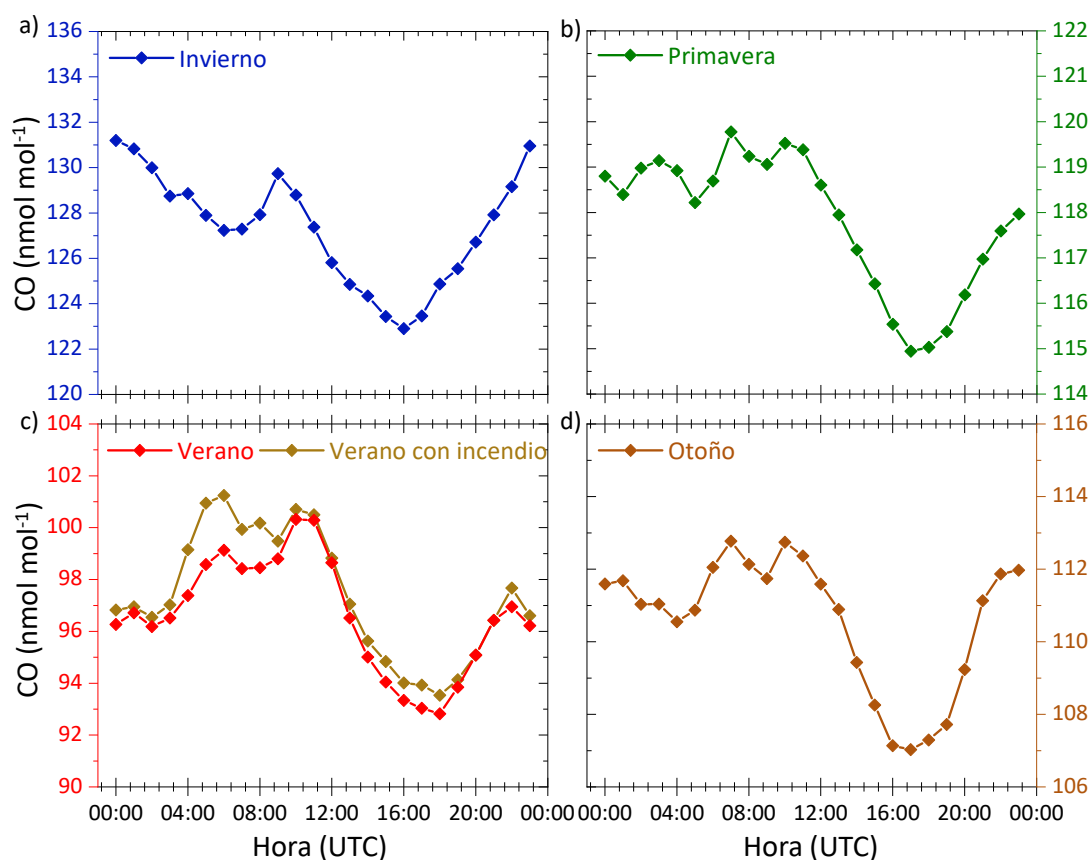


Fig. 3.2. Evolución diaria estacional del monóxido de carbono (CO) (a-d). En el caso del verano, se muestra con y sin la influencia del incendio forestal del 30 de agosto de 2020.

Durante el día, la actividad fotoquímica, caracterizada por la oxidación del CO con el radical OH, provocó que los niveles de CO descendiesen hasta alcanzar el mínimo observado en las horas centrales (17:00 – 18:00 UTC), que osciló entre los 93 ± 12 nmol mol⁻¹ obtenidos en verano y los 123 ± 17 nmol mol⁻¹ en invierno. Además, la reacción entre el CO y el radical OH, puede dar lugar a la formación de otras especies químicas como el O₃ (Capítulo 1.2).

3.1.2. Distribución espacial de las emisiones de monóxido de carbono. Tendencia de las emisiones y de las observaciones.

La dinámica del CO está condicionada por los procesos de emisión, transporte y eliminación. Para mejorar nuestro conocimiento del CO en la región, se analizó la distribución espacial de sus emisiones a partir del inventario del CAMS para el periodo de 2002 a 2020. Para contextualizar las emisiones del sudoeste de la península Ibérica,

se estudió su distribución en toda Europa, focalizando posteriormente en nuestra región de estudio (Fig. 3.3).

En la Fig. 3.3a se puede observar cómo los focos de emisión de CO más destacados en Europa se encuentran en las principales áreas industriales del continente, como el oeste de Alemania (Múnich, Stuttgart y Frankfurt), el norte de Italia (Milán, Torino y Génova) o el sur de Polonia (Breslavia, Opole y Cracovia). También sobresalen áreas metropolitanas como, Berlín, Roma o París. Al sudoeste de Europa, en la península Ibérica, destacan las áreas metropolitanas de Madrid, Barcelona y Lisboa, así como el área industrial del norte de Portugal (Oporto, Braga y Aveiro).

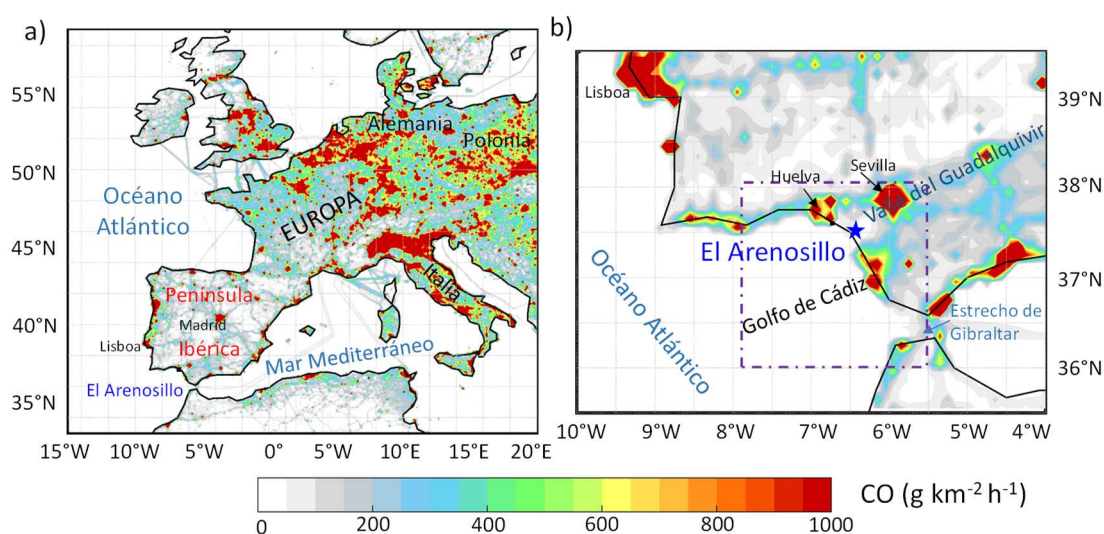


Fig. 3.3. Distribución espacial de las emisiones antropogénicas de CO (en $g\ km^{-2}\ h^{-1}$) en Europa (a) y en el sudoeste de la península Ibérica (b), extraídas del inventario de emisiones del CAMS, con una resolución espacial de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$, media en el periodo de 2002 a 2020. La ubicación de El Arenosillo se indica con una estrella.

A fin de identificar las fuentes de emisión próximas a El Arenosillo, se investigó su distribución en el sudoeste de la península Ibérica. Las principales fuentes regionales se ubican en el área metropolitana de Sevilla, el área urbana-industrial de Huelva y el área urbana de la bahía de Cádiz, todas a menos de 75 km de distancia de El Arenosillo. A mayor distancia se encuentran las áreas urbanas e industriales próximas al estrecho de Gibraltar, la bahía de Algeciras y la región del Algarve, así como, el área industrial de Sines y Lisboa, estas tres últimas en Portugal.

Considerando la distribución de las emisiones más cercanas, se pudiera definir como región de influencia, aquella comprendida entre los 36° y los 38° N de latitud y los 5.5° y 7.8° O de longitud. Utilizando la metodología descrita en la [Capítulo 2.5.1](#), se extrajeron del inventario del CAMS, las series mensuales de las emisiones (antropogénicas, biogénicas y de aviación), promediadas para la región definida. Con

estos valores medios de emisión, se pudo investigar la contribución en porcentaje de cada tipo de fuente, así como su evolución temporal desde 2002 a 2020 (Fig. 3.4).

Se pudo obtener que las emisiones antropogénicas representaron el 84.14 % y las biogénicas el 15.84 %, mientras que, el 0.02 % estuvieron asociadas a la aviación. En cuanto a las antropogénicas, el sector más destacado fue el residencial, que representó al 46.75 %. Este sector engloba emisiones asociadas al uso de combustibles fósiles en residencias, edificios comerciales, y otras fuentes de combustión, entre las que se incluyen actividades relacionadas con la agricultura, la silvicultura y la acuicultura. La segunda fuente antropogénica en importancia fue el transporte por carretera (33.19 %), seguido de la actividad industrial (8.03 %), la generación de energía (4.77 %) y el tráfico marítimo (2.47 %).

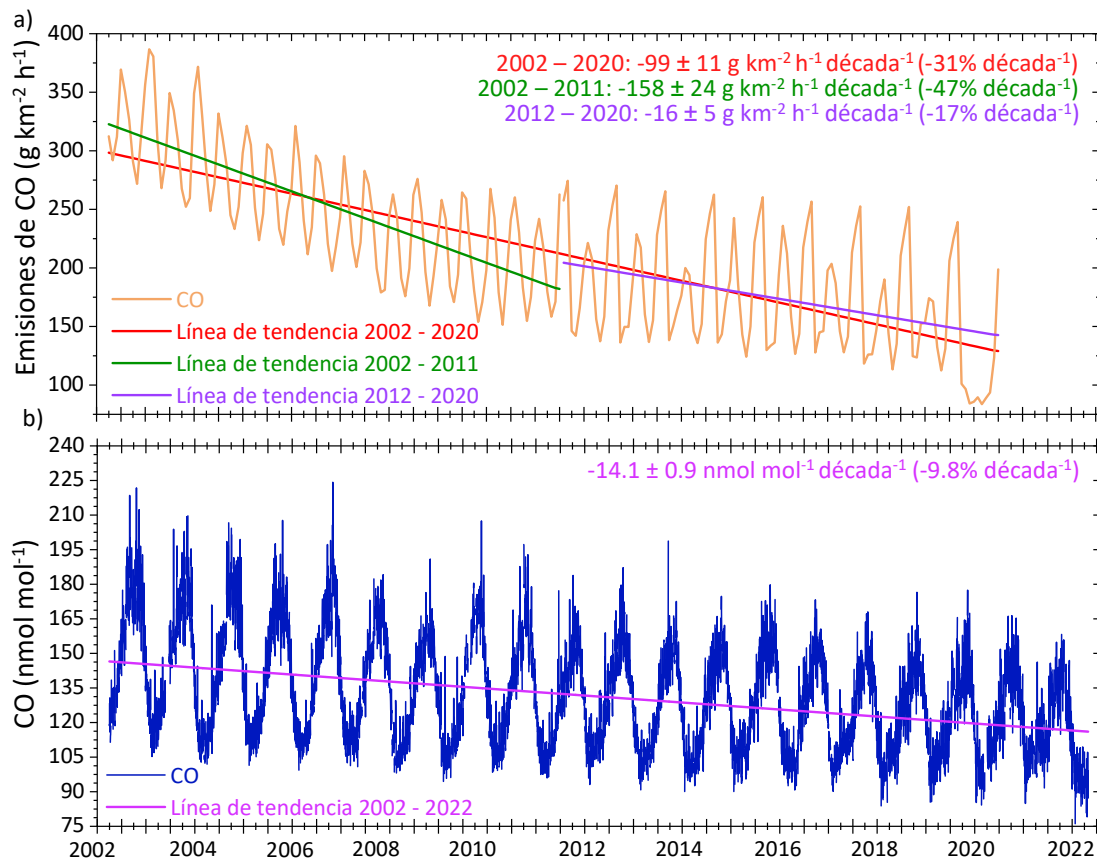


Fig. 3.4. Evolución mensual de las emisiones de CO en el sudoeste de la península Ibérica extraídas del inventario del CAMS y líneas de tendencia en los periodos 2002 a 2020, 2002 a 2011 y 2012 a 2020 (a); variación diaria del CO medido por el instrumento AIRS, en el nivel de 1000 hPa y su línea de tendencia en el periodo de 2002 a 2022 (b).

Con el objetivo de conocer los potenciales cambios que pudieran estar produciéndose en las emisiones durante las últimas dos décadas, se calculó la tendencia de las emisiones totales. Se obtuvo una tendencia decreciente de $-99 \pm 11 \text{ g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{década}^{-1}$

(-31 % década⁻¹) ($p < 0.001$). Atendiendo al tipo de fuente, se obtuvieron tendencias crecientes para las emisiones biogénicas y de la aviación (Fig. A2.1 del Anexo II), con pendientes de $0.5 \pm 3.7 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ (2.3 % década⁻¹) ($p = 0.718$) y $(1.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-3} \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ (7 % década⁻¹) ($p = 0.023$), respectivamente. La tendencia calculada para las emisiones antropogénicas fue decreciente, con una pendiente de $-93.1 \pm 11.1 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ (-35 % década⁻¹) ($p < 0.001$). Dado que este tipo de emisiones representan, como se ha mencionado anteriormente, la principal contribución a las emisiones totales, la tendencia de estas últimas pudiera estar principalmente modulada por el descenso en las emisiones antropogénicas, a pesar del incremento de las biogénicas y de la aviación.

De la evolución temporal de las emisiones, se puede observar que su disminución no fue constante durante las dos últimas décadas (2002 – 2020). Con el objetivo de analizar en detalle, estos cambios, se calcularon las tendencias en la primera y segunda década. En la primera, la cual cubre desde 2002 hasta 2011, la tendencia fue de $-158 \pm 24 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ (-47 % década⁻¹) ($p < 0.001$). Mientras que, en la segunda, desde el 2012 hasta el 2020, fue de $-16 \pm 5 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ (-17 % década⁻¹) ($p < 0.001$).

La disminución de las emisiones pudiera verse reflejada en los niveles de CO del golfo de Cádiz. Las observaciones de superficie se iniciaron en septiembre de 2019 y se extendieron hasta septiembre de 2022, por tanto, usando esta serie no es posible identificar cual ha sido la influencia del descenso de las emisiones en las concentraciones.

Sin embargo, pudieron emplearse las observaciones satelitales proporcionadas por el instrumento AIRS con medidas desde 2002. Se utilizó una serie temporal con los valores diarios registrados en el nivel de 1000 hPa, promediados para un área similar a la utilizada para las emisiones. Esta serie temporal se extrajo directamente de la plataforma Giovanni (NASA, 2013). Previo al cálculo de las tendencias, se planteó un ejercicio comparativo, usando los valores mensuales, con el objeto de conocer si las observaciones del AIRS eran capaces de reproducir las medidas de superficie.

Se debe tener en consideración que de las observaciones del instrumento AIRS se puede extraer únicamente una medida al día, cuando el satélite Aqua pasa por la vertical de El Arenosillo, entre las 12:00 y las 15:00 UTC. Por ello, las medias mensuales de superficie con las que se compararon, se calcularon únicamente con los datos registrados en este intervalo horario. Aplicando una correlación lineal al conjunto de medidas, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.776 (Fig. 3.5).

La evolución mensual del AIRS para el periodo de 2019 a 2022, mostró un patrón similar al registrado en superficie (Fig. 3.1), con máximos durante los meses fríos (enero, febrero, marzo y diciembre) y mínimos durante los meses cálidos (junio – septiembre).

Como era esperable, se encontraron diferencias, puesto que se usaron dos técnicas de medida distintas.

La primera de esas diferencias fue el desplazamiento del máximo, en enero según las observaciones de superficie y en marzo según el AIRS; mientras que, el mínimo de junio con los datos de superficie se obtuvo un mes más tarde con el AIRS. Los niveles registrados por el AIRS fueron superiores a los de superficie. Esta sobreestimación osciló entre los 23.1 nmol mol⁻¹ en mayo y los 0.2 nmol mol⁻¹ en noviembre, y presentó un valor medio de 7.2 ± 8.8 nmol mol⁻¹.

Las diferencias observadas pudieran atribuirse, a que las observaciones del AIRS se extrajeron para el nivel de 1000 hPa, a partir de los datos de columna total, con un algoritmo de obtención que pudiera añadir incertidumbre (Tian et al., 2020; Thrastarson et al., 2021).

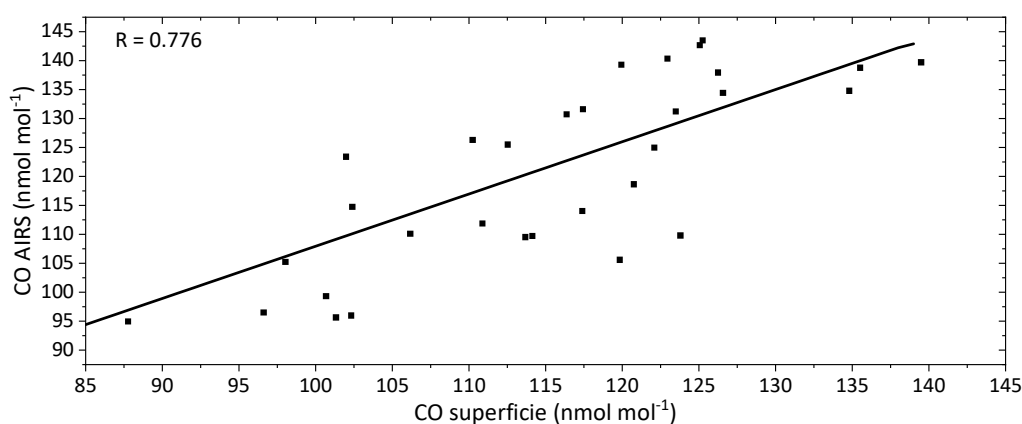


Fig. 3.5. Valores medios mensuales de CO medido por el instrumento AIRS en el nivel de 1000 hPa para el periodo de 2019 a 2022 frente a las medias mensuales registradas en superficie usando el intervalo horario de 12:00 a 15:00 UTC.

Puesto que se obtuvo un coeficiente de correlación de ~ 0.8 y el AIRS fue capaz de registrar la variación mensual, se consideró lo suficientemente robusto como para utilizar sus observaciones y explorar la tendencia durante las dos últimas décadas (2002 – 2022). La pendiente obtenida fue decreciente, de -14.1 ± 0.9 nmol mol⁻¹ década⁻¹ (-9.8 % década⁻¹) ($p < 0.001$) (Fig. 3.4b).

En el estudio realizado en Buchholz et al. (2021), a partir de las observaciones del MOPITT (del inglés, Measurement of Pollution in the Troposphere), se presentan las tendencias de CO, para el periodo comprendido entre julio de 2002 y julio de 2018, en regiones repartidas por todo el planeta. Para regiones industriales de Europa, la tendencia que se obtuvo fue de -8.9 ± 0.2 % década⁻¹; para regiones susceptibles a incendios, en el noroeste de EEUU fue de -8.5 ± 0.2 % década⁻¹; y para el hemisferio norte ($0^\circ - 60^\circ$ N) fue de -5.7 ± 0.1 % década⁻¹. Por consiguiente, a pesar de ser más pronunciado que el decrecimiento del CO promedio para el hemisferio norte, la

tendencia calculada en El Arenosillo fue similar a la de otras regiones analizadas en las últimas décadas.

A diferencia de los resultados obtenidos en las emisiones, no se observó ningún cambio entre la primera y segunda década en los niveles de CO. El descenso observado con AIRS fue 3.2 veces inferior en porcentaje, al de las emisiones; por tanto, la disminución de las emisiones no se está trasladando a las concentraciones, y otros factores deberían estar contrarrestándola.

Se desconoce si este resultado es únicamente atribuible a nuestra zona de estudio o pudiera ser extrapolable a otras regiones. Para ello, se realizó un análisis similar para el observatorio de Mace Head (53.3° N, 9.9° O) (Fig. A2.2 del Anexo II), seleccionado por ser una estación de la costa atlántica con características similares a El Arenosillo. Se extrajo la serie temporal del AIRS para una región de extensión similar a la utilizada para El Arenosillo, con el observatorio de Mace Head en su centro (52 – 54° N, 7.5 – 11.2° O), y se calculó su tendencia, con un valor de $-13.1 \pm 1.5 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ década}^{-1}$ ($-8.7 \% \text{ década}^{-1}$) ($p < 0.001$); siendo, por tanto, similar a El Arenosillo. En cuanto a las emisiones, a partir de su evolución mensual se obtuvo un decrecimiento de $-58 \pm 4 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ ($-36 \% \text{ década}^{-1}$) ($p < 0.001$), para la misma región.

Al igual que con las emisiones analizadas para nuestra región, también se observaron cambios entre la primera y segunda década, con tendencias de $-98 \pm 9 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ ($-51 \% \text{ década}^{-1}$) ($p < 0.001$) de 2002 a 2011, y de $-16 \pm 4 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ década}^{-1}$ ($-17 \% \text{ década}^{-1}$) de 2012 a 2020. Por tanto, las tendencias obtenidas para las emisiones y observaciones del AIRS, de la región de Mace Head, fueron similares a las calculadas para El Arenosillo. Este resultado podría evidenciar un comportamiento similar de las concentraciones y emisiones del CO en la costa atlántica de la Europa occidental, aunque para corroborarlo, sería necesario investigar otras ubicaciones.

3.1.3. Patrones de comportamiento del monóxido de carbono.

Gracias a los estudios previos realizados en los últimos años en nuestra región, se ha podido conocer que la dinámica atmosférica puede estar gobernada por flujos de aire de origen sinóptico, fundamentalmente marinos procedentes del océano Atlántico y continentales desde el interior del valle del Guadalquivir; así como, por el desarrollo de brisas costeras. Se conoce que los escenarios meteorológicos modulan los patrones de comportamiento de las especies químicas en fase gaseosa, gracias a los resultados obtenidos con el ozono, los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre, entre otros (Adame et al., 2010, 2020 a-b). En este apartado, se plantea, utilizando una estrategia similar, conocer cómo afectan al CO, los distintos escenarios meteorológicos típicos de esta región. Para ello, se seleccionó y analizó, la evolución horaria del CO y del viento, en dos periodos en los que la dinámica atmosférica estaba gobernada por la escala sinóptica y por la mesoescala. Además, se estudió el comportamiento del CO en lo que

podiera definirse como condiciones extremas, bajo el impacto de la pluma de un incendio forestal.

Para mejorar la interpretación de las observaciones de superficie, se utilizaron los campos de viento del ERA5, y las salidas del modelo de transporte químico del CAMS, estudiándose la distribución vertical y horizontal del CO en cada escenario.

Monóxido de carbono bajo escenarios gobernados por la escala sinóptica.

Se seleccionó el periodo del 19 al 26 de diciembre de 2019, gobernado por la escala sinóptica, con flujos de aire desde el sudoeste y el nordeste (Fig. 3.6), lo cual permitió investigar el comportamiento del CO bajo un escenario marino y continental.

Durante los primeros dos días, el viento sopló desde el océano Atlántico (sudoeste) (Fig. 3.6a) y el CO osciló entre los 80 y los 100 nmol mol⁻¹; valores que pudieran ser considerados como de fondo en la región de estudio. Los cambios en la configuración sinóptica llevaron a que el 23 de diciembre de 2019, el viento comenzara a soplar desde el interior (nordeste) y el CO se incrementara más de un 40 % respecto a los días previos (Fig. 3.6b). Este incremento pudiera estar asociado al transporte del CO emitido en el bajo-medio valle del Guadalquivir, donde se encuentra, entre otras potenciales fuentes de emisión, el área metropolitana de Sevilla.

Las observaciones experimentales de CO permitieron conocer su comportamiento en superficie, pero se desconoce lo que ocurre en altura. Para explorar su comportamiento vertical, se utilizaron los datos del modelo de transporte químico CAMS-NRT. La evolución del perfil vertical del CO se muestra en la Fig. 3.6c. Bajo la influencia marina, los niveles de CO fueron inferiores a los 75 – 80 nmol mol⁻¹, desde la superficie hasta la media troposfera. Sin embargo, con la llegada de los flujos continentales, se observó un incremento del CO en una capa que alcanza los 250 – 300 m de altura, aunque las mayores concentraciones se registraron en las primeras decenas de metros (entre 80 y 100 m). Este aumento pudiera estar asociado al impacto de la pluma cargada con emisiones urbanas y/o industriales desde el interior del valle.

Utilizando los datos del CAMS-NRT y los campos de viento del ERA5, también se investigó la distribución horizontal del CO (Fig. 3.6 d-e). Los resultados obtenidos indicaron que, bajo la influencia marina, el CO de El Arenosillo sería representativo de una amplia región que comprende al sudoeste de la península Ibérica y el golfo de Cádiz, tal como reflejó su distribución horizontal el día 20 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC. Por el contrario, el mapa de concentraciones de CO para el 24 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC, corroboró que el incremento de CO observado bajo influencia continental tuvo su origen en el CO transportado desde el interior del valle del Guadalquivir. Sin descartar, la potencial contribución de la región costera del Mediterráneo, que no solo afectaría a la zona costera de El Arenosillo sino a una amplia área del golfo de Cádiz.

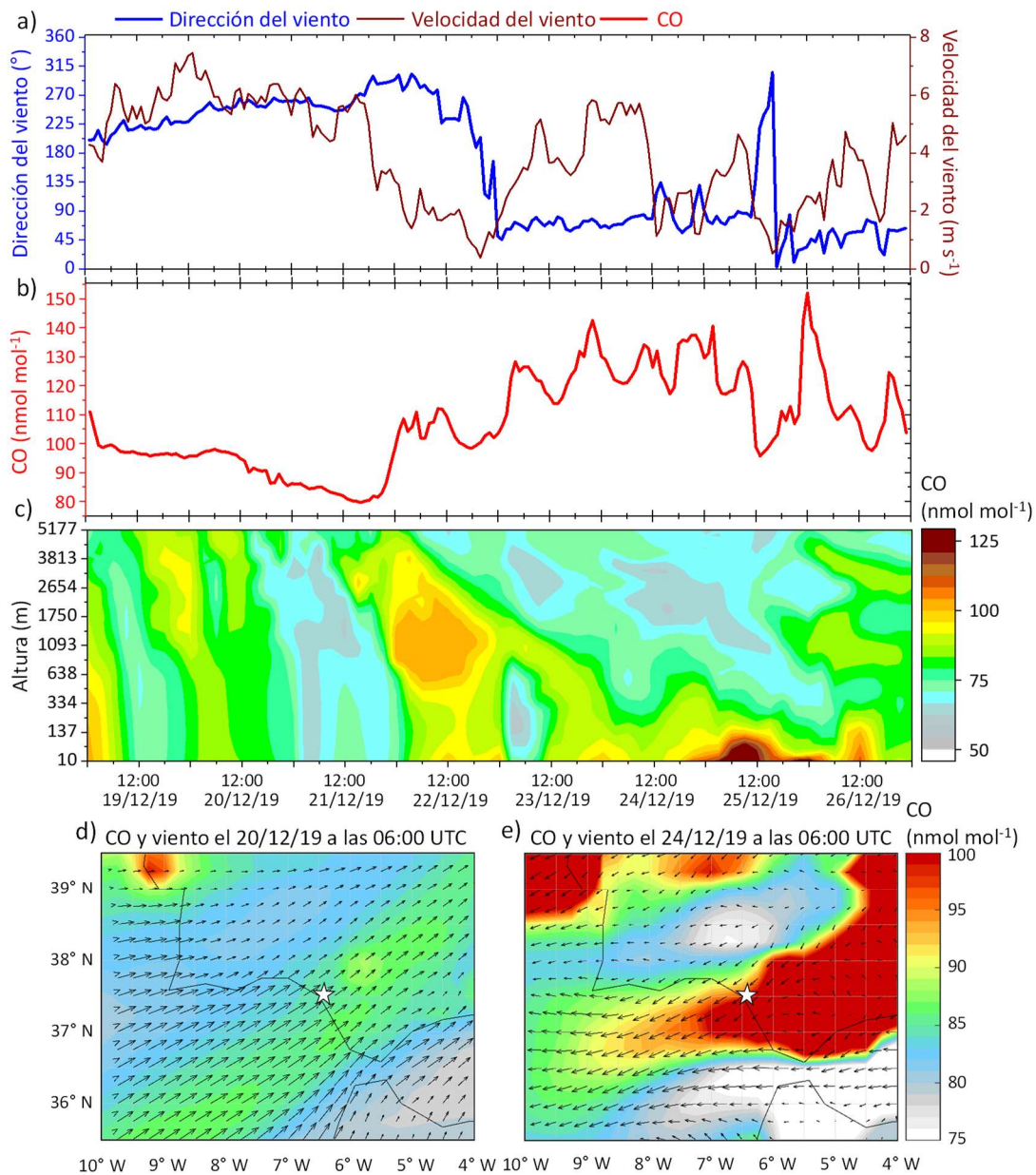


Fig. 3.6. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 19 y el 26 de diciembre de 2019; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 20 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC (d) y el 24 de diciembre de 2019 a las 6:00 UTC (e).

Monóxido de carbono bajo escenarios gobernados por la mesoescala.

Con el objeto de investigar el comportamiento del CO bajo la ocurrencia de brisas costeras, se seleccionó el periodo del 29 de julio al 6 de agosto de 2020, durante el que se desarrollaron brisas puras desde el 29 al 31 de julio y del 4 al 6 de agosto, y no puras entre el 1 y el 3 de agosto (Fig. 3.7a).

Durante la brisa pura desarrollada en los primeros días, el CO superó los 110 nmol mol⁻¹, con picos de hasta 160 nmol mol⁻¹, como el 1 de agosto de 2020 a las 5:00 UTC. El cambio en el patrón de brisa, de pura a no pura, produjo un descenso del ~20 % del CO, con valores de 85 – 90 nmol mol⁻¹ (Fig. 3.7b). El desarrollo nuevamente de la brisa pura, durante los últimos tres días, incrementó de nuevo los niveles de CO, alcanzándose valores superiores a los 100 nmol mol⁻¹.

Al igual que se aplicó en los escenarios sinópticos, el perfil vertical de CO se analizó con los datos del CAMS-NRT (Fig. 3.7c). Bajo el desarrollo de las brisas puras se obtuvieron valores superiores a los 125 nmol mol⁻¹ desde superficie hasta los 1 – 1.2 km de altura. Por el contrario, el desarrollo de la brisa no pura provocó el descenso abrupto del CO desde la superficie hasta la media troposfera.

Las brisas puras, al estar caracterizadas por regímenes diurnos y nocturnos con flujos perpendiculares a la línea de costa, son procesos recirculatorios en los que, al transcurrir varios días, producen un envejecimiento de la masa de aire, permitiendo la acumulación de especies químicas como el CO, en una capa que pudiera alcanzar los 1000 m de altura. Por el contrario, las brisas no puras, con flujos de aire nocturnos no perpendiculares a la línea de costa, provocan la ruptura y dispersión de la pluma generada durante el día. Además, al tratarse de brisas afectadas por un forzamiento sinóptico, con flujos desde el noroeste y velocidades ligeramente superiores a las brisas puras, favorecen la dispersión atmosférica. Estos factores pudieran explicar que los niveles de CO registrados durante la brisa no pura fueran menores a los de la pura.

Los datos del CAMS-NRT también permitieron conocer la distribución horizontal del CO (Fig. 3.7 d-e). Durante la brisa pura, concretamente el 30 de julio de 2020 a las 6:00 UTC, se observó una acumulación de CO en el bajo-medio valle del Guadalquivir, con los niveles más altos sobre el área urbana de Sevilla. Además, una pluma de CO transportada desde el norte de África, que pudiera atribuirse a emisiones urbanas, industriales y de los puertos de Marruecos, impactó en el golfo de Cádiz, y probablemente se transportó a través del valle del Guadalquivir. Por tanto, bajo la brisa pura, los elevados niveles de CO en altura pudieran ser atribuidos a la contribución externa.

La distribución horizontal del CO durante la brisa no pura, el 2 de agosto de 2020 a las 6:00 UTC, mostró niveles más bajos sobre la región de estudio y más elevados en la costa mediterránea. Esta última no estaría afectada por el desarrollo de la brisa no pura a través del valle del Guadalquivir. En cambio, se vería influenciada por las emisiones del área costera de Málaga, además de la potencial contribución del aire transportado desde el norte de África, canalizado a través del estrecho de Gibraltar.

Es bien conocido que el cambio climático está modificando los patrones meteorológicos a escala sinóptica, así como, pudiendo afectar en la mesoescala (Bedoya-Valestt et al.,

2022). Con los resultados presentados, se demuestra que el CO está modulado por los procesos de mesoescala; cambios potenciales de la brisa, afectarían directamente a los patrones y concentraciones del CO. Quizás uno de los factores que estaría contrarrestando el descenso de las emisiones, pudiera asociarse a este tipo de cambios. Para corroborar esta hipótesis, se hace necesaria la realización de estudios futuros sobre la tendencia de cada uno de los tipos de brisa en esta región.

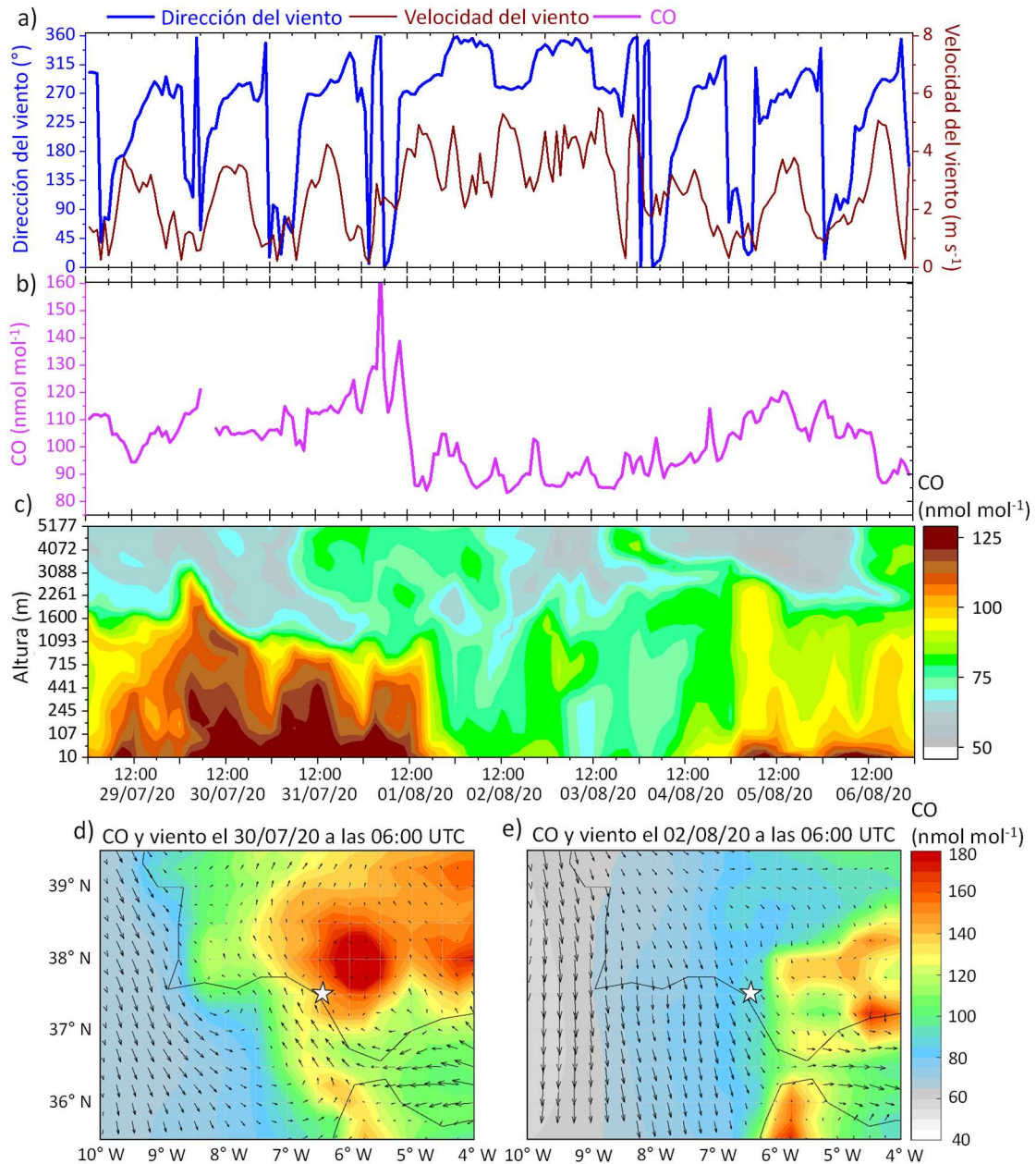


Fig. 3.7. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 29 de julio y el 6 de agosto de 2020; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 30 de julio de 2020 a las 6:00 UTC (d) y el 2 de agosto de 2020 a las 6:00 UTC (e).

Monóxido de carbono durante el impacto de un incendio forestal local.

Desafortunadamente, la ocurrencia de incendios forestales durante los meses cálidos es algo habitual en numerosos lugares del planeta; siendo una de las consecuencias del cambio climático, contribuyendo además a su aceleración. La región de estudio no es una excepción y El Arenosillo ha sido alcanzado en los últimos años y de manera frecuente por plumas de incendios. El 29 de agosto de 2020 se vio afectado por la pluma de un incendio forestal, con origen en el norte de la provincia de Huelva, comenzado el 27 de agosto de 2020.

El incendio registró su máxima intensidad el 30 de agosto de 2020 y se extinguió el 2 de septiembre de 2020. Debido a las condiciones meteorológicas (vientos con velocidades de $5 - 7 \text{ m s}^{-1}$ y rachas de $8 - 12 \text{ m s}^{-1}$) y la abundante vegetación (Junta de Andalucía, 2020), se dañaron seriamente un total de 15812.1 ha, principalmente eucaliptos y coníferas (pinos), además de múltiples áreas de matorral. Comparado con el incendio forestal del Parque Natural de Doñana, ocurrido entre el 24 y el 26 de junio de 2017 que dañó a un total de 10339 ha (Adame et al., 2018), el número de hectáreas afectadas por este incendio fue mayor.

El desarrollo del incendio se vio influenciado por vientos procedentes del noroeste y debido a la abundancia de combustible, evolucionó con una velocidad de 25 m min^{-1} y a un ritmo de crecimiento de 400 ha h^{-1} , con picos de hasta 1000 ha h^{-1} (Romero-Matos et al., 2023). El área afectada se ubicó al norte – noroeste de El Arenosillo, a $\sim 71 \text{ km}$ de distancia del observatorio.

Este escenario se seleccionó para estudiar el comportamiento del CO bajo unas condiciones que pudieran definirse como “evento extremo”. La evolución del viento y el CO, desde el 28 de agosto al 1 de septiembre de 2020, se presentan en la Fig. 3.8 a-b.

El 29 de agosto de 2020, la pluma del incendio alcanzó el observatorio entre las 14:00 y 18:00 UTC, con un primer pico relativo de $254 \text{ nmol mol}^{-1}$ a las 17:00 UTC. Un cambio en la dirección del viento provocó un segundo impacto el 30 de agosto de 2020 entre las 3:00 y las 7:00 UTC, en el cual se registró un máximo absoluto a las 5:00 UTC de $458 \text{ nmol mol}^{-1}$. La estabilidad atmosférica nocturna pudiera haber favorecido la acumulación y el transporte de CO en niveles cercanos a la superficie. Este máximo fue cuatro veces superior a la media del verano con $\sim 100 \text{ nmol mol}^{-1}$. Aunque los niveles observados no superaron a los del incendio de Doñana de 2017 (Adame et al., 2018).

Siguiendo la misma estrategia que en los escenarios anteriores, los datos del CAMS-NRT se emplearon para explorar el comportamiento vertical y horizontal del CO. El perfil vertical del CO se presenta en la Fig. 3.8c. Según los datos del CAMS, la pluma alcanzó la región de estudio el 28 de agosto siendo transportada en altura, mientras que, no se

detectó en superficie. En los dos picos mencionados y registrados en superficie, el 29 y el 30 de agosto, la pluma alcanzó más de 2000 m de altura. Posteriormente, entre el 31 de agosto y el 1 de septiembre, la pluma se desacopló de la superficie y se localizó en una capa entre 1000 y 2500 m.

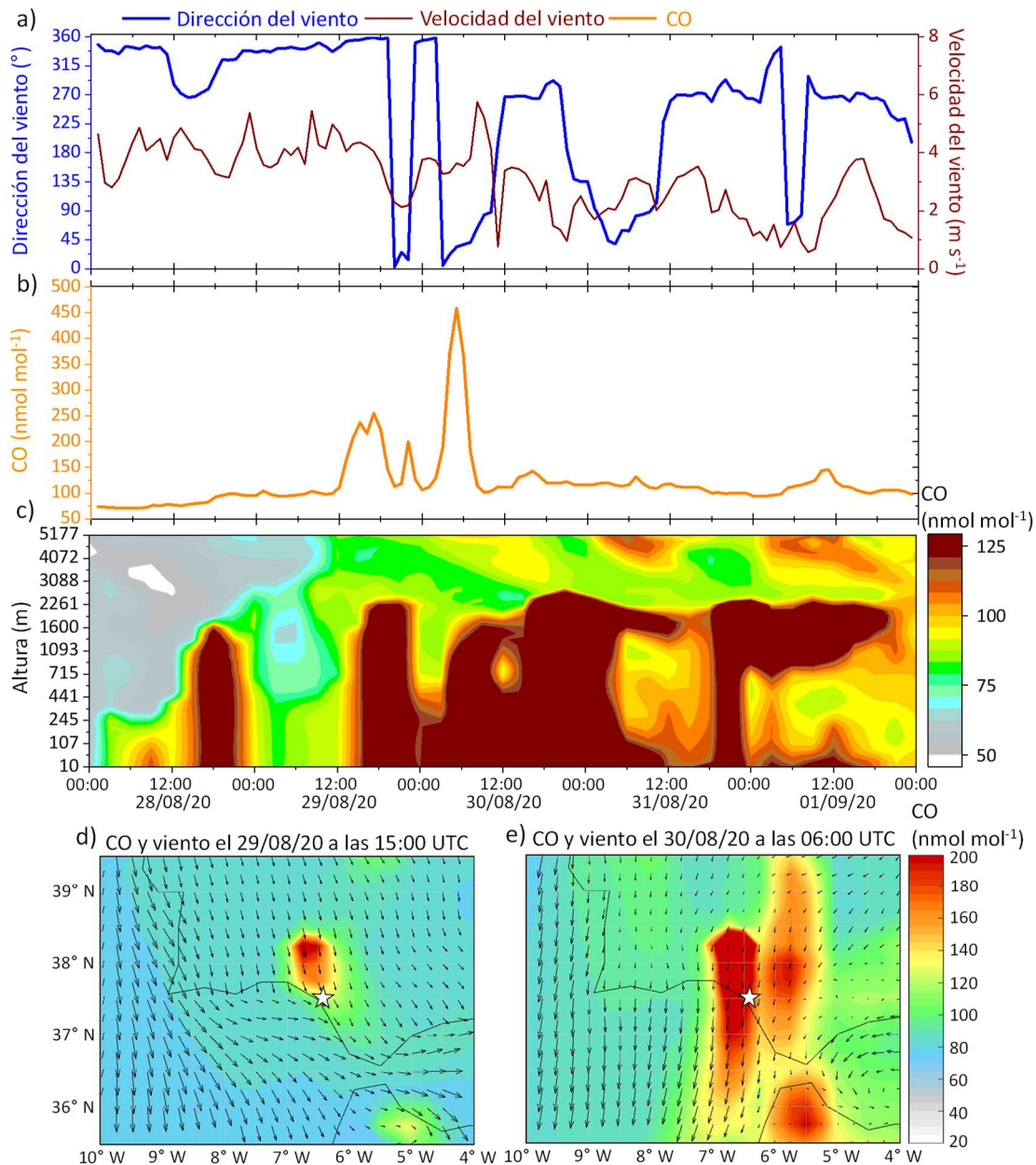


Fig. 3.8. Evolución temporal del viento (dirección y velocidad) (a), CO registrado en superficie (b) y perfil vertical de CO extraído del modelo CAMS-NRT (c), para El Arenosillo, entre el 28 de agosto y el 1 de septiembre de 2020; campos de viento obtenidos de la colección de reanálisis del ERA5 y distribución espacial de CO extraído del CAMS-NRT para el 29 de agosto de 2020 a las 15:00 UTC (d) y el 30 de agosto de 2020 a las 6:00 UTC (e).

Los campos de viento del ERA5 y la distribución horizontal del CO del CAMS-NRT, para el 29 y 30 de agosto de 2020 corroboraron el origen de este evento, así como, el

transporte horizontal de su pluma (Fig. 3.8 d-e). Con el viento soplando desde el norte – noroeste, el segundo impacto ocurrió en la madrugada del 30 de agosto de 2020, y la pluma del incendio alcanzó al océano Atlántico, afectando a parte del golfo de Cádiz. El transporte de las emisiones de CO del área metropolitana de Sevilla y de otra pluma procedente del norte, quizás de otro incendio, pudieran haber contribuido al pico detectado de $458 \text{ nmol mol}^{-1}$. Por tanto, este pico no tendría su origen exclusivamente en el norte de la provincia de Huelva, sino también en otras dos posibles contribuciones externas, como emisiones urbanas y un potencial segundo incendio forestal.

El análisis de este evento extremo, caracterizado por el impacto de la pluma de un incendio, así como, estudios previos realizados de otros incendios (Adame et al., 2018), pondrían de manifiesto que las mayores concentraciones de CO, en esta región costera, no están causadas por emisiones urbanas e industriales, sino por la influencia del transporte desde media-larga distancia de plumas de incendios.

A escala global, el cambio climático está contribuyendo a la mayor frecuencia e intensidad de los incendios (Szopa et al., 2021). Teniendo en cuenta los resultados presentados en este capítulo, dicho incremento estaría asociado a un aumento en los niveles de CO. Este fenómeno también pudiera estar contrarrestando los esfuerzos dedicados en la reducción de las emisiones antropogénicas. Por tanto, sería necesario la realización de estudios futuros, en los que se investigara la evolución y tendencia que está presentando la llegada de plumas de incendios a la región de estudio.

Capítulo 3.2. Fuentes de emisión, evolución temporal y patrones de comportamiento del metano (CH₄).

En este capítulo se presentará el estudio realizado al metano (CH₄) para conocer sus potenciales fuentes de emisión regionales, sus niveles, tendencia a corto plazo, evolución temporal y patrones de comportamiento en función de los escenarios meteorológicos. Los resultados obtenidos se publicaron en [Padilla et al. \(2024\) \(Anexo IV, artículo 2\)](#).

3.2.1. Potenciales fuentes de emisión y descripción general del metano.

Para identificar las potenciales fuentes de emisión de CH₄ que afectan al sudoeste de la península Ibérica, se analizó su distribución horizontal utilizando las emisiones antropogénicas proporcionadas por el inventario del CAMS, para el periodo de 2019 a 2020 ([Fig. 3.9](#)). Las emisiones utilizadas son la suma de diferentes fuentes pertenecientes a varios sectores de actividad, recogidos en la [Tabla 2.2 del Capítulo 2](#); entre los que se incluyen las emisiones procedentes de los residuos generados por la ganadería, los suelos en los que se realizan actividades agrícolas, la quema de residuos agrícolas, la actividad industrial, las actividades orientadas para la producción de energía y el transporte marítimo.

Las emisiones antropogénicas se localizaron mayoritariamente en el valle del Guadalquivir; destacando el área urbana e industrial de Huelva, y las áreas metropolitanas de Sevilla y Cádiz, cuyas emisiones superaron los 350 g km² h⁻¹. En el mismo valle, se encontraron emisiones distribuidas uniformemente con valores de 175 – 250 g km² h⁻¹, probablemente asociadas a la actividad agrícola y ganadera.

Fuera del valle, se observaron focos de emisión sobre el Algarve (sur de Portugal); la bahía de Algeciras en el mar Mediterráneo, caracterizada por una amplia actividad industrial y portuaria; y el norte de África, destacando el puerto de Tánger (Marruecos). En el golfo de Cádiz, se observaron emisiones asociadas al transporte marítimo, en su ruta entre el mar Mediterráneo y el océano Atlántico. En el área metropolitana de Lisboa también se registraron emisiones elevadas, al igual que una amplia región del interior peninsular; ambas no afectarían a nuestra región de estudio.

Conocidas las potenciales fuentes de emisión, como una primera aproximación a los niveles y variabilidad del CH₄; se calculó una serie de estadísticos, tanto de la serie completa, como estacionalmente, a partir de los datos horarios registrados en El Arenosillo entre septiembre de 2019 y diciembre de 2023. El máximo absoluto de la serie se registró el 2 de diciembre de 2020 a las 4:00 UTC, con 2594 nmol mol⁻¹, mientras que, el mínimo absoluto se observó el 19 de agosto de 2020 a las 19:00 UTC con 1879

nmol mol^{-1} . Estos extremos fueron similares a los observados recientemente en otras áreas naturales y rurales de Europa (Lelandais et al., 2022; Varga et al., 2021).

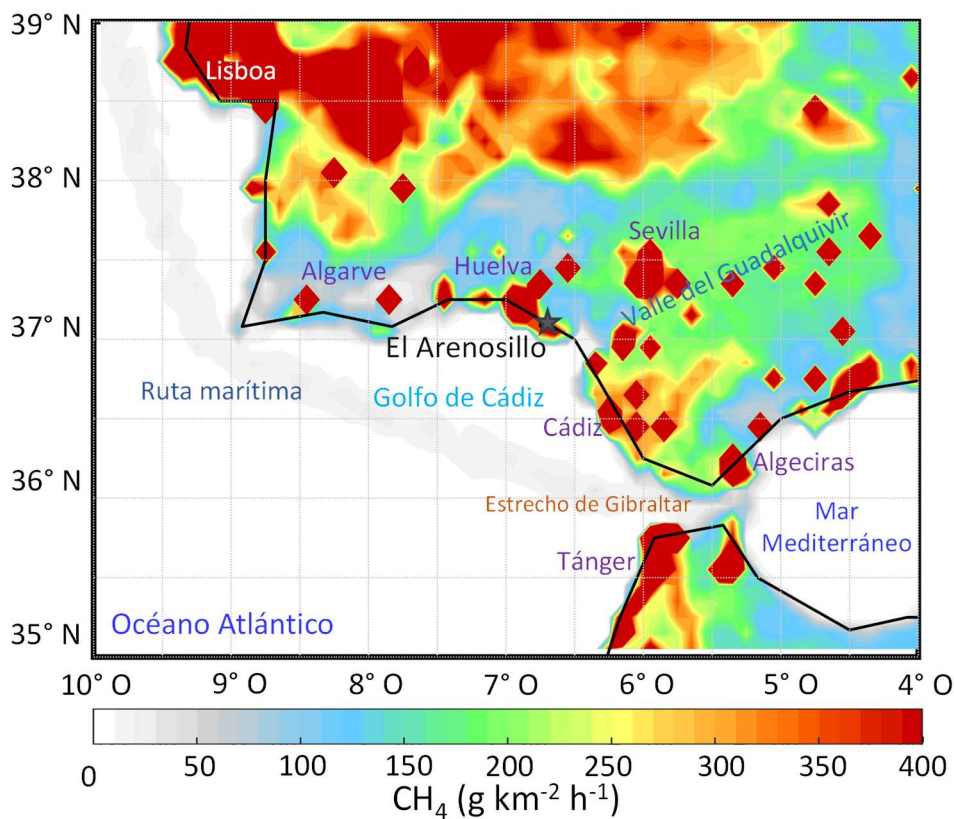


Fig. 3.9. Distribución horizontal de las fuentes antropogénicas de CH_4 , media del periodo de 2019 a 2020, en el sudoeste de la península Ibérica; obtenido del inventario de CAMS con una resolución espacial de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$. La ubicación de El Arenosillo se identifica con una estrella.

En invierno, se midieron los niveles de CH_4 más elevados con un percentil 95 de $2064 \text{ nmol mol}^{-1}$, una media de $1994 \pm 42 \text{ nmol mol}^{-1}$ y mediana de $1991 \text{ nmol mol}^{-1}$. Mientras que, el percentil 5 fue de $1936 \text{ nmol mol}^{-1}$ y el mínimo de $1905 \text{ nmol mol}^{-1}$. En otoño se registraron los segundos niveles de CH_4 más elevados, con un percentil 95 de $2041 \text{ nmol mol}^{-1}$, máximo de $2351 \text{ nmol mol}^{-1}$, media de $1984 \pm 35 \text{ nmol mol}^{-1}$ y mediana de $1983 \text{ nmol mol}^{-1}$. El percentil 5 y su mínimo fueron de 1931 y $1891 \text{ nmol mol}^{-1}$, respectivamente. La mayor variabilidad se observó en las estaciones frías, con una diferencia entre los percentiles 75 y 25 de 40 y 51 nmol mol^{-1} para el otoño e invierno, respectivamente. En cambio, la variabilidad en verano fue menor, con una diferencia de 34 nmol mol^{-1} . En estos meses cálidos, se obtuvo un percentil 95 de $2000 \text{ nmol mol}^{-1}$, máximo de $2093 \text{ nmol mol}^{-1}$, media de $1961 \pm 25 \text{ nmol mol}^{-1}$ y una mediana similar. Los niveles más bajos de CH_4 se observaron en estos meses, con un percentil 5 de $1922 \text{ nmol mol}^{-1}$ y un mínimo de $1879 \text{ nmol mol}^{-1}$.

En la primavera se obtuvo un comportamiento intermedio entre los meses cálidos y fríos, con un percentil 95 de 2023 nmol mol⁻¹, máximo de 2144 nmol mol⁻¹, media de 1982 ± 27 nmol mol⁻¹ y mediana similar. Su percentil 5 fue de 1938 nmol mol⁻¹ y el mínimo de 1910 nmol mol⁻¹.

Con el objetivo de explorar la influencia de los procesos de transporte en el CH₄, se generaron rosas de CH₄ de 16 direcciones, obtenidas a partir de los valores horarios de CH₄ y de la dirección del viento. Estos gráficos de sectores se muestran en la Fig. 3.10, en la que los colores indican distintos intervalos de concentración del CH₄.

Como era esperable por estudios previos, en invierno la dinámica atmosférica estuvo gobernada por flujos sinópticos del interior peninsular (nordeste – este), canalizándose a través del bajo-medio valle del Guadalquivir. En esta zona, se pueden encontrar extensas áreas de cultivo y actividad ganadera, además del área metropolitana de Sevilla y el espacio natural de Doñana. Los niveles de CH₄ más altos, superiores a los 1975 nmol mol⁻¹, pudieran atribuirse a estas potenciales fuentes naturales y antropogénicas, asociados a vientos procedentes del nordeste – este (30.2 %).

En otoño y primavera, los flujos de aire más frecuentes procedieron del sector noroeste – oeste (28.2 y 25.6 %, respectivamente), asociado a masas de aire de origen continental y marítimo, respectivamente. Bajo estos flujos, la frecuencia de las concentraciones superiores a los 1975 nmol mol⁻¹, fue del 14.1 % en otoño y del 13.1% en primavera. Aunque menos frecuentes (~21 %), los vientos procedentes desde el sector nordeste – este, estuvieron asociados a los niveles más altos (>1975 nmol mol⁻¹), con frecuencias del ~16 %.

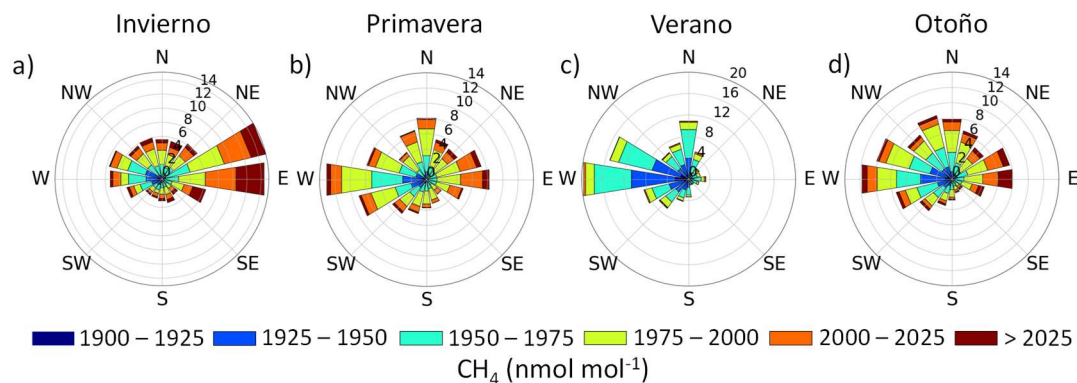


Fig. 3.10. Rosas de CH₄ estacionales obtenidas a partir de los valores horarios de CH₄ y de dirección del viento. La magnitud de la concentración se expresa con un gradiente de color.

El verano se caracterizó por la llegada de masas de aire atlánticas (sudoeste – oeste) y por el desarrollo de brisas costeras con regímenes diurnos soplando desde el océano

Atlántico. Los bajos niveles y variabilidad del CH₄ en verano pudieran estar asociados a estos flujos. Independientemente de la dirección del viento, el CH₄ se mantuvo con mayor frecuencia (64.0 %) entre los 1925 y los 1975 nmol mol⁻¹. Además, la elevada actividad fotoquímica, altas concentraciones del radical OH, también estaría contribuyendo a los bajos niveles de CH₄.

3.2.2. Tendencia a corto plazo y evoluciones temporales.

Como se mencionó en el capítulo de Introducción, a escala global el CH₄ presenta una tendencia creciente. Con el objetivo de conocer el potencial incremento en la región de estudio, se analizó su evolución durante todo el periodo (Fig. 3.11). Se utilizaron las medidas horarias de CH₄ de El Arenosillo y a partir de ellas se calcularon las medias diarias. Además, se calculó la media móvil cada siete días y su tendencia. Para conocer si su incremento es similar al de otras regiones, se analizó la evolución y tendencias de Azores y Lampedusa, dos estaciones ubicadas a una latitud similar y pertenecientes a la red de la NOAA.

Del análisis de la evolución diaria del CH₄ se pueden destacar los picos observados durante el invierno, los cuales superaron los 2050 nmol mol⁻¹ en enero de 2020 y los 2070 nmol mol⁻¹ en diciembre de 2023; obteniéndose un claro incremento con el tiempo. La tendencia calculada para el periodo de 2019 a 2023, fue de 12.1 ± 1.2 nmol mol⁻¹ año⁻¹ (0.61 % año⁻¹) ($\rho < 0.001$) (Fig. 3.11). Resultado similar al obtenido para el periodo de 2019 a 2022 con las medias mensuales de Lampedusa, con un valor de 14.2 ± 3.2 nmol mol⁻¹ año⁻¹ (0.58 % año⁻¹) ($\rho < 0.001$). Sin embargo, para Azores, la tendencia fue mayor, con 17.1 ± 3.3 nmol mol⁻¹ año⁻¹ (0.70 % año⁻¹) ($\rho < 0.001$). Azores está fuertemente afectada por vientos del oeste, pudiendo transportar las emisiones de diferentes fuentes, desde Norteamérica (Zhang et al., 2017; Cheng et al., 2022); lo cual pudiera ser la causa de su mayor tendencia.

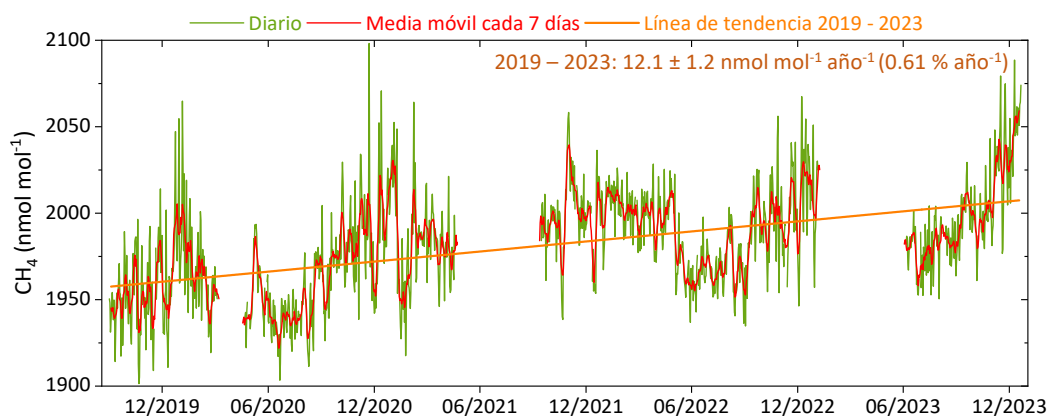


Fig. 3.11. Evolución media diaria del CH₄, media móvil semanal y línea de tendencia desde septiembre de 2019 hasta diciembre de 2023.

El Arenosillo está influenciado por flujos marítimos desde el Atlántico, relativamente limpios, pero también por masas de aire que transportan emisiones desde distintas regiones, dependiendo de los escenarios meteorológicos. A Lampedusa pudieran llegar masas de aire similares a las de El Arenosillo. Este hecho, pudiera explicar la similitud de las tendencias en ambos observatorios.

En un estudio reciente, realizado en el observatorio de Finokalia (Grecia) y usando las observaciones diarias del periodo de 2018 a 2022, se obtuvo una tendencia de $12.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$, consistente con El Arenosillo y Lampedusa (Gialesakis et al., 2023).

Debido a que en la actualidad el CH_4 se incrementa de forma continua, para analizar su evolución mensual y diaria, se utilizaron valores relativos, obtenidos a partir de la media anual o diaria, de forma similar a la estrategia utilizada en Haszpra et al. (2011). Las evoluciones mensuales y ciclos diarios estacionales para El Arenosillo, Azores y Lampedusa se muestran en la Fig. 3.12.

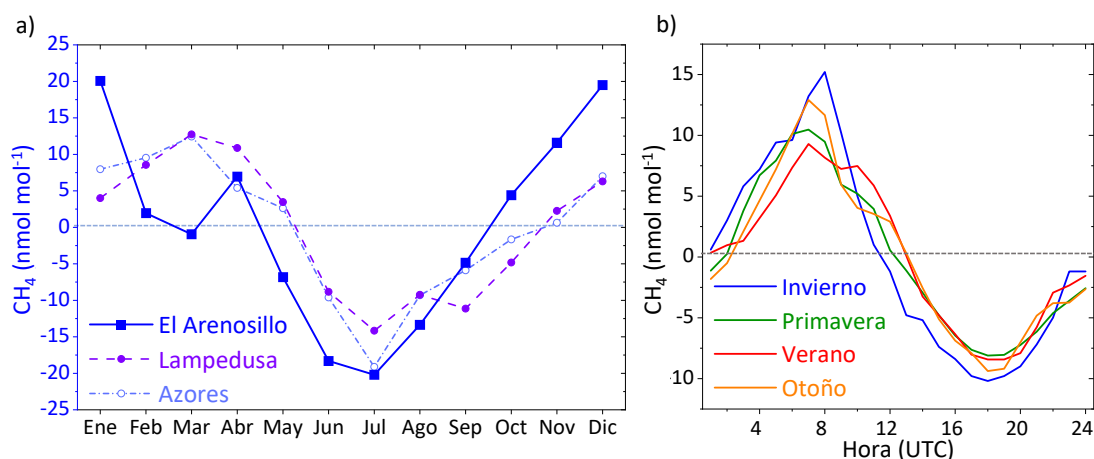


Fig. 3.12. Evolución mensual relativa del CH_4 para El Arenosillo, Lampedusa y Azores (a), y variación media diaria estacional relativa (b). En El Arenosillo el periodo de medidas cubre desde septiembre 2019 a diciembre 2023; en Lampedusa y Azores, desde septiembre 2019 a diciembre 2022.

Al analizar la evolución mensual se observó un mínimo en verano, concretamente en julio, tanto para El Arenosillo, como para las otras dos estaciones. El máximo se obtuvo en enero para El Arenosillo; mientras que, en Azores y Lampedusa se observó en marzo. La amplitud del ciclo anual en El Arenosillo fue de 40 nmol mol^{-1} , mayor que en Lampedusa y Azores con 27 y 32 nmol mol^{-1} , respectivamente. No obstante, la amplitud para El Arenosillo fue menor a la registrada en el centro de Europa, que superó los $100 \text{ nmol mol}^{-1}$ (Haszpra et al., 2011).

La evolución mensual fue similar a la de otras regiones rurales de Europa, como el Observatoire de Haute Provence (Francia) (Lelandais et al., 2022) y la región rural del Observatoire Pérenne de l'Environnement (Francia) (Conil et al., 2019), ambas

pertencientes a la red de observación europea ICOS, y Cabauw (Países Bajos) (Vermeulen et al., 2011). Las diferencias observadas en la evolución mensual entre los distintos emplazamientos, estaría asociada tanto a las emisiones locales y regionales, como a las diferencias de la dinámica atmosférica.

En los meses fríos, la mayor estabilidad atmosférica favorecería la acumulación del CH₄ en capas más superficiales (Kavitha et al., 2018); pudiendo ser una de las causas de los máximos obtenidos en estos meses. El máximo de la primavera (mes de abril) pudiera tener su origen en las emisiones locales. En esta región existen pequeñas lagunas, lagos y marismas; potenciales emisores de CH₄, que se inundan después del periodo de lluvias, aproximadamente en el mes de abril (Saunois et al., 2020; Schindler et al., 2020)

En otoño e invierno, las precipitaciones aumentan la extensión espacial y temporal de los humedales, además de humedecer los suelos, lo que incrementa la actividad bacteriana (metanogénica) y con ella las emisiones naturales (Cheng and Redfern, 2022). Estos hechos pudieran explicar el incremento de $\sim 8 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ mes}^{-1}$ observado desde julio hasta mitad del invierno.

El mínimo observado durante el verano pudiera atribuirse a la oxidación del CH₄ a través de la reacción con el radical OH, gracias a las elevadas temperaturas de estos meses. Existen otros procesos favorecidos por el incremento de temperatura, que pudieran influir a los niveles de CH₄ como son el aumento de la actividad metanotrófica (oxidación biogénica del CH₄) y la reducción de la superficie de los humedales por la mayor evaporación (Xu et al., 2021b). Estos dos procesos pudieran contrarrestar el incremento de la actividad metanogénica y sus emisiones, también debidos al aumento de las temperaturas en suelos, humedales y vertederos (Haszpra et al., 2011; Bansal et al., 2018). Adicionalmente, el incremento en la altura de la capa de mezcla favorecería la dispersión vertical del CH₄ durante esta estación del año (Lunt et al., 2021).

Además de su variación mensual, el CH₄ también presenta un ciclo diario, su evolución estacional relativa se muestra en la Fig. 3.12b. Con el comienzo de la tarde y durante la noche, el CH₄ se incrementó, hasta alcanzar un máximo a las 7:00 – 8:00 UTC. El ratio de crecimiento nocturno, desde la media noche hasta alcanzar su máximo fue de $\sim 2 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, excepto para el verano con un ratio de $1.5 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Este incremento pudiera estar asociado a diversos factores. Con el enfriamiento del suelo y el desarrollo de la estabilidad nocturna, el CH₄ se acumularía en capas bajas. Además, la ausencia de actividad fotoquímica y la mayor eficiencia del transporte horizontal desde regiones adyacentes, con potenciales fuentes de emisión, también pudieran contribuir a su incremento. Tras el amanecer, la ruptura de la capa de inversión, el mezclado vertical, y el comienzo de la actividad fotoquímica, provocarían el descenso continuo del CH₄ hasta alcanzar su mínimo a las 18:00 UTC.

La amplitud del ciclo diario, calculada como la diferencia entre el máximo y el mínimo diario, fue de 22 – 25 nmol mol⁻¹ en invierno y otoño, y de ~18 nmol mol⁻¹ en primavera y verano. La diferencia observada entre las amplitudes estacionales, pudiera explicarse por la mayor frecuencia en el desarrollo de procesos de mesoescala y la llegada de flujos marinos, durante la primavera y el verano, favoreciendo los menores niveles de CH₄, tanto durante la noche, como durante el día. Esta hipótesis deberá ser analizada en trabajos futuros.

3.2.3. Influencia de los patrones de transporte atmosférico en la dinámica regional del metano.

Debido a su elevado tiempo de residencia atmosférico, aproximadamente una década, el CH₄ está globalmente distribuido. Sin embargo, se pueden encontrar diferencias a escala regional, asociadas principalmente a sus emisiones y dinámica atmosférica. La aplicación de medidas regionales de mitigación, requiere de un conocimiento previo de su comportamiento a esta escala. En este contexto, esta sección tiene como objetivo conocer el comportamiento del CH₄, sus patrones, en función de los escenarios meteorológicos típicos de la región.

Como se mencionó previamente, la dinámica atmosférica regional está gobernada por flujos sinópticos (marinos y continentales) y procesos de mesoescala, brisas costeras. Con el objetivo de identificar estos procesos, se analizaron los datos horarios del viento (dirección y velocidad) registrados en El Arenosillo, durante el periodo de 2019 a 2023. Se aplicó un algoritmo para identificar y clasificar los días, según estén caracterizados por flujos de aire marino, continental o por el desarrollo de brisas ([Capítulo 2.3](#)).

A partir del total de días, se calculó la frecuencia de ocurrencia para los flujos marinos, continentales y procesos de mesoescala. La frecuencia de aire marino fue del 26.8 %, con una ocurrencia durante todo el año. En cambio, los flujos continentales, con una frecuencia del 20.2 % fueron típicos de los meses fríos. Mientras que, los procesos de mesoescala, con una frecuencia del 15.4 %, se desarrollaron principalmente durante la primavera y el verano.

Para conocer el comportamiento del CH₄ bajo cada uno de los tres patrones de transporte atmosférico, se seleccionaron y analizaron tres periodos: uno gobernado por la escala sinóptica, con flujos de aire marino (sudoeste) procedente del océano Atlántico, ocurrido entre el 22 y el 28 de diciembre de 2021; un segundo, también gobernado por la escala sinóptica, con flujos de aire continental (nordeste), registrado entre el 16 y el 21 de noviembre de 2021; y un tercero, en el cual se desarrollaron brisas costeras, entre el 16 y el 25 de julio de 2022.

En los tres casos, además de la evolución horaria del CH₄, también se analizó el viento (velocidad y dirección). Con el objetivo de comparar el comportamiento del CH₄ durante

cada escenario, se analizó la evolución de su media diaria relativa, obtenida a partir del promedio diario.

De forma complementaria a las observaciones de superficie, se investigó la distribución espacial del CH₄ en cada periodo, para ello, se generaron mapas a partir de las observaciones de TROPOMI. Además, la dinámica atmosférica y el recorrido previo de las masas de aire, se estudiaron con los campos de viento del ERA5 y las retrotrayectorias calculadas con el modelo HYSPLIT, respectivamente.

Metano bajo transporte atmosférico gobernado por la escala sinóptica.

En esta región costera, los flujos de aire procedentes desde el océano Atlántico son típicos en cualquier época del año. Para investigar cómo afectan al CH₄, se analizó en detalle el mencionado periodo de diciembre de 2021. Se observaron vientos con dirección sur en los primeros días y oeste durante los últimos, con velocidades de 2 – 4 m s⁻¹ (Fig. 3.13b). En las primeras ~36 horas (22 – 23 de diciembre de 2021), se registraron direcciones del viento sur – sudeste. A partir del análisis del recorrido previo realizado por la masa de aire que alcanzó El Arenosillo, se observó que estos flujos procedieron del norte de África. Sin embargo, para el resto del periodo, no se observó ninguna influencia continental, y los flujos de aire se mantuvieron puramente atlánticos hasta alcanzar al golfo de Cádiz (Fig. 3.14a).

Bajos estas condiciones marinas, la masa de aire permaneció “limpia”, sin influencia regional de fuentes antropogénicas. La única fuente potencial que pudiera tener un impacto en el golfo de Cádiz, serían las emisiones del tráfico marítimo. Bajo el impacto de la masa de aire africana, el 23 de diciembre de 2021, se registraron niveles de 1980 ± 2 nmol mol⁻¹. Posteriormente, el CH₄ permaneció con niveles casi constantes de 1960 ± 1 nmol mol⁻¹, sin un ciclo diario claro (Fig. 3.13 a y g); pudiendo considerarse como línea base de CH₄ en esta región.

Estas concentraciones fueron inferiores a la media mensual registrada durante este mismo mes de diciembre de 2021 en Azores, con un valor de 1982 nmol mol⁻¹ y Lampedusa con 1997 nmol mol⁻¹. Lo que pudiera estar indicando que la línea base de CH₄ en esta región del golfo de Cádiz sería menor a las del océano Atlántico y el Mediterráneo central.

Para investigar la distribución horizontal del CH₄, en este periodo, se usaron las medidas de TROPOMI. Sin embargo, esta no pudo conocerse, muy posiblemente por la presencia de nubosidad (Fig. 3.14c).

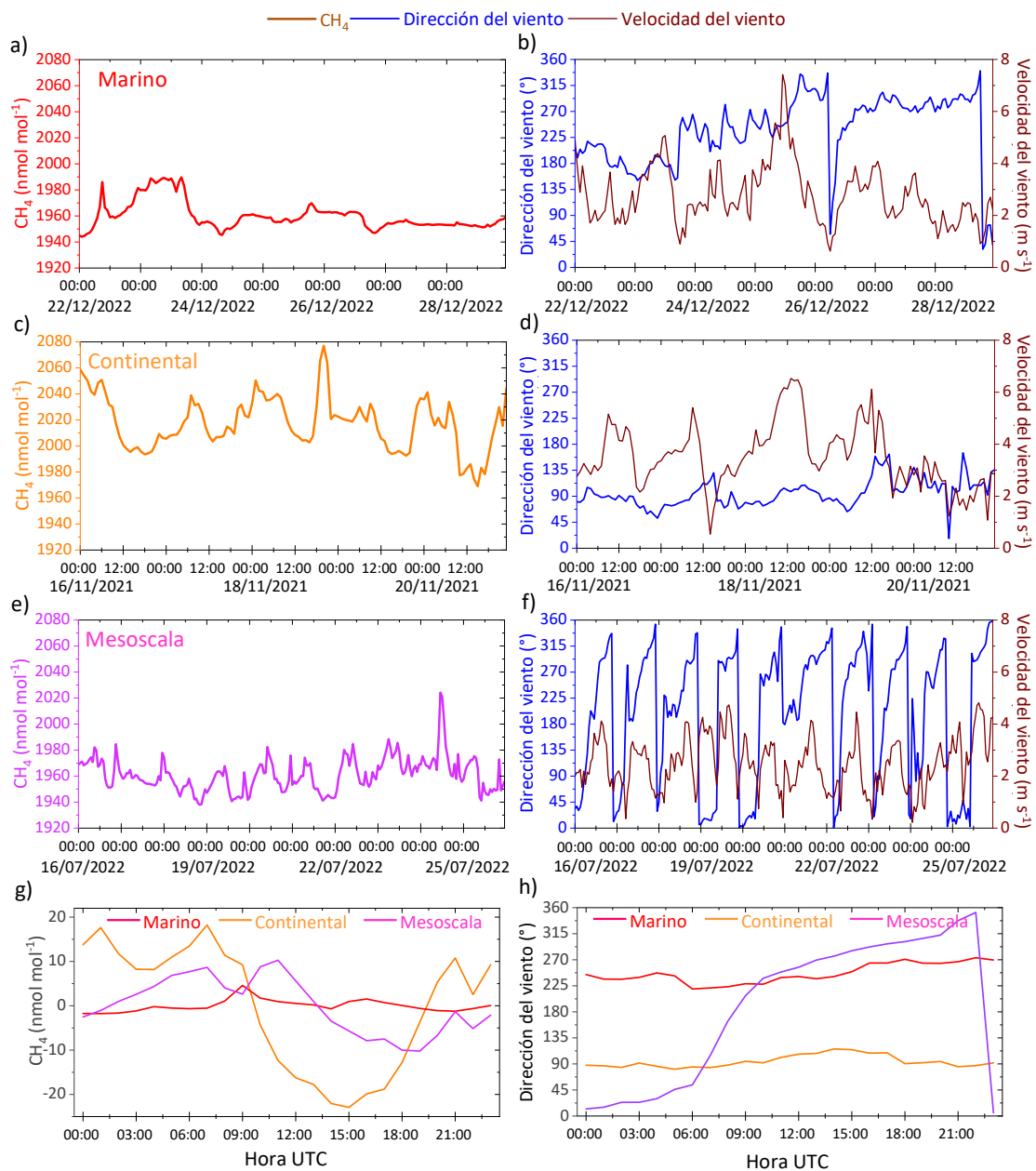


Fig. 3.13. Evolución temporal del CH_4 y del viento (dirección y velocidad) registrados en El Arenosillo bajo flujos marinos del 22 al 28 de diciembre de 2021 (a-b), flujo continental desde el 16 al 20 de noviembre de 2021 (c-d) y con brisas costeras desde el 16 al 25 de julio de 2022 (e-f). Variación media diaria (0-24 h) relativa para el CH_4 (g) y la dirección del viento (h).

Un patrón de transporte atmosférico diferente al anterior sería aquel caracterizado por flujos de origen continental. Para conocer el comportamiento del CH_4 bajo este tipo de escenarios, se analizó el mencionado escenario de noviembre de 2021.

Durante todo el periodo, se registraron vientos con dirección nordeste – este, y velocidades ligeramente mayores a las registradas durante el flujo marino, en un rango entre 4 a 6 m s^{-1} (Fig. 3.13d).

Bajo este escenario continental, se midieron concentraciones de CH_4 entre 1980 y 2040 nmol mol^{-1} , con picos de hasta 2060 nmol mol^{-1} (Fig. 3.13c), es decir, incrementos de entre 20 y 80 nmol mol^{-1} respecto a los flujos marinos. Las masas de aire que alcanzaron la región de estudio presentaron un doble origen, tanto de la parte oriental de la península Ibérica, como del Mediterráneo occidental, con potencial influencia de las emisiones producidas en esta zona (Fig. 3.14b). En ambos casos, en su tramo final, las masas de aire se canalizaron a través del valle del Guadalquivir.

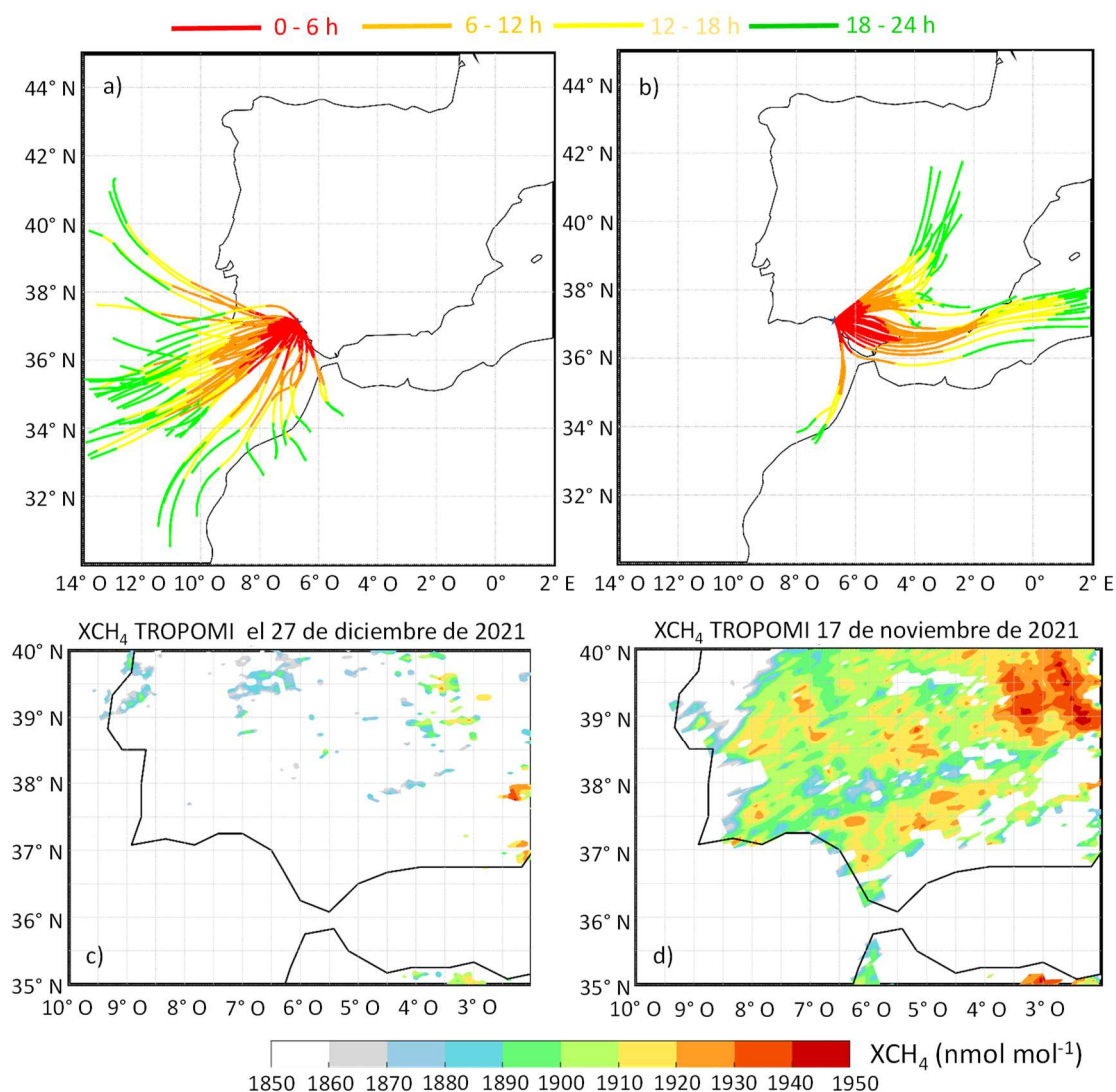


Fig. 3.14. Retrotraectorias de las masas de aire que alcanzan El Arenosillo entre el 22 y el 28 de diciembre de 2021 (a) y el 16 y el 20 de noviembre de 2021 (b); calculadas con HYSPLIT, cada tres horas, con un recorrido previo de 120 h (diferente color cada 24 h) y punto de llegada a 100 m (sobre el nivel del mar). Distribución horizontal de la columna total de CH_4 (XCH_4) registrada con TROPOMI para el 27 de diciembre de 2021 (c) y el 17 de noviembre de 2021 (d).

El ciclo diario medio, a diferencia del obtenido bajo condiciones marinas, presentó, sus mayores niveles durante la noche, con picos de hasta 2065 nmol mol^{-1} , el 18 de

noviembre de 2021 a las 19:00 UTC. La distribución horizontal del CH₄ observada por TROPOMI, mostró las mayores concentraciones en el valle del Guadalquivir y las menores en sus regiones adyacentes (Fig. 3.14d). Los elevados niveles de CH₄ registrados en la costa, bajo este tipo de patrones, pudieran ser atribuidos al CH₄ emitido en el valle, suma de fuentes tanto naturales como antropogénicas. Sin descartar la potencial contribución externa del CH₄ transportado desde el mediterráneo occidental.

Influencia de los procesos de mesoescala en el metano.

En la costa del golfo de Cádiz, bajo gradientes isobáricos débiles o en ausencia de ellos, pueden desarrollarse procesos de mesoescala, brisas costeras, con una mayor frecuencia de ocurrencia en los meses cálidos, entre mayo y septiembre (Adame et al., 2010). A fin de conocer el comportamiento del CH₄ bajo estos procesos, se seleccionó e investigó el CH₄ durante un periodo de brisa pura, desarrollado entre el 16 y el 24 de julio de 2022.

En estos días, la dirección del viento se caracterizó por regímenes diurnos y nocturnos perpendiculares a la línea de costa, direcciones sudoeste – oeste y nordeste, respectivamente, y velocidades del viento entre los 2 y los 4 m s⁻¹ (Fig. 3.13f).

Bajo condiciones de mesoescala, las retrotrayectorias calculadas por HYSPLIT, usando campos meteorológicos con resolución de 0.5° x 0.5°, no son capaces de capturar este tipo de procesos recirculatorios. Por ello, para investigar el transporte atmosférico en este escenario, no se usaron las retrotrayectorias sino los campos de viento extraídos de la colección de reanálisis del ERA5.

A partir de los campos de viento se observó un régimen nocturno caracterizado por descensos en la velocidad del viento y flujos de aire soplando desde el interior del valle hacia la línea de costa, mientras que, se identificó un régimen diurno con flujos desde el área marina hacia el interior (Fig. 3.15 a-c).

Bajo estas condiciones se registraron niveles de CH₄ entre 1960 y 1980 nmol mol⁻¹, valores similares a los observados durante los meses fríos con influencia marina, e inferior a los medidos bajo influencia continental (Fig. 3.13e). Durante este tipo de procesos, la masa de aire se transporta hacia el interior durante el día, y vuelve al mar por la noche. A lo largo de varios días, este tipo de fenómeno recirculatorio provoca la acumulación de especies químicas emitidas o formadas en el área, como ocurre con el O₃ (Adame et al., 2010). Sin embargo, bajo tales condiciones otros gases traza, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) disminuyen sus concentraciones (Adame et al., 2020a). El CH₄ no presentó ninguno de estos dos comportamientos.

Conocer la distribución del CH₄, a partir de las observaciones de TROPOMI, sólo es posible en el régimen diurno de la brisa, ya que la observación desde el satélite se realiza alrededor del mediodía. Durante estos días las mayores concentraciones de XCH₄

medidas por TROPOMI, se observaron en el valle del Guadalquivir y en el golfo de Cádiz (Fig. 3.15 d-e).

Según los campos de viento del ERA-5, el CH₄ del golfo de Cádiz, pudiera haberse acumulado gracias a la contribución del CH₄ transportado desde el sur de Portugal y el Mediterráneo occidental, canalizado a través del estrecho de Gibraltar. Pudiendo actuar el golfo de Cádiz como un reservorio de CH₄. Esta hipótesis se plantea, a partir del comportamiento obtenido para otros gases en trabajos previos (Adame et al., 2020 a-b).

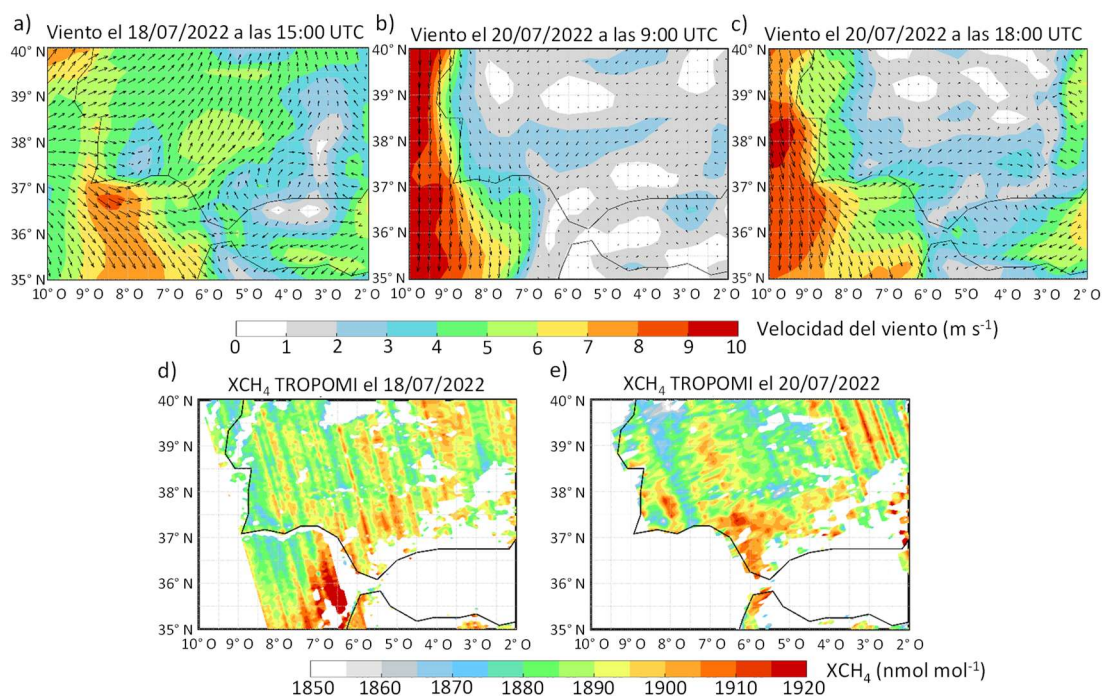


Fig. 3.15. Campos de viento obtenidos con los datos de reanálisis de ERA5 (ECMWF) para el 18 de julio de 2022, a las 15:00 UTC (a), y el 20 de julio de 2022 a las 9:00 y 18:00 UTC (b y c). Distribución horizontal de XCH₄ registrado con TROPOMI para el 18 y 20 de julio de 2022 (d y e).

Con el objetivo de comparar los tres patrones diarios del CH₄ y del viento, y debido a las diferencias en las concentraciones de cada uno, se calculó la variación diaria relativa del CH₄, usando para ello la media diaria (Fig. 3.13 g-h).

Como era esperable, bajo influencia marina, el viento se caracterizó por flujos desde el sudoeste – oeste, con valores de CH₄ casi constantes, sin apenas ciclo diario. Sin embargo, bajo una atmósfera gobernada por flujos de origen continental, con viento desde el nordeste, se observó una variación diaria; con los mayores niveles de CH₄ durante la noche, seguido de un descenso asociado con la ruptura de la capa de inversión nocturna, ~7:00 UTC, alcanzando el mínimo diario a las 15:00 UTC. A partir de las 19:00 UTC, se observó un rápido incremento, probablemente asociado al

enfriamiento del suelo y al inicio de la estabilidad nocturna. Esta evolución podría indicar que el CH₄ es modulado tanto por las emisiones, transportadas desde el interior, como por el desarrollo y evolución de la capa límite atmosférica.

Bajo el desarrollo de brisas costeras, se identificó un ciclo diario del CH₄ con menor amplitud (21 nmol mol⁻¹) a la obtenida con flujos continentales (41 nmol mol⁻¹). Los niveles máximos se observaron durante la noche, presentando un incremento hasta las 6:00 UTC, atribuible al CH₄ emitido durante la noche en el interior, y transportado por el régimen nocturno de la brisa. A partir de las 6:00 – 7:00 UTC, con la ruptura de la capa de inversión térmica, se observó un descenso, seguido de un posterior incremento. Este comportamiento pudiera deberse a que durante el régimen nocturno el CH₄ se acumuló sobre el mar, y con la ruptura de la capa de inversión, primero se observó un descenso, pero después con el transporte hacia abajo del CH₄ acumulado en las capas superiores, se produjo un incremento en superficie. Para corroborar esta hipótesis, sería necesario la aplicación de un modelo de transporte químico o la disponibilidad de medidas de CH₄ en altura. Al mediodía se observó un descenso del CH₄, coincidiendo con el cambio del régimen de brisa, cinco horas más tarde de lo que se registró bajo el flujo continental. Estos resultados, pudieran estar indicando que bajo condiciones de brisa el CH₄ estaría principalmente modulado por los regímenes diurno y nocturno de esta.

Capítulo 3.3. Distribución espacial y tendencia del metano atmosférico en la región de transición atlántico-mediterránea a partir de observaciones espaciales.

En este capítulo se presentará el estudio de la distribución espacial y las tendencias que muestra el CH₄ regional, a partir de las observaciones de los instrumentos TROPOMI y GOSAT. Se incluirá el estudio de la distribución espacial de XCH₄ registrado por el TROPOMI entre 2018 y 2023, para el sudoeste de la península Ibérica, y un análisis de usos del suelo para identificar las potenciales fuentes de CH₄. Se definirán cuatro áreas de interés, para las que se analizará su tendencia a corto plazo. La tendencia a largo plazo se estudiará con las observaciones del GOSAT registradas entre 2009 y 2023. Los resultados de este capítulo se publicaron en [Adame et al. \(2025\)](#) ([Anexo IV, artículo 3](#)).

3.3.1. Distribución espacial del metano y usos del suelo.

A partir de las observaciones de XCH₄ registradas por el TROPOMI durante el año 2022, seleccionado por ser el más reciente y con la mayor cantidad de datos disponibles en el periodo de 2018 a 2023, se generó un mapa promedio de toda la península ([Fig. 3.16](#)), el cual permitiría contextualizar el CH₄ del sudoeste de la península Ibérica.

Se observó que los niveles de XCH₄ más elevados se ubicaron en los dos principales valles de la península, el del Ebro al nordeste y el del Guadalquivir al sudoeste. En ambos, el uso principal del suelo se caracteriza por una combinación de actividades agrícolas y ganaderas, aunque presentan variaciones locales debidas a sus diferentes usos. En el valle del Ebro predominan las pequeñas explotaciones de regadío, mientras que, en el del Guadalquivir, prevalece la agricultura de secano a gran escala.

Adicionalmente, los humedales en ambos valles también pudieran contribuir a los niveles de XCH₄ observados, aunque estos se localizan principalmente en los deltas de sus respectivos ríos. Sin embargo, en cuanto al valle del Ebro, se pudieron observar niveles por encima de los 1905 nmol mol⁻¹ en una región que coincidía con la ubicación del humedal de Gallocanta, aunque este resultado deberá ser estudiado con mayor detalle en el futuro.

En la parte central de la península también se observaron niveles elevados de XCH₄. Esta región puede dividirse en dos subregiones, las submesetas norte y sur, ambas ampliamente deforestadas y caracterizadas por actividades agrarias y ganaderas. Los niveles de XCH₄ más elevados se observaron en la submeseta sur, posiblemente debido a la mayor extensión de explotaciones ganaderas y a la presencia de humedales naturales. Aunque menores, en comparación con las regiones anteriores que superaron los 1895 nmol mol⁻¹, también se observaron niveles elevados de XCH₄ en las áreas central y occidental de la península Ibérica (1860 – 1995 nmol mol⁻¹), en especial en

Extremadura, lo cual pudiera estar asociado con una mayor actividad ganadera en esta región. Asimismo, en la costa sudeste de la península Ibérica también se registraron niveles de XCH_4 por encima de los $1895 \text{ nmol mol}^{-1}$. Esta última región se caracteriza por la presencia de numerosos humedales naturales, como el de Santa Pola, y las dos grandes lagunas costeras de la Albufera y el mar Menor; así como, por arrozales y los humedales del parque nacional de Tablas de Daimiel.

En relación con las áreas marinas que rodean a la península, se pudieron observar valores superiores a los $1885 \text{ nmol mol}^{-1}$, especialmente en el Mediterráneo occidental; y concentraciones inferiores en el Atlántico. Respecto al Mediterráneo, los niveles de XCH_4 registrados no presentaron una distribución uniforme, localizándose los niveles más altos sobre el mar de Alborán, al este del estrecho de Gibraltar. Las concentraciones más altas de la parte atlántica se registraron próximas al estrecho, aunque menores en comparación que las obtenidas en el mar de Alborán. Por tanto, el estrecho de Gibraltar pudiera actuar como una región de convergencia y acumulación de XCH_4 , potencialmente transportado desde el Mediterráneo occidental.

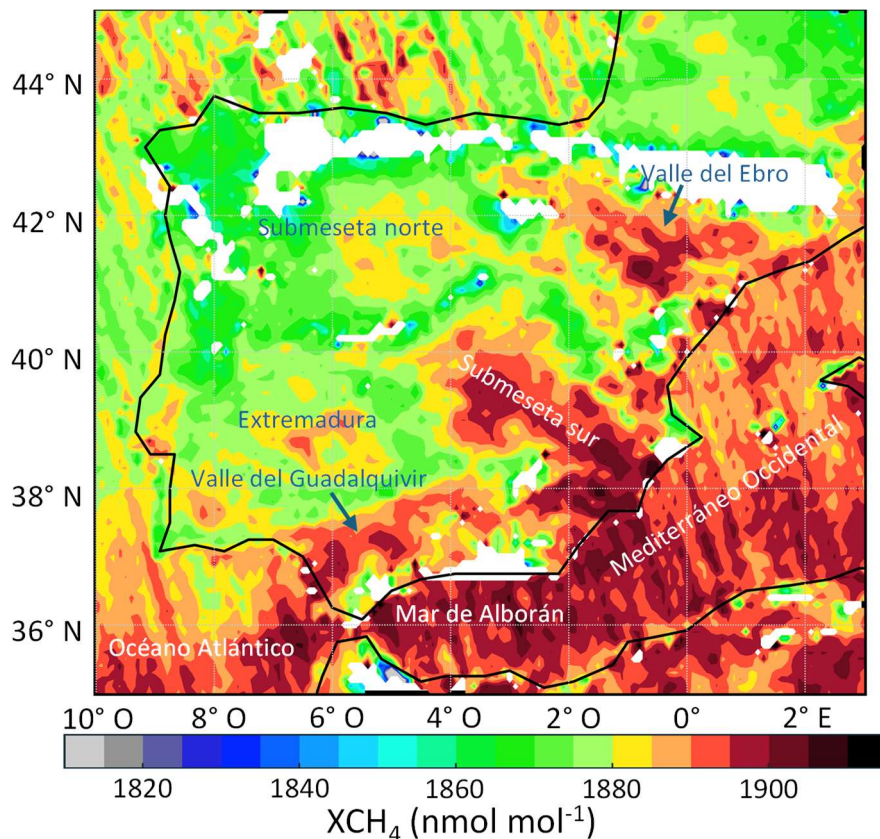


Fig. 3.16. Distribución media del XCH_4 en la península Ibérica en 2022, a partir de las observaciones de TROPOMI con una resolución espacial de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ (latitud x longitud).

Para explorar la distribución horizontal del CH₄, su evolución temporal y los posibles cambios en las tendencias del sudoeste de la península Ibérica, se definió la región que cubre el área de 35° a 38.3° N de latitud y de 4° a 9° O de longitud (Fig. 3.17).

Para estudiar su variación estacional, se utilizaron las observaciones diarias de TROPOMI registradas desde abril de 2018 a diciembre de 2023. En la Fig. 3.17 se muestra la distribución espacial del XCH₄ estacional. Para realizar una mejor interpretación de las observaciones de TROPOMI y conocer las potenciales fuentes de emisión, se emplearon los datos de uso de suelo del inventario más reciente de CORINE Land Cover (Fig. 3.18).

La distribución horizontal del XCH₄ no fue uniforme, consecuencia de las emisiones naturales y antropogénicas. En el área montañosa de Sierra Morena, ubicada al norte, se registraron los niveles de XCH₄ más bajos de la región de estudio, con una media inferior a los 1870 nmol mol⁻¹; este área se caracteriza por ser una zona natural y semi-natural, formada por bosques y explotaciones forestales, asociados fundamentalmente a espacios naturales protegidos.

En el valle del Guadalquivir se observaron concentraciones de XCH₄ más elevadas que en las regiones adyacentes, con picos que superaron los 1910 nmol mol⁻¹, en invierno y otoño. El uso del suelo en el valle se caracterizó por las actividades agrícolas. De acuerdo con las observaciones de TROPOMI, se pudieron identificar dos subregiones en el valle, la parte baja, que incluye al Parque Natural y Nacional de Doñana, además de los núcleos urbanos de Sevilla, Cádiz y Huelva; a esta región es a la que nos referiremos como valle del Guadalquivir-Doñana; y una región localizada en el área central y sudeste del valle.

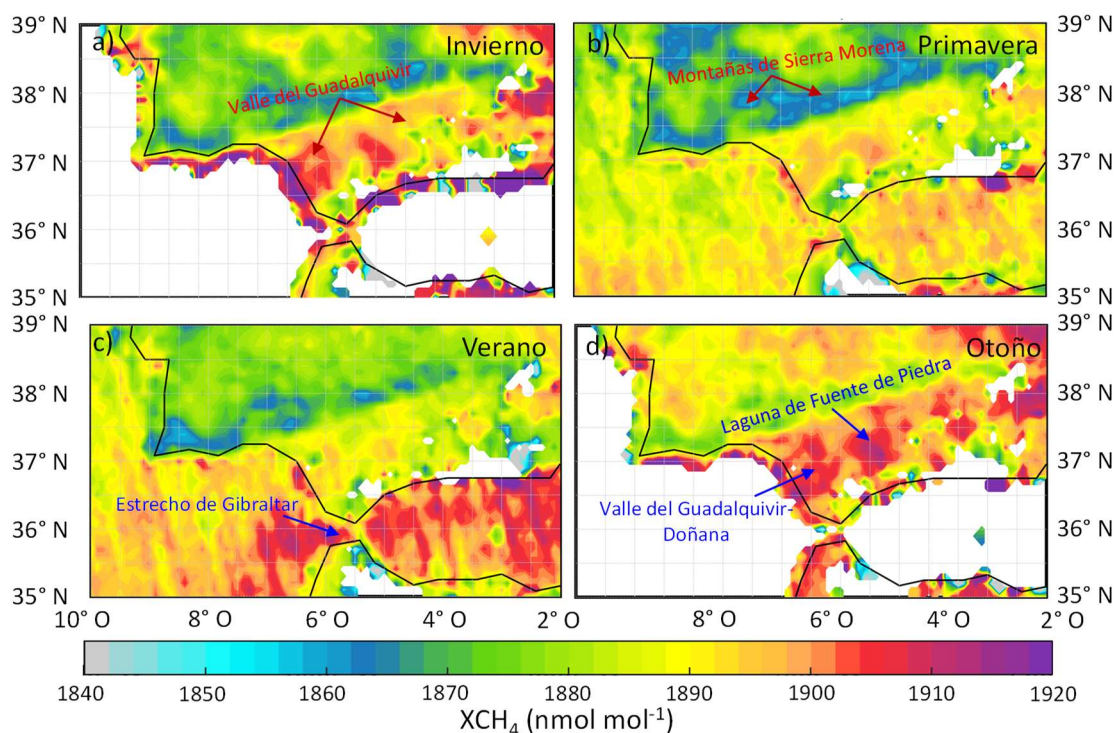


Fig. 3.17. Distribución estacional del XCH₄ en el sudoeste de la península Ibérica a partir de las medidas de TROPOMI (resolución espacial de 0.1° x 0.1°) desde abril de 2018 a diciembre 2023. Localización del valle del Guadalquivir-Doñana, humedal interior, sierra y el estrecho de Gibraltar.

Cerca de la costa, en la región valle del Guadalquivir-Doñana, se ubican arrozales y extensas marismas atlánticas, encontrándose la de mayor tamaño en el Parque Natural y Nacional de Doñana. Los elevados niveles de XCH₄ registrados por el TROPOMI, estarían potencialmente asociados a estas marismas y arrozales, especialmente durante el invierno y el otoño, momento en el que son inundadas y la actividad metanogénica es más intensa. No obstante, no debería descartarse la contribución potencial de las emisiones urbanas procedentes de Huelva y Sevilla.

Esto pudiera indicar que, aunque el CH₄ es emitido por fuentes naturales y antropogénicas, durante el invierno y el otoño las emisiones de origen natural adquieren mayor relevancia. Otra fuente antropogénica a destacar por sus concentraciones, se encuentra en el área de Lisboa, observándose niveles de XCH₄ elevados durante el invierno; sin embargo, el impacto en la región de estudio sería limitado en comparación con fuentes más cercanas.

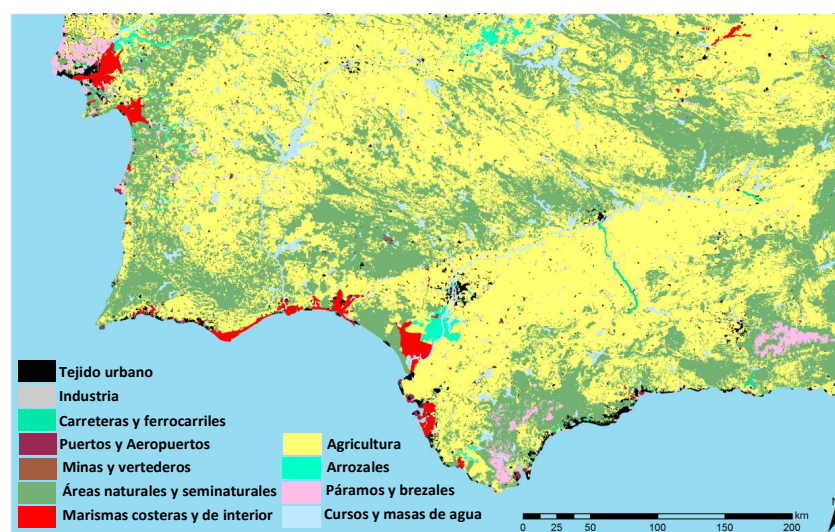


Fig. 3.18. Mapa de usos del suelo para la región de estudio (extensión total de 152711.21 km²), generado a partir de la base de datos CORINE Land Cover-2018 (CLMS, 2024).

Las observaciones de TROPOMI revelaron un área, en la región central del valle, con niveles de XCH₄ superiores a 1915 nmol mol⁻¹ durante el invierno y el otoño. De acuerdo con el mapa de uso de suelo (Fig. 3.18), en este área se localiza un lago natural, de agua salobre y poco profundo, conocido como Fuente de Piedra (de ahora en adelante referido como humedal interior). Este humedal se caracteriza por inundarse durante la temporada de lluvias y secarse casi por completo durante el verano. Este hallazgo es de

especial relevancia al tratarse de una de las principales fuentes de CH₄ natural del sudoeste Ibérico, y que coincide precisamente con un entorno protegido.

A fin de evitar la sobreestimación de las emisiones antropogénicas, se hace necesaria la realización de estudios adicionales en el futuro, enfocados a mejorar la comprensión de la dinámica del CH₄ en esta fuente.

Durante la primavera y particularmente durante el verano, se observaron niveles de XCH₄ elevados a ambos lados del estrecho de Gibraltar, en las áreas marinas del golfo de Cádiz y el mar de Alborán, llegando a presentar niveles superiores a los de las áreas continentales. La intensidad e influencia del anticiclón de las Azores, durante los meses cálidos, reduciría el intercambio de aire entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo, al provocar un estancamiento atmosférico y, en consecuencia, pudiera estar favoreciendo la acumulación del CH₄ a ambos lados del estrecho. Esta acumulación pudiera tener su origen en el CH₄ emitido por las áreas industriales de Algeciras (España) y de Tánger (Marruecos); así como, las emisiones debidas al transporte marítimo; o incluso el incremento de las emisiones marinas, debidas al aumento en la temperatura del agua (Ferrón et al., 2010). Además, los niveles elevados de XCH₄ observados en el área marina frente a la costa mediterránea pudieran corroborar la potencial contribución desde el Mediterráneo occidental.

3.3.2. Observaciones de metano con TROPOMI y tendencias a corto plazo.

A partir de lo observado en la Fig. 3.17, se identificaron cuatro regiones, caracterizadas por su diferente comportamiento y concentraciones, pudiendo ser representativas de entornos y usos de suelo distintos. En concreto, se seleccionaron dos áreas dentro y fuera del valle del Guadalquivir. Dentro de este se definió, el valle del Guadalquivir-Doñana (36.3° a 37.4° N, 5.6° a 7.6° O) y el humedal interior (36.7° a 37.4° N, 4.5° a 5.5° O). Mientras que, fuera del valle, un área montañosa de sierra Morena, que será referida simplemente como sierra (37.5° a 38.3° N, 5.8° a 7.4° O), y una zona marina cubriendo ambos lados del estrecho de Gibraltar (35.3° a 36.1° N, 4.5° a 7.2° O). En la Fig. A3.1 del Anexo III, se muestra la ubicación de las regiones estudiadas en esta sección.

Para cada una de estas regiones se extrajeron las series temporales de XCH₄ con TROPOMI, aplicando la metodología descrita en el Capítulo 2.4.3, para el periodo de 2018 a 2023, calculándose su tendencia a corto plazo (Fig. 3.19).

A partir de la evolución temporal de los valores diarios del XCH₄, se observó un ciclo anual con un máximo entre octubre y noviembre, y mínimo entre enero y febrero; pudiendo estar principalmente asociados a factores naturales, como la fenología de las especies naturales o a condiciones meteorológicas como las precipitaciones y la temperatura, en lugar de a factores antropogénicos, como el uso de combustibles fósiles o explotaciones agrarias.

A partir de las observaciones diarias en cada región, se calculó su valor medio del periodo completo; el más elevado se obtuvo para el humedal interior con 1888.7 ± 15.8 nmol mol^{-1} ; seguido del estrecho de Gibraltar y el valle del Guadalquivir-Doñana, con 1879.9 ± 17.6 nmol mol^{-1} y 1877.4 ± 20.9 nmol mol^{-1} , respectivamente. El mínimo se obtuvo en la sierra con 1871.9 ± 18.5 nmol mol^{-1} .

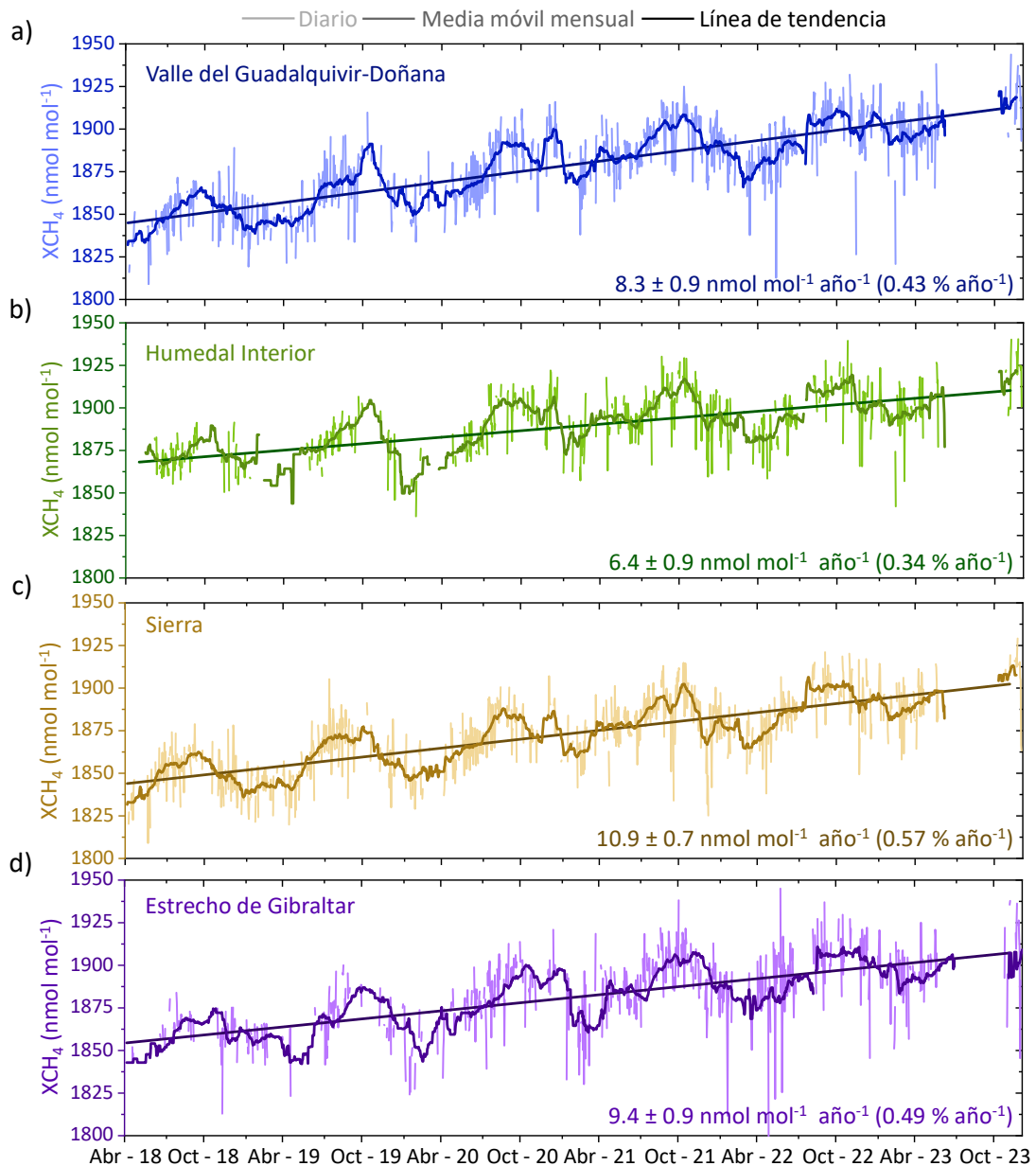


Fig. 3.19. Evolución diaria del XCH_4 observado con TROPOMI, media móvil mensual y línea de tendencia, usando las observaciones desde abril de 2018 a diciembre de 2023, en las regiones definidas como valle del Guadalquivir-Doñana (a), humedal interior (b), sierra (c) y estrecho de Gibraltar (d).

Estableciendo como punto de referencia el humedal interior, la sierra se ubica a ~ 150 km en dirección nordeste; y el área marítima del estrecho de Gibraltar a ~ 160 km al

sudoeste. La diferencia del XCH_4 , en valor absoluto, entre el humedal interior y la sierra fue de $16.8 \text{ nmol mol}^{-1}$, de $11.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ con el valle del Guadalquivir-Doñana y de $8.8 \text{ nmol mol}^{-1}$ con el estrecho de Gibraltar. Estos resultados pusieron de manifiesto las diferencias regionales del XCH_4 y como el TROPOMI puede identificarlas, siendo aquellas zonas con presencia de humedales (humedal interior y valle del Guadalquivir-Doñana) en las que se registraron los mayores niveles de XCH_4 .

De la evolución temporal de las observaciones diarias de XCH_4 , se calculó la tendencia en las cuatro regiones, usando el estimador estadístico de Theil-Sen. La tendencia más alta se obtuvo para la sierra con $10.9 \pm 0.7 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.57 \% \text{ año}^{-1}$), seguida del estrecho de Gibraltar con $9.4 \pm 0.9 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.49 \% \text{ año}^{-1}$). Las dos más bajas se encontraron en el valle del Guadalquivir-Doñana y el humedal interior, con $8.3 \pm 0.9 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.43 \% \text{ año}^{-1}$) y $6.4 \pm 0.9 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.34 \% \text{ año}^{-1}$), respectivamente.

En su conjunto, los resultados obtenidos revelaron la compleja dinámica del CH_4 a nivel regional. En las áreas con humedales se registraron los niveles más elevados, y actuaron como fuentes de CH_4 , pero se obtuvieron las tendencias más bajas, posiblemente debido a la menor inundación de los humedales, causada por el descenso en las precipitaciones y el aumento de las temperaturas. Por el contrario, en la sierra se observó el crecimiento más acelerado, pero los niveles más bajos de XCH_4 . Este incremento pudiera atribuirse a un aumento en la descomposición de materia orgánica, impulsado por el crecimiento de las temperaturas. Ambas hipótesis planteadas necesitaran ser contrastadas en futuros estudios.

La tendencia obtenida para el estrecho de Gibraltar pudiera tener su origen en las emisiones industriales de la zona y en el tráfico marítimo. De hecho, es una de las rutas marítimas más importante a nivel global, conectando el sudeste asiático con el centro y el norte de Europa, atravesando el estrecho. El CH_4 procedente del Mediterráneo occidental, también pudiera estar contribuyendo. En los últimos años, se ha producido un notable incremento en las actividades portuarias e industriales de Algeciras y Tánger, por lo que no se descartarían como potenciales fuente de emisión (CECIT, 2022; TMSA, 2022; AGI, 2023; Puertos del Estado, 2024).

3.3.3. Tendencia a largo plazo del metano observado con GOSAT.

Dado los resultados obtenidos de las tendencias en la sección anterior, se consideró de interés extender su estudio para un periodo más largo. Para ello, se utilizaron las observaciones diarias registradas con el instrumento GOSAT, analizando la evolución temporal del XCH_4 en el sudoeste de la península Ibérica ($35.0^\circ - 38.3^\circ \text{ N}$, $4.0^\circ - 9.0^\circ \text{ O}$), entre abril de 2009 y diciembre de 2023 (Fig. 3.20). A partir de su evolución temporal, se calculó la tendencia, obteniéndose un valor de $8.7 \pm 0.3 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.46 \% \text{ año}^{-1}$).

Se desconoce si la tendencia obtenida es únicamente representativa de esta región o bien pudiera ser extrapolable a otras de similares características. Para investigarlo, se analizó la evolución temporal del XCH_4 y su tendencia, en dos regiones de una latitud similar y ubicadas al oeste y este de nuestra región de estudio; en el océano Atlántico ($36.7^\circ - 40.2^\circ$ N, $24.2 - 29.2^\circ$ O) y el Mediterráneo central ($33.5^\circ - 37.0^\circ$ N, $10.1^\circ - 15.2^\circ$ E) (Fig. 3.21). En estas dos zonas se ubican dos estaciones de la NOAA en las cuales se mide CH_4 en superficie (Fig. A3.1 del Anexo III): Azores en la isla de Terceira, en el Atlántico (38.8° N, 27.4° O), y Lampedusa en el Mediterráneo central (35.5° N, 12.6° E). Las medias mensuales de ambas estaciones se descargaron del repositorio de la NOAA (NOAA, 2024). La evolución temporal de las series, así como su tendencia, se encuentran en la Fig. A3.2 del Anexo III.

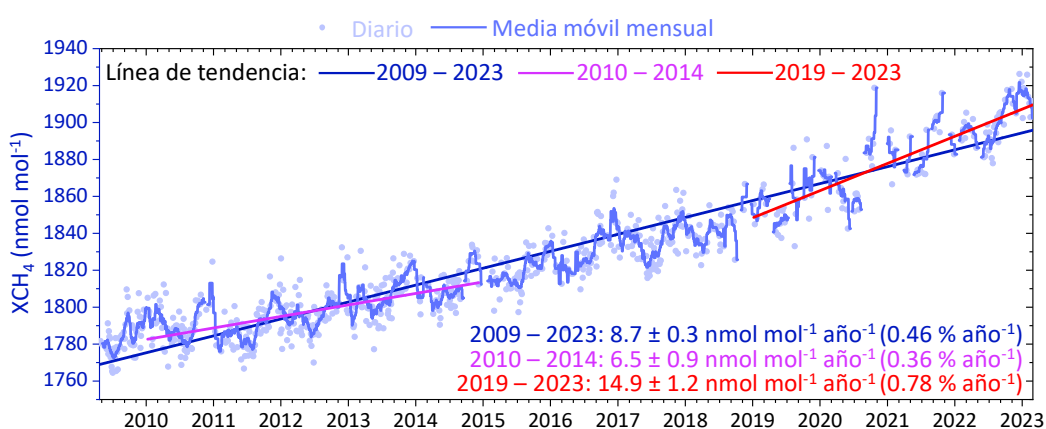


Fig. 3.20. Evolución diaria del XCH_4 registrado con GOSAT, media móvil mensual, y líneas de tendencia en los periodos 2009 a 2023, 2010 a 2014 y 2019 a 2023, en el sudoeste de la península Ibérica ($35.0^\circ - 38.3^\circ$ N, $4.0^\circ - 9.0^\circ$ O).

A partir de las observaciones del GOSAT se obtuvo una tendencia de $10.0 \pm 0.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.53 % año⁻¹) para el Atlántico, y de $9.6 \pm 0.2 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.50 % año⁻¹) para el Mediterráneo central. Analizando las observaciones de superficie, se calculó una tendencia para Azores y Lampedusa de $9.4 \pm 0.7 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.40 % año⁻¹) y de $8.8 \pm 0.5 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.37 % año⁻¹), respectivamente. Las tendencias obtenidas con las medidas de superficie fueron coherentes con las de GOSAT.

Para la región atlántica se obtuvo una tendencia ligeramente superior a la del Mediterráneo central; pudiendo atribuirse a la influencia del CH_4 transportado desde el Norte de América por los vientos del oeste (Zhang et al., 2017; Cheng et al. 2022). No obstante, en ambas regiones, se observó un crecimiento ligeramente superior al obtenido para el sudoeste de la península Ibérica.

En general, para las tres regiones analizadas, se obtuvieron resultados similares a los de otros observatorios. Por ejemplo, en la estación de fondo mediterráneo de Finokalia, en

Grecia, se calculó una tendencia de $7.5 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ para el periodo de 2002 a 2021 (Gialesakis et al., 2023). Asimismo, en el Centro de Investigación de la Baja Atmósfera (CIBA), situado en una región rural-natural al norte de la península Ibérica, se obtuvo una tendencia de $8.8 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$, para el periodo de 2010 a 2021 (Pérez et al., 2022).

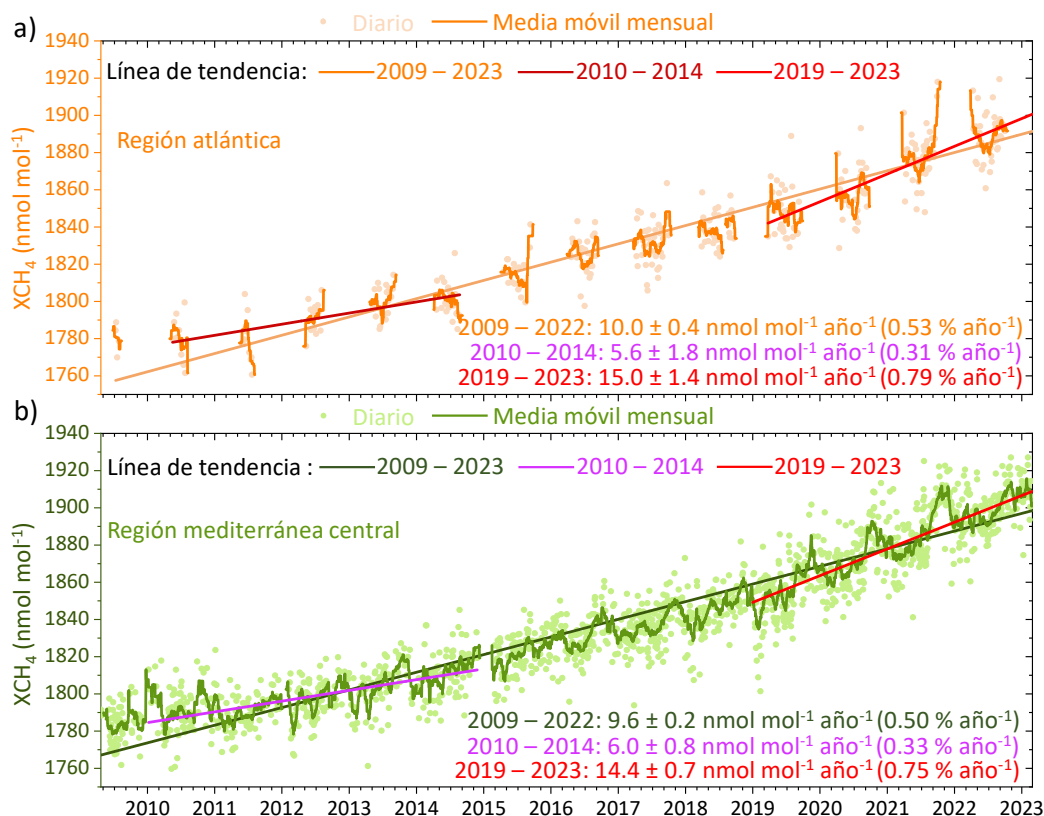


Fig. 3.21. Evolución diaria del XCH_4 registrado con GOSAT, media móvil mensual, y líneas de tendencia en los periodos 2009 a 2023, 2010 a 2014 y 2019 a 2023, en las regiones atlántica (36.7°–40.2° N, 24.2°–29.2° O) (a) y mediterránea central (33.5°–37.0° N, 10.1°–15.2° E) (b).

Estudios recientes indican que la tendencia del CH_4 a escala global se está acelerando, desconociéndose, en la actualidad, cuáles son las causas exactas de este fenómeno (Turner et al., 2019; Feng et al., 2022). De entre las distintas hipótesis planteadas, este incremento estaría asociado al aumento de las emisiones de CH_4 (Schaefer et al., 2016; Worden et al., 2017; Dean et al., 2018; Jackson et al., 2020) y a la reducción a escala global de los niveles de radical OH (Zhao et al., 2019; Feng et al., 2023). Por ello, se consideró de interés investigar los potenciales cambios en la tendencia del CH_4 en el sudoeste de la península Ibérica.

Para este estudio, se definieron dos periodos de cinco años, al principio y final de la serie, concretamente desde 2010 hasta 2014, y desde 2019 hasta 2023. Las tendencias obtenidas fueron de $6.5 \pm 0.9 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.36 % año⁻¹); y de $14.9 \pm 1.2 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (0.75 % año⁻¹).

$^1 \text{ año}^{-1}$ ($0.78 \% \text{ año}^{-1}$), respectivamente (Fig. 3.20). La tendencia para este último periodo fue similar a la obtenida con los datos registrados en El Arenosillo desde septiembre de 2019 a diciembre de 2023, con un valor de $12.1 \pm 1.1 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Padilla et al., 2024).

El ratio entre la tendencia del 2019 – 2023 y la del 2010 – 2014, fue de 2.3; por tanto, la tendencia en los últimos cinco años en el sudoeste de la península Ibérica se ha duplicado. Aplicando la misma metodología, se calcularon las tendencias para la región atlántica y mediterránea. En el Atlántico se obtuvieron tendencias de $5.6 \pm 1.8 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.31 \% \text{ año}^{-1}$) y de $15.0 \pm 1.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.79 \% \text{ año}^{-1}$) para el 2010 – 2014 y 2019 – 2023, respectivamente. Mientras que, en el Mediterráneo central, fueron de $6.0 \pm 0.8 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.33 \% \text{ año}^{-1}$) y $14.4 \pm 0.7 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.75 \% \text{ año}^{-1}$). Ambas regiones siguieron un comportamiento similar al del sudoeste de la península Ibérica, obteniéndose un ratio entre las tendencias de ambos periodos de 2.7 para el Atlántico y de 2.4 para el Mediterráneo central.

Asimismo, a partir de las observaciones de superficie de las estaciones de la NOAA (Anexo III), se calcularon tendencias de $9.3 \pm 4.4 \text{ nmol nmol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.40 \% \text{ año}^{-1}$) y $17.1 \pm 3.3 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.70 \% \text{ año}^{-1}$) en el caso de Azores (2010 – 2014 y 2019 – 2023, respectivamente); y de $4.5 \pm 3.7 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.20 \% \text{ año}^{-1}$) y $14.2 \pm 3.2 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ($0.58 \% \text{ año}^{-1}$) para Lampedusa (Fig. A3.2). Con estas tendencias se obtuvieron ratios para Azores y Lampedusa de 1.8 y 3.1, respectivamente.

El ratio de las tendencias de los periodos de 2019 a 2023 y de 2010 a 2014 fue mayor a dos, en las tres regiones, indicando una clara aceleración de la tendencia. Este incremento fue más acusado en el Mediterráneo central, seguido del sudoeste de la península Ibérica y la región atlántica. De hecho, la tendencia en el Mediterráneo central se triplicó, mientras que, en el sudoeste de la península Ibérica se multiplicó por casi 2.5. Estos resultados pudieran indicar la existencia de un gradiente de oeste a este; el cual pudiera estar potencialmente asociado a la influencia continental de emisiones antropogénicas, hipótesis que debiera ser analizada en el futuro.

A fin de identificar cuándo se produjo el cambio de la tendencia, se calcularon las tasas de crecimiento anuales para las tres regiones, cuya evolución temporal se presenta en la Fig. 3.22. Desde 2017 hasta 2019 se observó un crecimiento constante, y desde entonces, las tasas de crecimiento superaron los $10 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$, con picos entre 2019 y 2023. La reducción de las emisiones debida al COVID-19 y posterior reactivación de la actividad antropogénica, pudiera explicar el pico observado en 2021 para el sudoeste de península Ibérica y la región atlántica, de $15 - 20 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ año}^{-1}$; no observándose en el Mediterráneo central. Estos resultados revelaron un cambio en la tendencia de XCH_4 , en esta extensa región de las latitudes medias del hemisferio norte.

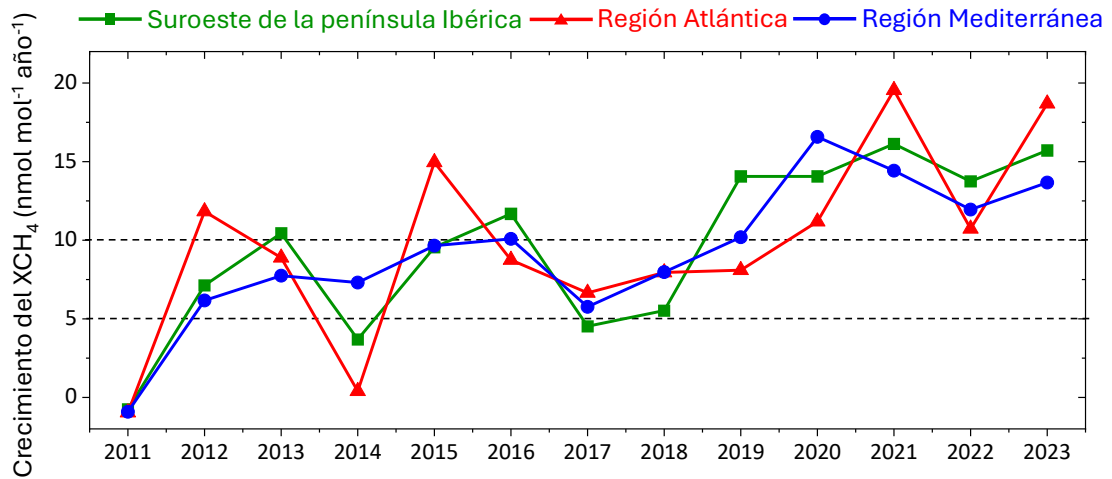


Fig. 3.22. Evolución de la tasa de crecimiento anual del XCH₄ obtenido con las observaciones del GOSAT (periodo de 2011 a 2023) para el sudoeste de la península Ibérica (35.0° – 38.3° N, 4.0° – 9.0° O), la región atlántica (36.7° – 40.2° N and 24.2° – 29.2° O) y el Mediterráneo central (33.5° – 37.0° N, 10.1° – 15.2° E).

Capítulo 4. Conclusiones.

De los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Los ciclos anuales y diarios del CO y el CH₄, registrados en el observatorio atmosférico de El Arenosillo, están influenciados principalmente por la actividad fotoquímica, la estabilidad vertical y las emisiones.
2. Los potenciales cambios de los patrones meteorológicos, además del aumento de la frecuencia e intensidad de los incendios forestales, pudieran estar contrarrestando la reducción de las emisiones de CO. Esta hipótesis, pudieran explicar que la tendencia decreciente de la concentración de CO sea tres veces inferior, en porcentaje, a la de sus emisiones.
3. Se ha podido conocer que, a escala regional, los escenarios meteorológicos modulan los ciclos diarios de CH₄. Gracias a las observaciones de TROPOMI, el cálculo de retrotrayectorias de masas de aire generadas por HYSPLIT y los campos de viento de ERA5 (ECMWF), se ha determinado que el interior del valle del Guadalquivir estaría contribuyendo a los niveles registrados de CH₄. Sin descartar, las contribuciones asociadas al transporte de media y larga distancia desde el Mediterráneo occidental.
4. A partir de las observaciones de CH₄ con TROPOMI, se ha podido conocer que los humedales presentan las mayores concentraciones del sudoeste de la península, pero las tendencias más bajas en el periodo de 2019 a 2023. Mientras que, en sierra Morena se registraron los niveles más bajos, pero la tendencia más alta.
5. Con las medidas de CH₄ del instrumento GOSAT desde 2009 a 2023, se ha conocido que desde 2019, se ha acelerado su tendencia. Se desconoce en detalle cuáles han sido las causas, por tanto, continuar realizando estudios a nivel regional sobre la dinámica del CH₄, es imprescindible.

Futuras líneas de investigación.

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, han mejorado nuestro conocimiento sobre estos gases en esta región, sin embargo, es evidente la necesidad de continuar con esta línea de investigación. Por ello, se plantean los siguientes estudios potenciales:

- Realizar estudios similares de los niveles y tendencias del CO y sus emisiones, en otras regiones de la costa atlántica de la Europa occidental.
- Analizar la tendencia de los escenarios meteorológicos regionales y su impacto en los niveles de CO y CH₄.
- Estudiar la frecuencia y ocurrencia del impacto de los incendios forestales en el sudoeste de la península Ibérica y su influencia en los niveles de ambos gases.

- Investigar cómo influyen el CO y el CH₄ en los niveles y el comportamiento del O₃ superficial de la región de estudio.
- Analizar los cambios en las precipitaciones y las temperaturas en las regiones de sierra y del humedal de Fuente de Piedra, y su efecto en las potenciales emisiones de CH₄.
- Analizar la tendencia de CH₄ en otras regiones, a fin de conocer las causas su aceleración y comprobar si son similares a los obtenidos en esta Tesis Doctoral.

Bibliografía.

Adame, J.A., Gutierrez-Alvarez, I., Bolivar, J.P., Yela, M., 2020a. Ground-based and OMI-TROPOMI NO₂ measurements at El Arenosillo observatory: Unexpected upward trends. *Environ. Pollut.* 264, 114771. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114771>.

Adame, J.A., Hernández-Ceballos, M.A., Bolívar, J.P., De la Morena, B., 2012. Assessment of an air pollution event in the southwestern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.* 55, 245–256. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2012.03.010>.

Adame, J.A., Lope, L., Hidalgo, P.J., Sorribas, M., Gutiérrez-Álvarez, I., del Águila, A., Saiz-Lopez, A., Yela, M., 2018. Study of the exceptional meteorological conditions, trace gases and particulate matter measured during the 2017 forest fire in Doñana Natural Park, Spain. *Sci. Total Environ.* 645, 710–720. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.181>.

Adame, J.A., Lope, L., Sorribas, M., Notario, A., Yela, M., 2020b. SO₂ measurements in a clean coastal environment of the southwestern Europe: Sources, transport and influence in the formation of secondary aerosols. *Sci Total Environ* 716. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137075>.

Adame, J.A., Notario, A., Cuevas, C.A., Saiz-Lopez, A., 2022. Saharan air outflow variability in the 1980–2020 period. *Sci. Total Environ.* 839, 156268. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.156268>.

Adame, J.A., Padilla, R., Gutierrez-Alvarez, I., Bogeat, J.A., Lopez, A., Yela, M., 2024. Greenhouse gases in the tall tower of El Arenosillo station in Southwestern Europe: First-year of measurements. *Atmos. Res.* 299, 107221. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2024.107221>.

Adame, J.A., Padilla, R., Parker, R.J., Hidalgo, P.J., 2025. Spatial distribution pattern and long-term trend of atmospheric methane in the Atlantic-Mediterranean transition region based on TROPOMI and GOSAT measurements. *Sci. Total Environ.* 958, 178006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178006>.

Adame, J.A., Serrano, E., Bolívar, J.P., de la Morena, B.A., 2010. On the Tropospheric Ozone Variations in a Coastal Area of Southwestern Europe under a Mesoscale Circulation. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 49, 748–759. <https://doi.org/10.1175/2009JAMC2097.1>.

AGI (Asociación de Grandes Industrias de Campo de Gibraltar), 2023. Memoria Anual 2023. Recuperado de: <https://agicg.es/wp-content/uploads/Memoria-Anual-AGI-2023.pdf> (último acceso 05/01/2025).

Àgueda, A., Grossi, C., Pastor, E., Rioja, E., Sánchez-García, L., Batet, Ò., Curcoll, R., Ealo, M., Nofuentes, M., Occhipinti, P., Rodó, X., Morguá, J.A., 2017. Temporal and spatial variability of ground level atmospheric methane concentrations in the Ebro River Delta. *Atmos. Pollut. Res.* 8, 741–753. <https://doi.org/10.1016/J.APR.2017.01.009>.

Ahmed, E., Kim, K.H., Jeon, E.C., Brown, R.J.C., 2015. Long term trends of methane, non-methane hydrocarbons, and carbon monoxide in urban atmosphere. *Sci. Total Environ.* 518–519, 595–604. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.02.058>.

AIRS Project, 2019. Aqua/AIRS L3 Daily Standard Physical Retrieval (AIRS-only) 1 degree x 1 degree V7.0. <https://doi.org/10.5067/UO3Q64CTTS1U>.

Allen, M.R., Dube, O.P., Solecki, W., Aragón-Durand, G., Cramer, W., Humphreys, S., Kainuma, M., Kala, J., Mahowald, N., Mulugetta, Y., Perez, R., Wairiu, M., Zickfeld, K., 2018. Framing and Context. In: *Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.003>.

Andreae, M.O., 2019. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning - An updated assessment. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 8523–8546. <https://doi.org/10.5194/ACP-19-8523-2019>.

Apituley, A., Pedernana, M., Sneep, M., Pepijn, J., Loyola, D., Hasekamp, O., Delgado, A.L., Borsdorff, T., 2022. Sentinel-5 precursor/TROPOMI Level 2 Product User Manual Methane document number: SRON-S5P-LEV2-MA-001.

Aune-Lundberg, L., Strand, G.H., 2021. The content and accuracy of the CORINE Land Cover dataset for Norway. *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.* 96, 102266. <https://doi.org/10.1016/J.JAG.2020.102266>.

Balcombe, P., Speirs, J.F., Brandon, N.P., Hawkes, A.D., 2018. Methane emissions: choosing the right climate metric and time horizon. *Environ. Sci. Process. Impacts.* 20, 1323–1339. <https://doi.org/10.1039/C8EM00414E>.

Bansal, S., Tangen, B., Finocchiaro, R., 2018. Diurnal Patterns of Methane Flux from a Seasonal Wetland: Mechanisms and Methodology. *Wetlands* 38, 933–943. <https://doi.org/10.1007/S13157-018-1042-5>.

Bedoya-Valestt, S., Azorin-Molina, C., Gimeno, L., Guijarro, J.A., Sanchez-Morcillo, V.J., Aguilar, E., Brunet, M., 2022. Opposite trends of sea-breeze speeds and gusts in Eastern Spain, 1961–2019. *Clim. Dyn.* 60, 2847–2869. <https://doi.org/10.1007/S00382-022-06473-0>.

Borge, R., Requía, W.J., Yagüe, C., Jhun, I., Koutrakis, P., 2019. Impact of weather changes on air quality and related mortality in Spain over a 25-year period [1993–2017]. *Environ. Int.* 133, 105272. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.105272>.

Bruhn, D., Albert, K.R., Mikkelsen, T.N., Ambus, P., 2013. UV-induced carbon monoxide emission from living vegetation. *Biogeosciences* 10, 7877–7882. <https://doi.org/10.5194/BG-10-7877-2013>.

Buchholz, R.R., Worden, H.M., Park, M., Francis, G., Deeter, M.N., Edwards, D.P., Emmons, L.K., Gaubert, B., Gille, J., Martínez-Alonso, S., Tang, W., Kumar, R., Drummond, J.R., Clerbaux, C., George, M., Coheur, P.F., Hurtmans, D., Bowman, K.W., Luo, M., Payne, V.H., Worden, J.R., Chin, M., Levy, R.C., Warner, J., Wei, Z., Kulawik, S.S., 2021. Air pollution trends measured from Terra: CO and AOD over industrial, fire-prone, and background regions. *Remote. Sens. Environ.* 256, 112275. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2020.112275>.

Burke, M., Hsiang, S.M., Miguel, E., 2015. Global non-linear effect of temperature on economic production. *Nature* 2015 527, 235–239. <https://doi.org/10.1038/nature15725>.

Büttner, G., Kosztra, B., Maucha, G., Pataki, R., Kleeschulte, S., Hazeu, G., Vittek, M., Littkopf, A., 2021. CORINE Land Cover (from 1990 to 2018) and CORINE Land Cover Changes (Version 1.0). <https://land.copernicus.eu/en/products/corine-land-cover>

C3S, 2024. ERA5 hourly data on single levels from 1940 to present. Recuperado de <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/dataset/reanalysis-era5-single-levels?tab=overview> (último acceso 13/2/2024).

Callewaert, S., Brioude, J., Langerock, B., Dufлот, V., Fonteyn, D., Müller, J.F., Metzger, J.M., Hermans, C., Kumps, N., Ramonet, M., Lopez, M., Mahieu, E., De Mazière, M., 2022. Analysis of CO₂, CH₄, and CO surface and column concentrations observed at Réunion Island by assessing WRF-Chem simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 7763–7792. <https://doi.org/10.5194/ACP-22-7763-2022>.

CAMS, 2016. CAMS Global near real time data. Recuperado de <https://atmosphere.copernicus.eu/global-near-real-time-data-access> (último acceso 13/2/2024).

CAMS, 2020. CAMS global emission inventories. Recuperado de <https://ads.atmosphere.copernicus.eu/cdsapp#!/dataset/cams-global-emission-inventories?tab=overview> (último acceso 13/2/2024).

CAMS, 2022. CAMS global reanalysis (EAC4). Recuperado de <https://ads.atmosphere.copernicus.eu/cdsapp#!/dataset/cams-global-reanalysis-eac4?tab=overview> (último acceso 13/2/2024).

CAMS, 2023. EQA reports of global services. Recuperado de <https://atmosphere.copernicus.eu/eqa-reports-global-services> (último acceso 13/2/2024).

Canadell, J.G., Monteiro, P.M.S., Costa, M.H., Cotrim da Cunha, L., Cox, P.M., Eliseev, A.V., Henson, S., Ishii, M., Jaccard, S., Koven, C., Lohila, A., Patra, P.K., Piao, S., Rogelj, J., Syampungani, S., Zaehle, S., Zickfeld, K., 2021. Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks, en *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos, 673–816. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.007>.

Cavanagh, L.A., Schadt, C.F., Robinson, E., 1969. Atmospheric Hydrocarbon and Carbon Monoxide Measurements at Point Barrow, Alaska. *Environ. Sci. Technol.* 3, 251–257. https://doi.org/10.1021/ES60026A002/ASSET/ES60026A002.FP.PNG_V03.

CECIT (Cámara de Comercio de España en Tánger), 2022. Tánger y el norte de Marruecos: Una región en crecimiento. Recuperado de: <https://revistasice.com/index.php/BICE/article/view/7518/7607> (último acceso 05/01/2025).

Cezard, N., Cezard, N., Mehaute, S. Le, Gouët, J. Le, Valla, M., Goular, D., Fleury, D., Planchat, C., Dolfi-Bouteyre, A., 2020. Performance assessment of a coherent DIAL-Doppler fiber lidar at 1645 nm for remote sensing of methane and wind. *Optics Express*, 15, 22345–22357. <https://doi.org/10.1364/OE.394553>.

Chan, L.Y., Chan, C.Y., Liu, H.Y., Christopher, S., Oltmans, S.J., Harris, J.M., 2000. A case study on the biomass burning in southeast Asia and enhancement of tropospheric ozone over Hong Kong. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1479–1482. <https://doi.org/10.1029/1999GL010855>.

Chandra, N., Lal, S., Venkataramani, S., Patra, P.K., Arora, A., Gadhavi, H., 2024. Recent decline in carbon monoxide levels observed at an urban site in Ahmedabad, India. *Environ. Sci. & Pollut.* 31, 39678–39689. <https://doi.org/10.1007/S11356-024-33813-W>.

Chandra, N., Patra, P.K., Bisht, J.S.H., Ito, A., Umezawa, T., Saigusa, N., Morimoto, S., Aoki, S., Janssens-Maenhout, G., Fujita, R., Takigawa, M., Watanabe, S., Saitoh, N., Canadell, J.G., 2021. Emissions from the Oil and Gas Sectors, Coal Mining and Ruminant Farming Drive Methane Growth over the Past Three Decades. *J. Meteorol. Soc. Jpn.. Ser. II* 99, 309–337. <https://doi.org/10.2151/JMSJ.2021-015>.

Chen, H., Winderlich, J., Gerbig, C., Hofer, A., Rella, C.W., Crosson, E.R., Van Pelt, A.D., Steinbach, J., Kolle, O., Beck, V., Daube, B.C., Gottlieb, E.W., Chow, V.Y., Santoni,

G.W., Wofsy, S.C., 2010. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 375–386. <https://doi.org/10.5194/AMT-3-375-2010>.

Cheng, C.-H., Redfern, S.A.T., 2022. Impact of interannual and multidecadal trends on methane-climate feedbacks and sensitivity. *Nat. Commun.* 13, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31345-w>.

Cheng, Z., Morgenstern, M., Zhang, B., Fraund, M., Lata, N.N., Brimberry, R., Marcus, M.A., Mazzoleni, L., Fialho, P., Henning, S., Wehner, B., Mazzoleni, C., China, S., 2022. Particle phase-state variability in the North Atlantic free troposphere during summertime is determined by atmospheric transport patterns and sources. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 9033–9057. <https://doi.org/10.5194/acp-22-9033-2022>.

Clemishaw, K.C., 2004. A Review of Instrumentation and Measurement Techniques for Ground-Based and Airborne Field Studies of Gas-Phase Tropospheric Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 34, 1–108. <https://doi.org/10.1080/10643380490265117>.

Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., Turquety, S., Mégie, G., Coheur, P.F., 2003. Trace gas measurements from infrared satellite for chemistry and climate applications. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1495–1508. <https://doi.org/10.5194/ACP-3-1495-2003>.

CLMS, 2024. CORINE Land Cover. Recuperado de <https://land.copernicus.eu/en/products/corine-land-cover> (último acceso 13/2/2024).

Cohen, J., Screen, J.A., Furtado, J.C., Barlow, M., Whittleston, D., Coumou, D., Francis, J., Dethloff, K., Entekhabi, D., Overland, J., Jones, J., 2014. Recent Arctic amplification and extreme mid-latitude weather. *Nat. Geosci.* 7, 627–637. <https://doi.org/10.1038/ngeo2234>.

Conil, S., Helle, J., Langrene, L., Laurent, O., Delmotte, M., Ramonet, M., 2019. Continuous atmospheric CO₂, CH₄ and CO measurements at the Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) station in France from 2011 to 2018. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 6361–6383. <https://doi.org/10.5194/AMT-12-6361-2019>.

Conte, L., Szopa, S., Séférian, R., Bopp, L., 2019. The oceanic cycle of carbon monoxide and its emissions to the atmosphere. *Biogeosciences* 16, 881–902. <https://doi.org/10.5194/BG-16-881-2019>.

Copernicus, 2024a. About Copernicus. Recuperado de <https://www.copernicus.eu/en/about-copernicus> (último acceso 12/2/24).

Copernicus, 2024b. Copernicus in detail. Recuperado de <https://www.copernicus.eu/en/about-copernicus/copernicus-detail> (último acceso 12/2/24).

Copernicus, 2023. Copernicus Browser. Recuperado de <https://dataspace.copernicus.eu/browser/> (último acceso 13/2/2024). Dimitriou, K., Bougiatioti, A., Ramonet, M., Pierros, F., Michalopoulos, P., Liakakou, E., Solomos, S., Quehe, P.Y., Delmotte, M., Gerasopoulos, E., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2021. Greenhouse gases (CO₂ and CH₄) at an urban background site in Athens, Greece: Levels, sources and impact of atmospheric circulation. *Atmos. Environ.* 253, 118372. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2021.118372>.

de la Paz, M., Huertas, I.E., Flecha, S., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2015. Nitrous oxide and methane in Atlantic and Mediterranean waters in the Strait of Gibraltar: Air-sea fluxes and inter-basin exchange. *Prog. Oceanogr.* 138, 18–31. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2015.09.009>.

De Mazière, M., Thompson, A.M., Kurylo, M.J., Wild, J.D., Bernhard, G., Blumenstock, T., Braathen, G.O., Hannigan, J.W., Lambert, J.C., Leblanc, T., McGee, T.J., Nedoluha, G., Petropavlovskikh, I., Seckmeyer, G., Simon, P.C., Steinbrecht, W., Strahan, S.E., 2018. The Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC): History, status and perspectives. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 4935–4964. <https://doi.org/10.5194/ACP-18-4935-2018>.

Dean, J.F., Middelburg, J.J., Röckmann, T., Aerts, R., Blauw, L.G., Egger, M., Jetten, M.S.M., de Jong, A.E.E., Meisel, O.H., Rasigraf, O., Slomp, C.P., in't Zandt, M.H., Dolman, A.J., 2018. Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World. *Rev. Geophys.* 56, 207–250. <https://doi.org/10.1002/2017RG000559>.

Deeter, M.N., Emmons, L.K., Francis, G.L., Edwards, D.P., Gille, J.C., Warner, J.X., Khatatov, B., Ziskin, D., Lamarque, J.F., Ho, S.P., Yudin, V., Attié, J.L., Packman, D., Chen, J., Mao, D., Drummond, J.R., 2003. Operational carbon monoxide retrieval algorithm and selected results for the MOPITT instrument. *J. Geophys. Res.* 108, 4399. <https://doi.org/10.1029/2002JD003186>.

Derwent, R.G., Parrish, D.D., Simmonds, P.G., O'Doherty, S.J., Spain, T.G., 2020. Seasonal cycles in baseline mixing ratios of a large number of trace gases at the Mace Head, Ireland atmospheric research station. *Atmos. Environ.* 233, 117531. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2020.117531>.

Dils, B., Buchwitz, M., Reuter, M., Schneising, O., Boesch, H., Parker, R., Guerlet, S., Aben, I., Blumenstock, T., Burrows, J.P., Butz, A., Deutscher, N.M., Frankenberg, C., Hase, F., Hasekamp, O.P., Heymann, J., De Mazière, M., Notholt, J., Sussmann, R., Warneke, T., Griffith, D., Sherlock, V., Wunch, D., 2014. The greenhouse gas climate

change initiative (GHG-CCI): Comparative validation of GHG-CCI SCIAMACHY/ENVISAT and TANSO-FTS/GOSAT CO₂ and CH₄ retrieval algorithm products with measurements from the TCCON. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 1723–1744. <https://doi.org/10.5194/AMT-7-1723-2014>.

Directiva (UE) 2024/2881 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2024, sobre la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, (versión refundida). *Diario Oficial de la Unión Europea*, 2881, de 20 de noviembre de 2024. <https://data.europa.eu/eli/dir/2024/2881/spa>.

dos Santos, O.N., Hoinaski, L., 2021. Incorporating gridded concentration data in air pollution back trajectories analysis for source identification. *Atmos. Res.* 263, 105820. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2021.105820>.

Draxler, R.R., Hess, G.D., 1997. Description of the HYSPLIT4 modeling system. https://www.arl.noaa.gov/wp_arl/wp-content/uploads/documents/reports/arl-224.pdf.

ECMWF, 2016a. IFS Documentation CY41R2 - Part VII: ECMWF Wave Model. ECMWF. <https://doi.org/10.21957/672v0alz>.

ECMWF, 2016b. IFS Documentation CY41R2 - Part II: Data Assimilation. ECMWF. <https://doi.org/10.21957/vhe0zlxr8>.

ECMWF, 2023. L137 model level definitions. Recuperado de <https://confluence.ecmwf.int/display/UDOC/L137+model+level+definitions> (último acceso 12/12/24).

Fan, L., Wan, Y., Dai, Y., 2024. An Improved CH₄ Profile Retrieving Method for Ground-Based Differential Absorption Lidar. *Atmosphere* 2024, Vol. 15, Page 937 15, 937. <https://doi.org/10.3390/ATMOS15080937>.

Feng, L., Palmer, P.I., Parker, R.J., Lunt, M.F., Bösch, H., 2023. Methane emissions are predominantly responsible for record-breaking atmospheric methane growth rates in 2020 and 2021. *Atmos. Chem. Phys.* 23, 4863–4880. <https://doi.org/10.5194/ACP-23-4863-2023>.

Feng, L., Palmer, P.I., Zhu, S., Parker, R.J., Liu, Y., 2022. Tropical methane emissions explain large fraction of recent changes in global atmospheric methane growth rate. *Nat. Commun.* 2022 13, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28989-z>.

Fernández-Duque, B., Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2017. Temporal patterns of CO₂ and CH₄ in a rural area in northern Spain described by a harmonic equation over 2010–2016. *Sci. Total Environ.* 593–594, 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.03.132>.

Ferrón, S., Ortega, T., Forja, J.M., 2010. Temporal and spatial variability of methane in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *J. Sea Res.* 64, 213–223. <https://doi.org/10.1016/J.SEARES.2010.02.007>.

Filges, A., Gerbig, C., Chen, H., Franke, H., Klaus, C., Jordan, A., 2015. The IAGOS-core greenhouse gas package: a measurement system for continuous airborne observations of CO₂, CH₄, H₂O and CO. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.* 67, 27989. <https://doi.org/10.3402/TELLUSB.V67.27989>.

Flecha, S., Rueda, D., de la Paz, M., Pérez, F.F., Alou-Font, E., Tintoré, J., Hendriks, I.E., 2023. Spatial and temporal variation of methane emissions in the coastal Balearic Sea, Western Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 865, 161249. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.161249>.

Forster, P., Storelvmo, T., Armour, K., Collins, W., Dufresne, J.-L., Frame, D., Lunt, D.J., Maurtsen, T., Palmer, M.D., Watanabe, M., Wild, M., Zhang, H., 2021. The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity, en *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos, 923–1054. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.009>.

Franco, P., Gordo, C., da Costa, E.M., Lopes, A., 2020. Air Pollution and Emergency Hospital Admissions—Evidences from Lisbon Metropolitan Area, Portugal. *Appl. Sci.* 10, 7997. <https://doi.org/10.3390/APP10227997>.

Gialesakis, N., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Ramonet, M., Lopez, M., Kwok, C.Y., Narbaud, C., Daskalakis, N., Mermigkas, M., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2023. A twenty year record of greenhouse gases in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Sci. Total Environ.* 864, 161003. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.161003>.

Gómez-Peláez, A.J., Ramos, R., Cuevas, E., Gómez-Trueba, V., Reyes, E., 2019. Atmospheric CO₂, CH₄, and CO with the CRDS technique at the Izaña Global GAW station: Instrumental tests, developments, and first measurement results. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 2043–2066. <https://doi.org/10.5194/AMT-12-2043-2019>.

Gómez-Peláez, A.J., Ramos, R., Gómez-Trueba, V., Novelli, P.C., Campo-Hernandez, R., 2013. A statistical approach to quantify uncertainty in carbon monoxide measurements at the Izaña global GAW station: 2008–2011. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 787–799. <https://doi.org/10.5194/AMT-6-787-2013>.

García, M.Á., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., Ozores, M.I., Pardo, N., 2016. Influence of atmospheric stability and transport on CH₄ concentrations in northern Spain. *Sci. Total Environ.* 550, 157–166. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.099>.

Gaubert, B., Worden, H.M., Arellano, A.F.J., Emmons, L.K., Tilmes, S., Barré, J., Martínez Alonso, S., Vitt, F., Anderson, J.L., Alkemade, F., Houweling, S., Edwards, D.P., 2017. Chemical Feedback From Decreasing Carbon Monoxide Emissions. *Geophys. Res. Lett.* 44, 9985–9995. <https://doi.org/10.1002/2017GL074987>.

Gómez-Peláez, A.J., Ramos, R., Cuevas, E., Gomez-Trueba, V., Reyes, E., 2019. Atmospheric CO₂, CH₄, and CO with the CRDS technique at the Izaña Global GAW station: Instrumental tests, developments, and first measurement results. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 2043–2066. <https://doi.org/10.5194/AMT-12-2043-2019>.

Granier, C., Darras, S., van Der Gon, H.D., Jana, D., Elguindi, N., Bo, G., Michael, G., Marc, G., Jalkanen, J.-P., Kuenen, J., others, 2019. The Copernicus atmosphere monitoring service global and regional emissions (April 2019 version). Copernicus Atmosphere Monitoring Service. <https://doi.org/10.24380/d0bn-kx16>.

Grant, A., Stanley, K.F., Henshaw, S.J., Shallcross, D.E., O’Doherty, S., 2010. High-frequency urban measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide in the United Kingdom. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4715–4724. <https://doi.org/10.5194/ACP-10-4715-2010>.

Gulev, S.K., Thorne, P.W., Ahn, J., Dentener, F.J., Domingues, C.M., Gerland, S., Gong, D., Kaufman, D.S., Nnamchi, H.C., Quaas, J., Rivera, J.A., Sathyendranath, S., Smith, S.L., Trewin, B., von Schuckmann, K., Vose, R.S., 2021. Changing State of the Climate System, en *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos, 287–422. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.004>.

Gutiérrez-Álvarez, I., Guerrero, J.L., Martín, J.E., Adame, J.A., Vargas, A., Bolívar, J.P., 2019. Radon behavior investigation based on cluster analysis and atmospheric modelling. *Atmos. Environ.* 201, 50–61. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2018.12.010>.

Hamazaki, T., 2017. Greenhouse gases observation from space: overview of TANSO and GOSAT. En *International Conference on Space Optics – ICSO 2008*, 1056621. <https://doi.org/10.1117/12.2308255>.

Harris, D.C., 2007. *Quantitative chemical analysis*, 7a. ed. W. H. Freeman and Company, Nueva York.

Hasekamp, O., Lorente, A., Hu, H., Butz, A., Aan De Brugh, J., Landgraf, J., 2022. Algorithm Theoretical Baseline Document for Sentinel-5 Precursor Methane Retrieval. Netherlands Institute for Space Research, 67. <https://sentinel.esa.int/documents/247904/2476257/Sentinel-5P-TROPOMI-ATBD-Methane-retrieval.pdf>.

Haszpra, L., Barcza, Z., Szilágyi, I., Dlugokencky, E., Tans, P., 2011. Trends and Temporal Variations of Major Greenhouse Gases at a Rural Site in Central Europe, en: Atmospheric Greenhouse Gases: The Hungarian Perspective. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 29–47. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9950-1_3.

Hedley, C., Saggar, S., Tate, K., 2006. Procedure for Fast Simultaneous Analysis of the Greenhouse Gases: Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Air Samples. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 37, 1501–1510. <https://doi.org/10.1080/00103620600709928>.

Heiskanen, J., Brummer, C., Buchmann, N., Calfapietra, C., Chen, H., Gielen, B., Gkritzalis, T., Hammer, S., Hartman, S., Herbst, M., Janssens, I.A., Jordan, A., Juurola, E., Karstens, U., Kasurinen, V., Kruijt, B., Lankreijer, H., Levin, I., Linderson, M.L., Loustau, D., Merbold, L., Myhre, C.L., Papale, D., Pavelka, M., Pilegaard, K., Ramonet, M., Rebmann, C., Rinne, J., Rivier, L., Saltikoff, E., Sanders, R., Steinbacher, M., Steinhoff, T., Watson, A., Vermeulen, A.T., Vesala, T., Vítková, G., Kutsch, W., 2022. The Integrated Carbon Observation System in Europe. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 103, E855–E872. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-19-0364.1>.

Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R.J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., Thépaut, J.N., 2020. The ERA5 global reanalysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 146, 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/QJ.3803>.

Hernández-Domínguez, C., Álvarez-Muñoz, P., Zapa-Cedeño, J., 2016. Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental. *Unemi* 9, 118–131. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=582663826016>.

Heymann, Y., Steenmans, Ch., Croissille, G., Bossard, M., 1994. CORINE land cover: Technical guide. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. Recuperado de <https://www.eea.europa.eu/publications/COR0-landcover> (último acceso 12/2/2024).

Hodgkinson, J., Tatam, R.P., 2012. Optical gas sensing: a review. *Meas. Sci. Technol.* 24, 012004. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>.

Hoegh-Guldberg, O., Jacob, D., Taylor, M., Bindi, M., Brown, S., Camilloni, I.A., Diedhiou, A., Djalante, R., Ebi, K.L., Engelbrecht, F., others, 2018. Impacts of 1.5 C global warming on natural and human systems. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.005>.

Hoesly, R.M., Smith, S.J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J.J., Vu, L., Andres, R.J., Bolt, R.M., Bond, T.C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.I., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M.C.P., O'Rourke, P.R., Zhang, Q., 2018. Historical (1750-2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geosci. Model. Dev.* 11, 369–408. <https://doi.org/10.5194/GMD-11-369-2018>.

Holloway, T., Levy, H., Kasibhatla, P., 2000. Global distribution of carbon monoxide. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105, 12123–12147. <https://doi.org/10.1029/1999JD901173>.

Huijnen, V., Eskes, H.J., Wagner, A., Schulz, M., Christophe, Y., Ramonet, M., Basart, S., Benedictow, A., Blechschmidt, A.-M., Chabrillat, S., Clark, H., Cuevas, E., Flentje, H., Hansen, K.M., Im, U., Kapsomenakis, J., Langerok, B., Ritcher, A., Sudarchikova, N., Thouret, V., Warneke, T., Zerefos, C., 2016. Validation report of the CAMS near-real-time global atmospheric composition service: System evolution and performance statistics. Status up to 1 June 2016. Recuperado de <https://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-002D-4209-3> (último acceso 12/2/2024).

ICOS, 2022. ICOS Handbook 2022. Recuperado de <https://www.icos-cp.eu/event/1140> (último acceso 8/2/24).

ICOS ATC, 2016. ICOS ATMOSPHERE THEMATIC CENTRE Recuperado de <https://icos-atc.lsce.ipsl.fr/> (último acceso 13/2/2024).

ICOS RI, 2020. ICOS Atmosphere Station Specifications V2.0. ICOS. <https://doi.org/10.18160/GK28-2188>.

Inness, A., Ades, M., Agustí-Panareda, A., Barr, J., Benedictow, A., Blechschmidt, A.M., Jose Dominguez, J., Engelen, R., Eskes, H., Flemming, J., Huijnen, V., Jones, L., Kipling, Z., Massart, S., Parrington, M., Peuch, V.H., Razinger, M., Remy, S., Schulz, M., Suttie, M., 2019. The CAMS reanalysis of atmospheric composition. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 3515–3556. <https://doi.org/10.5194/ACP-19-3515-2019>.

INTA, 2025. MeteoCEDEA. Recuperado de <https://www.meteoceedea.es> (último acceso 18/02/2025).

Jackson, R.B., Saunio, M., Bousquet, P., Canadell, J.G., Poulter, B., Stavert, A.R., Bergamaschi, P., Niwa, Y., Segers, A., Tsuruta, A., 2020. Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources *Environ. Res. Lett.* 15, 071002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/AB9ED2>.

Jacob, D.J., Varon, D.J., Cusworth, D.H., Dennison, P.E., Frankenberg, C., Gautam, R., Guanter, L., Kelley, J., McKeever, J., Ott, L.E., Poulter, B., Qu, Z., Thorpe, A.K., Worden, J.R., Duren, R.M., 2022. Quantifying methane emissions from the global scale down to

point sources using satellite observations of atmospheric methane. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 9617–9646. <https://doi.org/10.5194/ACP-22-9617-2022>.

Jin, X., Fiore, A.M., Murray, L.T., Valin, L.C., Lamsal, L.N., Duncan, B., Folkert Boersma, K., De Smedt, I., Abad, G.G., Chance, K., Tonnesen, G.S., 2017. Evaluating a Space-Based Indicator of Surface Ozone-NO_x-VOC Sensitivity Over Midlatitude Source Regions and Application to Decadal Trends. *J. Geophys. Res.* 122, 10439-10461. <https://doi.org/10.1002/2017JD026720>.

Jones, T.S., Franklin, J.E., Chen, J., Dietrich, F., Hajny, K.D., Paetzold, J.C., Wenzel, A., Gately, C., Gottlieb, E., Parker, H., Dubey, M., Hase, F., Shepson, P.B., Mielke, L.H., Wofsy, S.C., 2021. Assessing urban methane emissions using column-observing portable Fourier transform infrared (FTIR) spectrometers and a novel Bayesian inversion framework. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 13131–13147. <https://doi.org/10.5194/ACP-21-13131-2021>.

Junta de Andalucía, 2020. Boletín de seguimiento análisis y seguimiento de incendios forestales. No 218. Recuperado de: <https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/areas-tematicas/medio-forestal/incendios-forestales/extincion-de-incendios-forestales/boletines-de-analisis-y-seguimiento-de-incendios-forestales/campana-2020> (último acceso 14/01/2025).

Kavitha, M., Nair, P.R., Girach, I.A., Aneesh, S., Sijikumar, S., Renju, R., 2018. Diurnal and seasonal variations in surface methane at a tropical coastal station: Role of mesoscale meteorology. *Sci. Total Environ.* 631–632, 1472–1485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.123>.

Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1984. Carbon Monoxide in the Earth's Atmosphere: Increasing Trend. *Science* 224, 54–56. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.224.4644.54>.

Kistner, L., Schmoll, R., Kroll, A., 2024. An airborne measurement system to detect, locate, and quantify methane emissions with attitude-based wind speed estimation. *J. Sens. Sens. Sys.* 13, 211–218. <https://doi.org/10.5194/JSSS-13-211-2024>.

Kitamaki, Y., Aoki, N., Aoki, S., Ishida, H., Suzumura, M., 2023. Application of post-column reaction gas chromatography with a single reference gas for offshore air and gas seeped from the seafloor samples. *Anal. Sci.* 39, 619–623. <https://doi.org/10.1007/S44211-023-00279-8/TABLES/3>.

Lamarque, J.F., Khattatov, B. V., Gille, J.C., Brasseur, G.P., 1999. Assimilation of Measurement of Air Pollution from Space (MAPS) CO in a global three-dimensional model. *J. Geophys. Res. Atmos.* 104, 26209–26218. <https://doi.org/10.1029/1999JD900807>.

Lan, X., Thoning, K.W., Dlugokencky, E.J., 2022. Trends in globally-averaged CH₄, N₂O, and SF₆ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2024-03. <https://doi.org/10.15138/P8XG-AA10>.

Lelandais, L., Xueref-Remy, I., Riandet, A., Blanc, P.E., Armengaud, A., Oppo, S., Yohia, C., Ramonet, M., Delmotte, M., 2022. Analysis of 5.5 years of atmospheric CO₂, CH₄, CO continuous observations (2014–2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network. *Atmos. Environ.* 277. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2022.119020>.

Lelieveld, J., 2017. Clean air in the Anthropocene. *Faraday Discuss.* 200, 693–703. <https://doi.org/10.1039/C7FD90032E>.

Levin, I., Karstens, U., Eritt, M., Maier, F., Arnold, S., Rzesanke, D., Hammer, S., Ramonet, M., Vítková, G., Conil, S., Heliasz, M., Kubistin, D., Lindauer, M., 2020. A dedicated flask sampling strategy developed for Integrated Carbon Observation System (ICOS) stations based on CO₂ and CO measurements and Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport (STILT) footprint modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 11161–11180. <https://doi.org/10.5194/ACP-20-11161-2020>.

Li, K., Wang, B., Yuan, M., Yang, Z., Yu, C., Zheng, W., 2022a. CO Detection System Based on TDLAS Using a 4.625 μm Interband Cascaded Laser. *International nt. J. Environ. Res. Public Health* 19, 12828. <https://doi.org/10.3390/IJERPH191912828>.

Li, Y., Ma, Z., Han, T., Quan, W., Wang, J., Zhou, H., He, D., Dong, F., 2022b. Long-term declining in carbon monoxide (CO) at a rural site of Beijing during 2006–2018 implies the improved combustion efficiency and effective emission control. *J. Environ. Sci.* 115, 432–442. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2020.11.011>.

Lin, X., Indira, N.K., Ramonet, M., Delmotte, M., Ciais, P., Bhatt, B.C., Reddy, M. V., Angchuk, D., Balakrishnan, S., Jorphail, S., Dorjai, T., Mahey, T.T., Patnaik, S., Begum, M., Brenninkmeijer, C., Durairaj, S., Kirubakaran, R., Schmidt, M., Swathi, P.S., Vinithkumar, N. V., Yver Kwok, C., Gaur, V.K., 2015. Long-lived atmospheric trace gases measurements in flask samples from three stations in India. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 9819–9849. <https://doi.org/10.5194/ACP-15-9819-2015>.

Lionello, P., Scarascia, L., 2018. The relation between climate change in the Mediterranean region and global warming. *Reg. Environ. Change* 18, 1481–1493. <https://doi.org/10.1007/S10113-018-1290-1/FIGURES/6>.

Liu, Y., He, Y., Hu, M., Chen, B., Xu, Z., Yao, L., Wang, X., Kan, R., 2023. Cavity ring-down spectroscopy with a laser frequency stabilized and locked to a reference target gas absorption for drift-free accurate gas sensing measurements. *Front. Phys.* 11, 1238869. <https://doi.org/10.3389/FPHY.2023.1238869>.

Lorente, A., Borsdorff, T., Butz, A., Hasekamp, O., Aan De Brugh, J., Schneider, A., Wu, L., Hase, F., Kivi, R., Wunch, D., Pollard, D.F., Shiomi, K., Deutscher, N.M., Velasco, V.A., Roehl, C.M., Wennberg, P.O., Warneke, T., Landgraf, J., 2021. Methane retrieved from TROPOMI: Improvement of the data product and validation of the first 2 years of measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 665–684. <https://doi.org/10.5194/AMT-14-665-2021>.

Lunt, M.F., Manning, A.J., Allen, G., Arnold, T., Bauguitte, S.J.B., Boesch, H., Ganesan, A.L., Grant, A., Helfter, C., Nemitz, E., O’doherly, S.J., Palmer, P.I., Pitt, J.R., Rennick, C., Say, D., Stanley, K.M., Stavert, A.R., Young, D., Rigby, M., 2021. Atmospheric observations consistent with reported decline in the UK’s methane emissions (2013–2020). *Atmos. Chem. Phys.* 21, 16257–16276. <https://doi.org/10.5194/ACP-21-16257-2021>.

Luo, M., Shephard, M.W., Cady-Pereira, K.E., Henze, D.K., Zhu, L., Bash, J.O., Pinder, R.W., Capps, S.L., Walker, J.T., Jones, M.R., 2015. Satellite observations of tropospheric ammonia and carbon monoxide: Global distributions, regional correlations and comparisons to model simulations. *Atmos. Environ.* 106, 262–277. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2015.02.007>.

Magro, C., Nunes, L., Gonçalves, O.C., Neng, N.R., Nogueira, J.M.F., Rego, F.C., Vieira, P., 2021. Atmospheric Trends of CO and CH₄ from Extreme Wildfires in Portugal Using Sentinel-5P TROPOMI Level-2 Data. *Fire* 4, 25. <https://doi.org/10.3390/FIRE4020025>.

Maity, A., Maithani, S., Pradhan, M., 2020. Chapter 3 - Cavity ring-down spectroscopy: recent technological advances and applications, en *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications: Volumen 2*, 83–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818870-5.00003-4>.

Malley, C. S., Borgford-Parnell, N., Haeussling, S., Howard, I. C., Lefèvre, E. N., Kuylenstierna, J. C., 2023. A roadmap to achieve the global methane pledge. *Environ. Res. Climate.* 2(1), 011003. <https://doi.org/10.1088/2752-5295/acb4b4>.

Mann, H.B., 1945. Nonparametric Tests Against Trend. *Econometrica* 13, 245. <https://doi.org/10.2307/1907187>.

Martínez-Eixarch, M., Alcaraz, C., Viñas, M., Noguerol, J., Aranda, X., Prenafeta-Boldu, F.X., Saldaña-De la Vega, J.A., del Mar Catala, M., Ibáñez, C., 2018. Neglecting the fallow season can significantly underestimate annual methane emissions in Mediterranean rice fields. *PLoS One* 13, 1–23. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0198081>.

Martínez-Fernández, J., Ruiz-Benito, P., Bonet, A., Gómez, C., 2019. Methodological variations in the production of CORINE land cover and consequences for

long-term land cover change studies. The case of Spain. *Int. J. Remote. Sens.* 40, 8914–8932. <https://doi.org/10.1080/01431161.2019.1624864>.

McElroy, M.B., 2021. *The Atmospheric Environment: Effects of Human Activity*. Princeton, Nueva Jersey. Princeton University Press. <https://doi.org/10.2307/J.CTV1NXCVMHQ>.

McMillan, W.W., Barnet, C., Strow, L., Chahine, M.T., McCourt, M.L., Warner, J.X., Novelli, P.C., Korontzi, S., Maddy, E.S., Datta, S., 2005. Daily global maps of carbon monoxide from NASA's Atmospheric Infrared Sounder. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–4. <https://doi.org/10.1029/2004GL021821>.

Michel, S.E., Lan, X., Miller, J., Tans, P., Clark, J.R., Schaefer, H., Sperlich, P., Brailsford, G., Morimoto, S., Moossen, H., Li, J., 2024. Rapid shift in methane carbon isotopes suggests microbial emissions drove record high atmospheric methane growth in 2020–2022. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 121, e2411212121. <https://doi.org/10.1073/PNAS.2411212121>.

Milkov, A. V., Etiope, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Org. Geochem.* 125, 109–120. <https://doi.org/10.1016/J.ORGGEOCHEM.2018.09.002>.

Moxley, J.M., Cape, J.N., 1997. Depletion of carbon monoxide from the nocturnal boundary layer. *Atmos. Environ.* 31, 1147–1155. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00309-3).

NASA, 2013. Giovanni. Recuperado de <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/> (último acceso 13/2/2024).

Nisbet, E.G., Dlugokencky, E.J., Manning, M.R., Lowry, D., Fisher, R.E., France, J.L., Michel, S.E., Miller, J.B., White, J.W.C., Vaughn, B., Bousquet, P., Pyle, J.A., Warwick, N.J., Cain, M., Brownlow, R., Zazzeri, G., Lanoisellé, M., Manning, A.C., Gloor, E., Worthy, D.E.J., Brunke, E.G., Labuschagne, C., Wolff, E.W., Ganesan, A.L., 2016. Rising atmospheric methane: 2007–2014 growth and isotopic shift. *Global Biogeochem. Cycles* 30, 1356–1370. <https://doi.org/10.1002/2016GB005406>.

NOAA, 2022. NOAA Global Monitoring Laboratory - About GML. Recuperado de <https://gml.noaa.gov/about/aboutgml.html> (último acceso 13/03/2024).

NOAA, 2024. ESRL Global Monitoring Laboratory. Recuperado de <https://gml.noaa.gov/dv/data/> (último acceso 13/2/2024).

OMS, 2021. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Ginebra, Suiza, 1–360. ISBN: 9789240034228.

OMS, 2022. Compendium of WHO and other UN guidance on health and environment. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/352844/WHO-HEP-ECH-EHD-22.01-eng.pdf>.

Otmani, A., Benchrif, A., Tahri, M., Bounakhla, M., Chakir, E.M., El Bouch, M., Krombi, M., 2020. Impact of Covid-19 lockdown on PM₁₀, SO₂ and NO₂ concentrations in Salé City (Morocco). *Sci. Total Environ.* 735, 139541. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139541>.

Padilla, R., Adame, J.A., Hidalgo, P.J., Bolivar, J.P., Yela, M., 2023. Ground-based and AIRS carbon monoxide behavior at El Arenosillo observatory (Southwestern Europe). *Atmos. Environ.* 310, 119962. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2023.119962>.

Padilla, R., Adame, J.A., Hidalgo, P.J., Bolivar, J.P., Yela, M., 2024. Short-term trend and temporal variations in atmospheric methane at an Atlantic coastal site in Southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 333, 120665. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2024.120665>.

Paleologos, K.E., Selim, M.Y.E., Mohamed, A.M.O., 2021. Indoor air quality: pollutants, health effects, and regulations, en: *Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering*. Butterworth-Heinemann, 405–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809582-9.00008-6>.

Parker, R.J., Webb, A., Boesch, H., Somkuti, P., Barrio Guillo, R., Di Noia, A., Kalaitzi, N., Anand, J.S., Bergamaschi, P., Chevallier, F., Palmer, P.I., Feng, L., Deutscher, N.M., Feist, D.G., Griffith, D.W.T., Hase, F., Kivi, R., Morino, I., Notholt, J., Oh, Y.S., Ohyama, H., Petri, C., Pollard, D.F., Roehl, C., Sha, M.K., Shiomi, K., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., Velazco, V.A., Warneke, T., Wennberg, P.O., Wunch, D., 2020. A decade of GOSAT Proxy satellite CH₄ observations. *Earth Syst. Sci. Data.* 12, 3383–3412. <https://doi.org/10.5194/ESSD-12-3383-2020>.

Patel, A., Mallik, C., Chandra, N., Patra, P.K., Steinbacher, M., 2024. Revisiting regional and seasonal variations in decadal carbon monoxide variability: Global reversal of growth rate. *Sci. Total Environ.* 909, 168476. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.168476>.

Pérez, I.A., García, M.Á., Sánchez, M.L., Pardo, N., 2022. Trend analysis and outlier distribution of CO₂ and CH₄: A case study at a rural site in northern Spain. *Sci. Total Environ.* 819, 153129. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153129>.

Prinn, R.G., 2003. The Cleansing Capacity of the Atmosphere. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 28, 29–57. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.ENERGY.28.011503.163425>.

Puertos del Estado. Ministerio de Transporte y Movilidad Sostenible. Gobierno de España, 2024. Datos anuales del tráfico portuario 1962-2023. <https://www.puertos.es/datos/estadisticas/anuales> (último acceso 16/12/2024).

Ramonet, M., Wagner, A., Schulz, M., Christophe, Y., Eskes, H.J., Basart, S., Benedictow, A., Bennouna, Y., Blechschmidt, A.-B., Chabrillat, S., Cuevas, E., El-Yazidi, A., Flentje, H., Hansen, K.M., Im, U., Kapsomenakis, J., Langerock, B., Ritcher, A., Sudarchikova, N., Thouret, V., Warneke, T., Zerefos, C., 2021. Validation report of the CAMS near-real-time global atmospheric composition service: Period June–August 2019. <https://doi.org/10.24380/def9-na43>.

Real decreto 24/2023, de 24 de enero, por el que se modifican el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire; el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, aprobado mediante el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre; y el Real Decreto 208/2022, de 22 de marzo, sobre las garantías financieras en materia de residuos. Boletín Oficial del Estado, 11, de 21, de 25 de enero de 2023. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2023/01/24/34>.

Ribeiro, I.O., do Santos, E.O., Batista, C.E., Fernandes, K.S., Ye, J., Medeiros, A.S., e Oliveira, R.L., de Sá, S.S., de Sousa, T.R., Kayano, M.T., Andreoli, R. V., Machado, C. de M.D., Surratt, J.D., Junior, S.D., Martin, S.T., de Souza, R.A.F., 2020. Impact of biomass burning on a metropolitan area in the Amazon during the 2015 El Niño: The enhancement of carbon monoxide and levoglucosan concentrations. *Environ. Pollut.* 260, 114029. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114029>.

Rice, A.L., Butenhoff, C.L., Teama, D.G., Röger, F.H., Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 2016. Atmospheric methane isotopic record favors fossil sources flat in 1980s and 1990s with recent increase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113, 10791–10796. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1522923113>.

Rigby, M., Montzka, S.A., Prinn, R.G., White, J.W.C., Young, D., O'Doherty, S., Lunt, M.F., Ganesan, A.L., Manning, A.J., Simmonds, P.G., Salameh, P.K., Harth, C.M., Mühle, J., Weiss, R.F., Fraser, P.J., Steele, L.P., Krummel, P.B., McCulloch, A., Park, S., 2017. Role of atmospheric oxidation in recent methane growth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 114, 5373–5377. https://doi.org/10.1073/PNAS.1616426114/SUPPL_FILE/PNAS.1616426114.SD01.XLS.

Romero-Matos, J., Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., León, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M., 2023. Wildfire effects on the hydrogeochemistry of a river severely polluted by acid mine drainage. *Water. Res.* 233, 119791. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2023.119791>.

Ruddiman, W.F., 2013. The Anthropocene. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 41, 45–68. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-123944>.

Sagar, V.K., Pathakoti, M., Mahalakshmi, D. V., Rajan, K.S., Sessa Sai, M.V.R., Hase, F., Dubravica, D., Sha, M.K., 2022. Ground-Based Remote Sensing of Total Columnar CO₂, CH₄, and CO Using EM27/SUN FTIR Spectrometer at a Suburban Location (Shadnagar) in India and Validation of Sentinel-5P/TROPOMI. *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.* 19. <https://doi.org/10.1109/LGRS.2022.3171216>.

Salvador, P., Pandolfi, M., Tobías, A., Gómez-Moreno, F.J., Molero, F., Barreiro, M., Pérez, N., Revuelta, M.A., Marco, I.M., Querol, X., Artíñano, B., 2020. Impact of mixing layer height variations on air pollutant concentrations and health in a European urban area: Madrid (Spain), a case study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 41702–41716. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-10146-Y/FIGURES/6>.

Saunio, M., Stavert, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Patra, P.K., Ciais, P., Arora, V.K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D.R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K.M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P.M., Covey, K., Curry, C.L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M.I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K.M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., Laruelle, G.G., Liu, L., MacHida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., McNorton, J., Miller, P.A., Melton, J.R., Morino, I., Müller, J., Murguia-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R.J., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W.J., Rosentreter, J.A., Segers, A., Simpson, I.J., Shi, H., Smith, S.J., Paul Steele, L., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F.N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T.S., Van Weele, M., Van Der Werf, G.R., Weiss, R.F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Qing, Zhu, Qian, Zhuang, Q., 2020. The global methane budget 2000–2017. *Earth. Syst. Sci. Data* 12, 1561–1623. <https://doi.org/10.5194/ESSD-12-1561-2020>.

Schaefer, H., Fletcher, S.E.M., Veidt, C., Lassey, K.R., Brailsford, G.W., Bromley, T.M., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Miller, J.B., Levin, I., Lowe, D.C., Martin, R.J., Vaughn, B.H., White, J.W.C., 2016. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by ¹³CH₄. *Science* 352, 80–84. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAD2705>.

Schindler, T., Mander, Ü., Machacova, K., Espenberg, M., Krasnov, D., Escuer-Gatius, J., Veber, G., Pärn, J., Soosaar, K., 2020. Short-term flooding increases CH₄ and N₂O emissions from trees in a riparian forest soil-stem continuum. *Sci. Rep.* 10. <https://doi.org/10.1038/S41598-020-60058-7>.

Schultz, M.G., Akimoto, H., Bottenheim, J., Buchmann, B., Galbally, I.E., Gilge, S., Helmig, D., Koide, H., Lewis, A.C., Novelli, P.C., Plass-Dölmer, C., Ryerson, T.B., Steinbacher, M., Steinbrecher, R., Tarasova, O., Tørseth, K., Thouret, V., Zellweger, C., 2015. The global atmosphere watch reactive gases measurement network. *Elementa* 3, 1–23. <https://doi.org/10.12952/JOURNAL.ELEMENTA.000067/112741>.

Schulz, M., Christophe, Y., Ramonet, M., Wagner, A., Eskes, H.J., Basart, S., Benedictow, A., Bannouna, Y., Blechschmidt, A.-M., Chabrillat, S., Cuevas, E., El-Yazidi, A., Flentje, H., Hansen, K.M., Im, U., Kapsomenakis, J., Langerock, B., Richter, A., Sudarchikova, N., Thouret, V., Warneke, T., Zerefos, C., 2019. Validation report of the CAMS near-real-time global atmospheric composition service: Period December 2018-February 2019. <https://doi.org/10.24380/322n-jn39>.

Schwietzke, S., Sherwood, O.A., Bruhwiler, L.M.P., Miller, J.B., Etiope, G., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Arling, V.A., Vaughn, B.H., White, J.W.C., Tans, P.P., 2016. Upward revision of global fossil fuel methane emissions based on isotope database. *Nature* 538, 88–91. <https://doi.org/10.1038/nature19797>.

Seinfeld, J.H., Pandis, S. N., 2016. *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change.*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New Jersey.

Sen, P.K., 1968. Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *J. Am. Stat. Assoc.* 63, 1379–1389. <https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934>.

Shao, L., Fang, B., Zheng, F., Qiu, X., He, Q., Wei, J., Li, C., Zhao, W., 2019. Simultaneous detection of atmospheric CO and CH₄ based on TDLAS using a single 2.3 μm DFB laser. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 222, 117118. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2019.05.023>.

Sherwood, O.A., Schwietzke, S., Arling, V.A., Etiope, G., 2017. Global inventory of gas geochemistry data from fossil fuel, microbial and burning sources, version 2017. *Earth Syst. Sci. Data* 9, 639–656. <https://doi.org/10.5194/ESSD-9-639-2017>.

Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Fernández-Puga, M.C., Delgado-Huertas, A., Forja, J., 2020. Methane dynamics in the coastal – Continental shelf transition zone of the Gulf of Cadiz. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* 236, 106653. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106653>.

Song, H., Sheng, M., Lei, L., Guo, K., Zhang, S., Ji, Z., 2023. Spatial and Temporal Variations of Atmospheric CH₄ in Monsoon Asia Detected by Satellite Observations of GOSAT and TROPOMI. *Remote Sens.* 15, 3389. <https://doi.org/10.3390/RS15133389>.

Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.

Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W.D., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., Zanis, P., 2021. Short-lived Climate Forcers, en: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos, 817–922. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.008>.

Tarr, M.A., Miller, W.L., Zepp, R.G., 1995. Direct carbon monoxide photoproduction from plant matter. *J. Geophys. Res.* 100, 11403–11413. <https://doi.org/10.1029/94JD03324>.

Thrustarson, H.T., Fetzter, E.J., Ray, S., Hearty, T., Smith, N., 2021. Overview of the AIRS mission: instruments, processing algorithms, products and documentation. In: *The AIRS-Team and CLIMCAPS Algorithms, second ed.* Recuperado de https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/public/project/AIRS/V7_L2_Product_User_Guide.pdf (último acceso: 12/2/2024).

Tian, B., Manning, E., Roman, J., Thrustarson, H., Fetzter, E., Monarrez, R., 2020. AIRS version 7 level 3 product user guide. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology. Recuperado de https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/public/project/AIRS/V7_L3_Product_User_Guide.pdf (último acceso 20/12/2022).

TMSA (Tanger Med Special Agency), 2022. Annual Report 2022. <https://www.tangermed.ma/wp-content/uploads/2024/07/RAPPORT-ANNUEL-VANG-2022.pdf> (último acceso 16/12/2024).

Tu, Q., Schneider, M., Hase, F., Khosrawi, F., Ertl, B., Necki, J., Dubravica, D., Diekmann, C.J., Blumenstock, T., Fang, D., 2022. Quantifying CH₄ emissions in hard coal mines from TROPOMI and IASI observations using the wind-assigned anomaly method. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 9747–9765. <https://doi.org/10.5194/ACP-22-9747-2022>.

Turner, A.J., Frankenberg, C., Kort, E.A., 2019. Interpreting contemporary trends in atmospheric methane. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 2805–2813. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1814297116>.

Varga, T., Fisher, R.E., France, J.L., Haszpra, L., Jull, A.J.T., Lowry, D., Major, I., Molnár, M., Nisbet, E.G., László, E., 2021. Identification of Potential Methane Source Regions in Europe Using $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ Measurements and Trajectory Modeling. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 126. <https://doi.org/10.1029/2020JD033963>.

Ventrillard, I., Xueref-Remy, I., Schmidt, M., Yver Kwok, C., Faïn, X., Romanini, D., 2017. Comparison of optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy and gas chromatography for ground-based and airborne measurements of atmospheric CO

concentration. *Atmos. Meas. Tech.* 10, 1803–1812. <https://doi.org/10.5194/AMT-10-1803-2017>.

Vermeulen, A.T., Hensen, A., Popa, M.E., Van Den Bulk, W.C.M., Jongejan, P.A.C., 2011. Greenhouse gas observations from Cabauw Tall Tower (1992-2010). *Atmos. Meas. Tech.* 4, 617-644. <https://doi.org/10.5194/amt-4-617-2011>.

Von Schneidemesser, E., Monks, P.S., Allan, J.D., Bruhwiler, L., Forster, P., Fowler, D., Lauer, A., Morgan, W.T., Paasonen, P., Righi, M., Sindelarova, K., Sutton, M.A., 2015. Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change. *Chem. Rev.* 115, 3856–3897. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00089>.

Voulgarakis, A., Naik, V., Lamarque, J.F., Shindell, D.T., Young, P.J., Prather, M.J., Wild, O., Field, R.D., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsøren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G.A., Horowitz, L.W., Josse, B., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., Plummer, D.A., Righi, M., Rumbold, S.T., Stevenson, D.S., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2013. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2563–2587. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2563-2013>.

Wagner, A., Schulz, M., Christophe, Y., Ramonet, M., Eskes, H.J., Basart, S., Benedictow, A., Bennouna, Y., Blechschmidt, A.-M., Chabrillat, S., Cuevas, E., El-Yazidi, A., Flentje, H., Hansen, K.M., Im, U., Kapsomenakis, J., Langerock, B., Richter, A., Sudarchikova, N., Thouret, V., Warneke, T., Zerefos, C., 2020. Validation report of the CAMS near-real-time global atmospheric composition service: Period September–November 2019. <https://doi.org/10.24380/xzkk-bz05>.

Wang, J., Guan, Y., Wu, L., Guan, X., Cai, W., Huang, J., Dong, W., Zhang, B., 2021. Changing Lengths of the Four Seasons by Global Warming. *Geophys. Res. Lett.* 48, e2020GL091753. <https://doi.org/10.1029/2020GL091753>.

Wang, T., Liu, W., Zhang, Y., Liu, J., Dong, F., Wang, M., Wang, X., Xu, M., 2006. Remote sensing CO, CO₂ in vehicle emissions based on TDLAS, en Advanced Laser Technologies, SPIE 6344, 487–492. <https://doi.org/10.1117/12.693658>.

Wheeler, M.D., Newman, S.M., Orr-Ewing, A.J., Ashfold, M.N.R., 1998. Cavity ring-down spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 337–351. <https://doi.org/10.1039/A707686J>.

Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161, 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3).

Wilkinson, J., Bors, C., Burgis, F., Lorke, A., Bodmer, P., 2018. Measuring CO₂ and CH₄ with a portable gas analyzer: Closed-loop operation, optimization and assessment. *PLoS One* 14, e0193973. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0193973>.

Worden, H.M., Deeter, M.N., Frankenberg, C., George, M., Nichitiu, F., Worden, J., Aben, I., Bowman, K.W., Clerbaux, C., Coheur, P.F., De Laat, A.T.J., Detweiler, R., Drummond, J.R., Edwards, D.P., Gille, J.C., Hurtmans, D., Luo, M., Martínez-Alonso, S., Massie, S., Pfister, G., Warner, J.X., 2013. Decadal record of satellite carbon monoxide observations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 837–850. <https://doi.org/10.5194/ACP-13-837-2013>.

Worden, J.R., Bloom, A.A., Pandey, S., Jiang, Z., Worden, H.M., Walker, T.W., Houweling, S., Röckmann, T., 2017. Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget. *Nat. Commun.* 8, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02246-0>.

Wunch, D., Toon, G.C., Blavier, J.F.L., Washenfelder, R.A., Notholt, J., Connor, B.J., Griffith, D.W.T., Sherlock, V., Wennberg, P.O., 2011. The Total Carbon Column Observing Network. *Philos. Trans. R. Soc. A* 369, 2087–2112. <https://doi.org/10.1098/RSTA.2010.0240>.

Xu, C., Wong, V., Reef, R., 2021b. Effect of inundation on greenhouse gas emissions from temperate coastal wetland soils with different vegetation types in southern Australia. *Sci. Total Environ.* 763, 142949. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142949>.

Xu, Y., Cui, G., 2021a. Influence of spectral characteristics of the Earth's surface radiation on the greenhouse effect: Principles and mechanisms. *Atmos. Environ.* 244, 117908. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2020.117908>.

Yin, Y., Chevallier, F., Ciais, P., Broquet, G., Fortems-Cheiney, A., Pison, I., Saunois, M., 2015. Decadal trends in global CO emissions as seen by MOPITT. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 13433–13451. <https://doi.org/10.5194/ACP-15-13433-2015>.

Yver-Kwok, C., Philippon, C., Bergamaschi, P., Biermann, T., Calzolari, F., Chen, H., Conil, S., Cristofanelli, P., Delmotte, M., Hatakka, J., Heliasz, M., Hermansen, O., Kominkova, K., Kubistin, D., Kumps, N., Laurent, O., Laurila, T., Lehner, I., Levula, J., Lindauer, M., Lopez, M., Mammarella, I., Manca, G., Marklund, P., Metzger, J.M., Mölder, M., Platt, S.M., Ramonet, M., Rivier, L., Scheeren, B., Kumar Sha, M., Smith, P., Steinbacher, M., Vítková, G., Wyss, S., 2021. Evaluation and optimization of ICOS atmosphere station data as part of the labeling process. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 89–116. <https://doi.org/10.5194/AMT-14-89-2021>.

Zellweger, C., Emmenegger, L., Firdaus, M., Hatakka, J., Heimann, M., Kozlova, E., Gerard Spain, T., Steinbacher, M., Van Der Schoot, M. V., Buchmann, B., 2016.

Assessment of recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon dioxide and methane observations. *Atmos. Meas. Tech.* 9, 4737–4757. <https://doi.org/10.5194/AMT-9-4737-2016>.

Zellweger, C., Hüglin, C., Klausen, J., Steinbacher, M., Vollmer, M., Buchmann, B., 2009. Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3491–3503. <https://doi.org/10.5194/ACP-9-3491-2009>.

Zellweger, C., Steinbrecher, R., Laurent, O., Lee, H., Kim, S., Emmenegger, L., Steinbacher, M., Buchmann, B., 2019. Recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon monoxide and nitrous oxide observations. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 5863–5878. <https://doi.org/10.5194/AMT-12-5863-2019>.

Zhang, B., Owen, R.C., Perlinger, J.A., Helmig, D., Val Martin, M., Kramer, L., Mazzoleni, L.R., Mazzoleni, C., 2017. Ten-year chemical signatures associated with long-range transport observed in the free troposphere over the central North Atlantic. *Elementa* 5. <https://doi.org/10.1525/ELEMENTA.194>.

Zhao, Y., Saunio, M., Bousquet, P., Lin, X., Berchet, A., Hegglin, M.I., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Hauglustaine, D.A., Szopa, S., Stavert, A.R., Luke Abraham, N., Archibald, A.T., Bekki, S., Deushi, M., Jöckel, P., Josse, B., Kinnison, D., Kirner, O., Maréchal, V., O'Connor, F.M., Plummer, D.A., Revell, L.E., Rozanov, E., Stenke, A., Strode, S., Tilmes, S., Dlugokencky, E.J., Zheng, B., 2019. Inter-model comparison of global hydroxyl radical (OH) distributions and their impact on atmospheric methane over the 2000-2016 period. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 13701–13723. <https://doi.org/10.5194/ACP-19-13701-2019>.

Zheng, B., Chevallier, F., Yin, Y., Ciais, P., Fortems-Cheiney, A., Deeter, M.N., Parker, R.J., Wang, Y., Worden, H.M., Zhao, Y., 2019. Global atmospheric carbon monoxide budget 2000-2017 inferred from multi-species atmospheric inversions. *Earth Syst. Sci. Data* 11, 1411–1436. <https://doi.org/10.5194/ESSD-11-1411-2019>.

Zhou, M., Langerock, B., Vigouroux, C., Sha, M.K., Ramonet, M., Delmotte, M., Mahieu, E., Bader, W., Hermans, C., Kumps, N., Metzger, J.M., Duflot, V., Wang, Z., Palm, M., De Mazière, M., 2018. Atmospheric CO and CH₄ time series and seasonal variations on Reunion Island from ground-based in situ and FTIR (NDACC and TCCON) measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 13881–13901. <https://doi.org/10.5194/ACP-18-13881-2018>.

Anexos.

Anexo. I. Material suplementario del capítulo 2.

Tabla A1.1. Regiones de interés definidas.

Región	Coordenadas
Valle del Guadalquivir-Doñana	36.3° – 37.4° N, 5.6° – 6.6° O
Humedal interior	36.7° – 37.4° N, 4.5° – 5.5° O
Sierra	37.5° – 38.3° N, 5.8° – 7.4° O
Estrecho de Gibraltar	35.3° – 36.1° N, 4.5° – 7.2° O

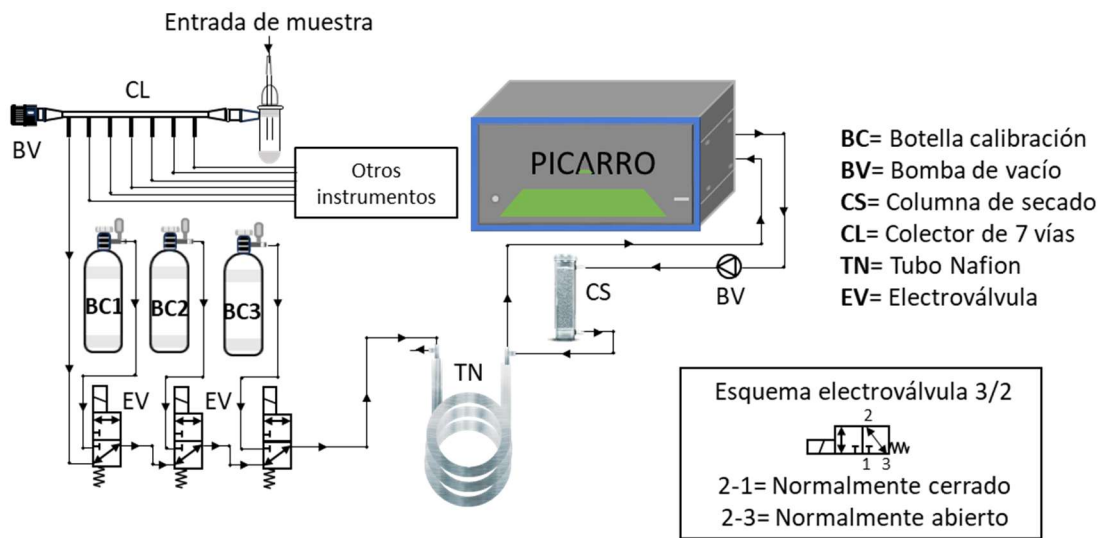


Fig.A1.1. Esquema del sistema de medida utilizado en el Picarro desde septiembre de 2019 hasta noviembre de 2022.

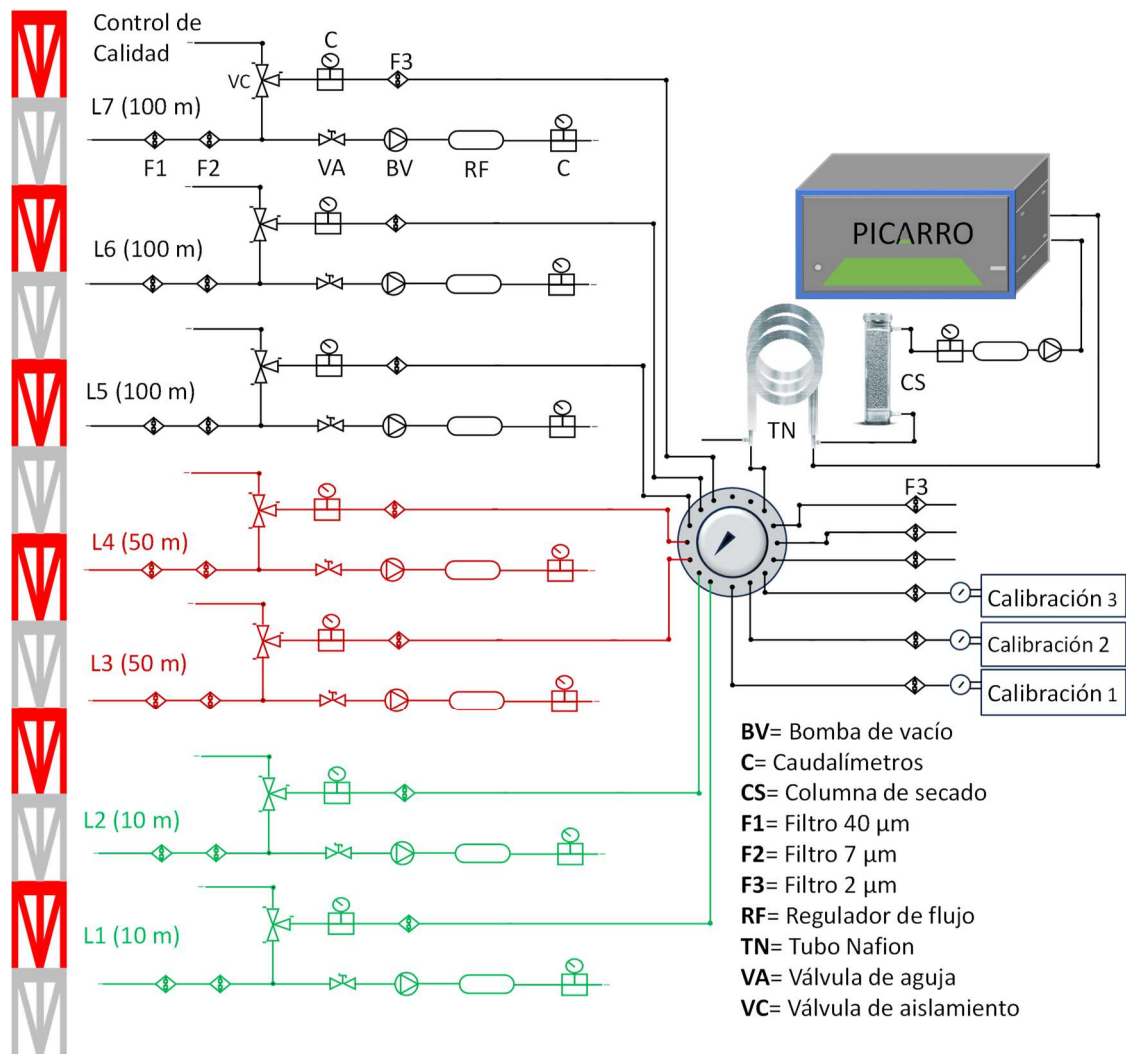


Fig.A1.2. Esquema del sistema de medida utilizado en el Picarro desde noviembre de 2021 hasta la actualidad.

Anexo. II. Material suplementario del capítulo 3.1.

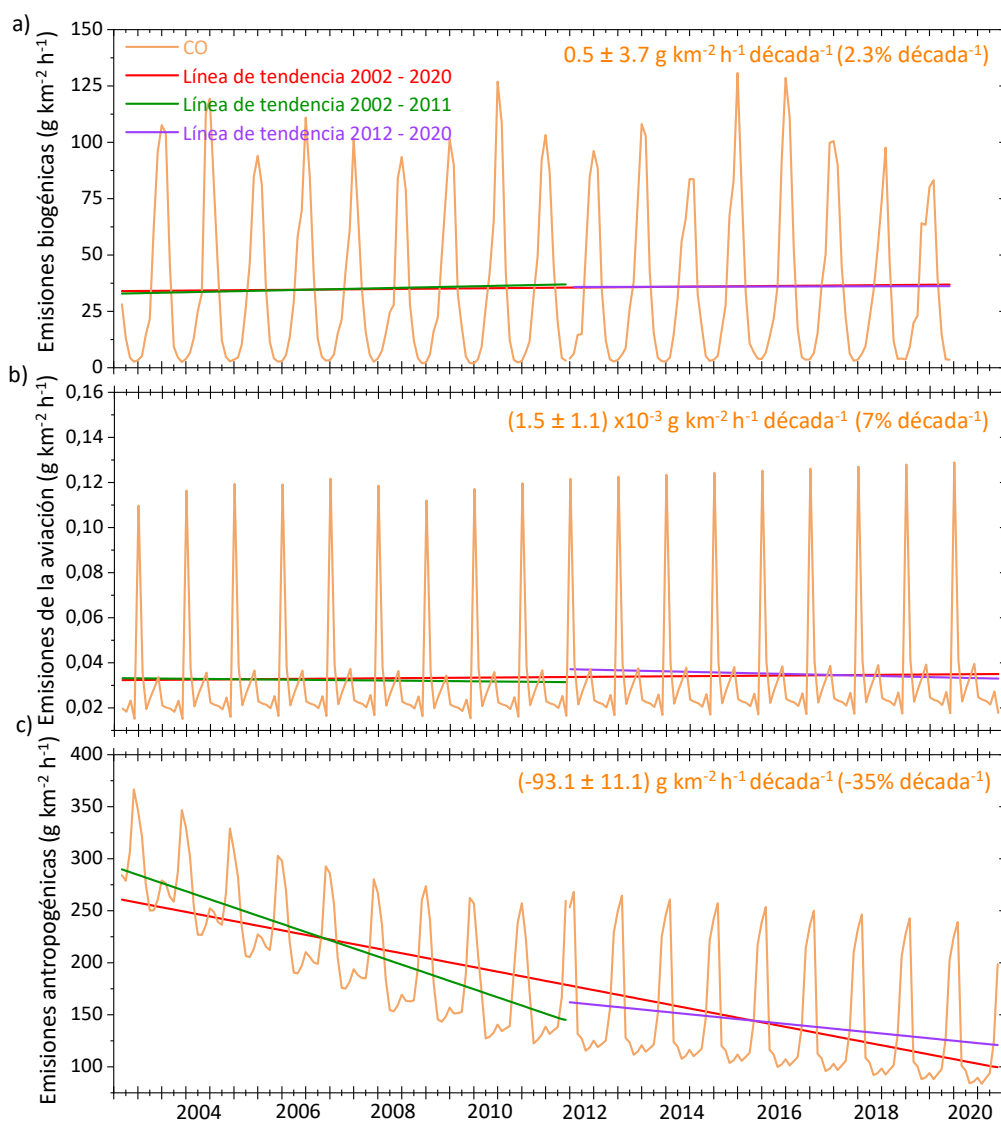


Fig. A2.1. Evolución mensual de las emisiones de CO biogénico (a), de aviación (b) y antropogénico (c); así como sus respectivas líneas de tendencias para los periodos 2002 a 2020, 2002 a 2011 y 2012 a 2020. Datos extraídos del inventario del CAMS.

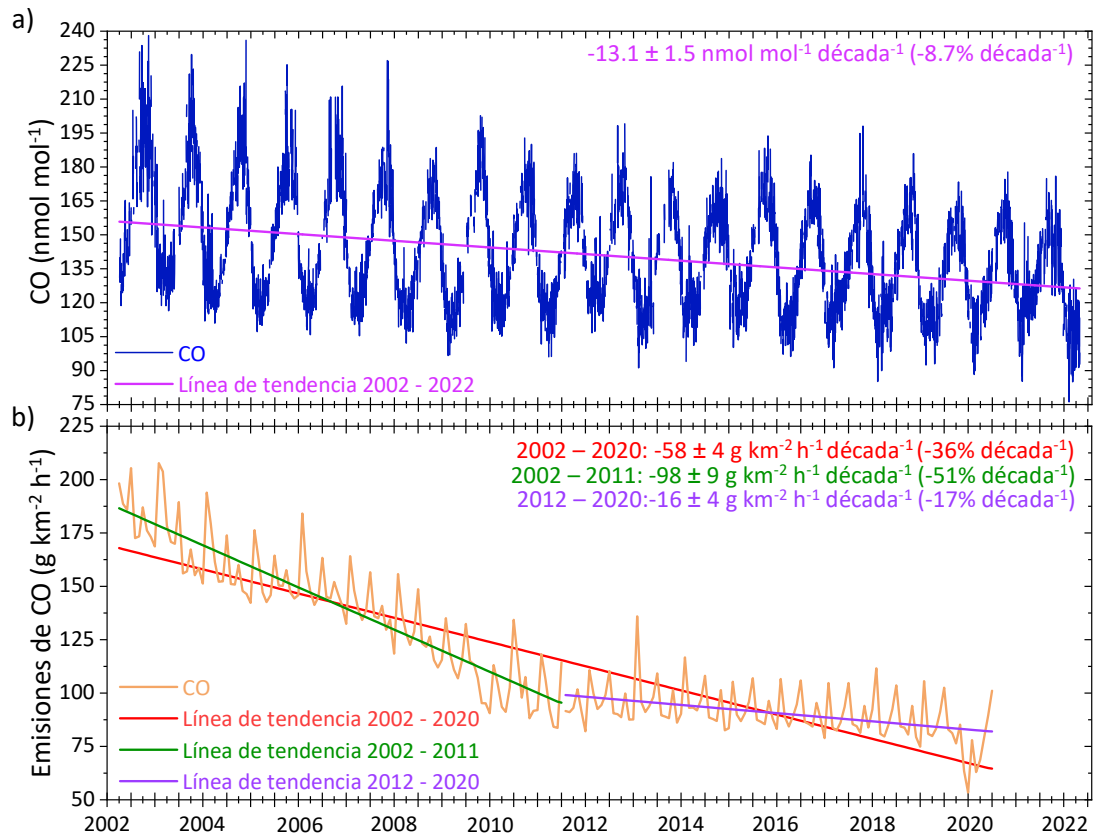


Fig. A2.2. Variación diaria del CO registrado por el instrumento AIRS para el nivel de 1000 hPa en la región de Mace-Head (52 – 54° N, 7.5 – 11.2° O) y su línea de tendencia, para el periodo de 2002 a 2022 (a); junto a la evolución mensual de las emisiones de CO extraídas del inventario del CAMS, con su línea de tendencia para los periodos 2002 a 2020, 2002 a 2011 y 2012 a 2020 (b).

Anexo. III. Material suplementario del capítulo 3.3.

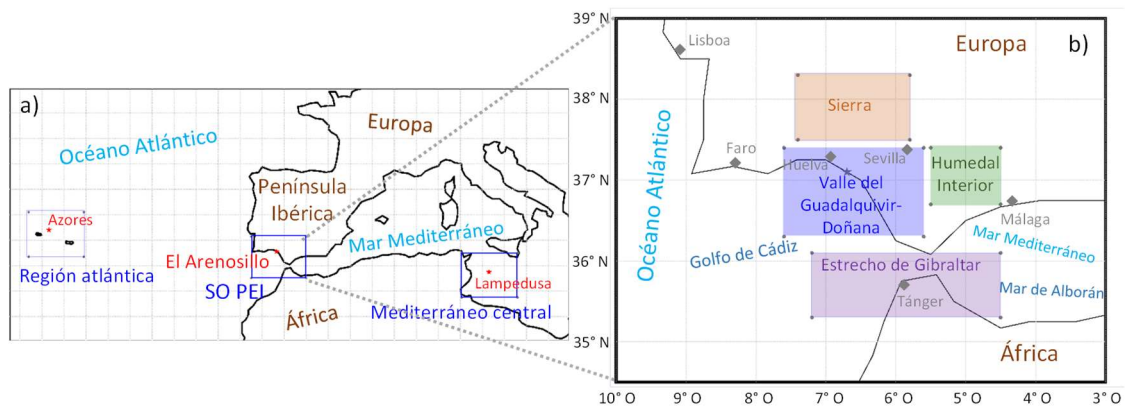


Fig. A3.1. Ubicación de las regiones definidas como atlántica, sudoeste de la península Ibérica (SO PEI) y Mediterráneo central. La localización de los observatorios de El Arenosillo, Azores y Lampedusa se han señalado con asteriscos rojos (a). Regiones de interés definidas para el SO PEI (valle del Guadalquivir-Doñana, humedal interior, sierra y estrecho de Gibraltar). Las ciudades de Huelva, Cádiz, Sevilla y Málaga en España, Faro en Portugal, y Tánger en Marruecos se han marcado con diamantes (b).

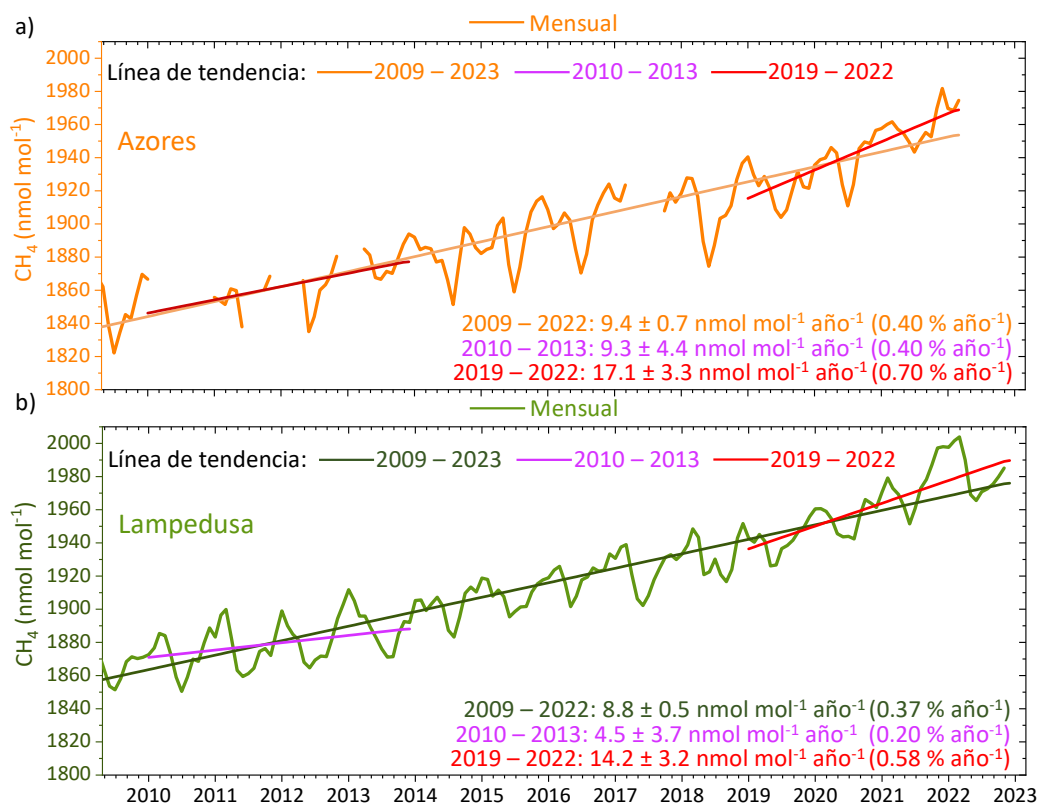


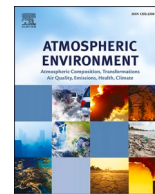
Fig. A3.2. Evolución media mensual del CH₄ observado desde superficie y líneas de tendencias para los periodos 2019 a 2023, 2010 a 2014 y 2019 a 2023, por las estaciones de Azores (a) y Lampedusa (b) de la NOAA.

Anexo. IV. Publicaciones.

Artículo 1. Ground-based and AIRS carbon monoxide behavior at El Arenosillo observatory (Southwestern Europe).

Factor de impacto de la publicación de acuerdo con el Journal Citations Report de 2023.

Título de la revista	Factor de Impacto	Categoría	Posición en la categoría	Cuartil	Numero de revistas en la categoría
Atmospheric Environment	4.2	Ciencias ambientales	110	2	358
		Ciencias atmosféricas y meteorológicas	26	1	110



Ground-based and AIRS carbon monoxide behavior at El Arenosillo observatory (Southwestern Europe)

R. Padilla^{a,*}, J.A. Adame^a, P.J. Hidalgo^{b,c}, J.P. Bolivar^{b,c}, M. Yela^d

^a Atmospheric Sounding Station – El Arenosillo, Atmospheric Research and Instrumentation Branch, National Institute for Aerospace Technology (INTA). Mazagón, Huelva, Spain

^b Integrated Sciences Department. Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen, Spain

^c Center for Natural Resources, Health and Environment (RENSMA), University of Huelva, Campus El Carmen, Spain

^d Atmospheric Research and Instrumentation Branch, National Institute for Aerospace Technology (INTA), Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Carbon monoxide was analyzed in Southwestern Europe.
- Monthly and daily temporal evolutions were found.
- AIRS observations and emissions showed downward trends in the last two decades.
- CO behavior is strongly modulated by weather scenarios.
- Extreme CO was observed under the impact of a wildfire plume.

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon monoxide
CO trends
AIRS-CO observations
ECMWF-ERA5
CAMS model

ABSTRACT

Carbon monoxide (CO) observations registered at El Arenosillo observatory (Southwestern Europe), during three years (2019–2022) were used to explore levels, temporal variations and patterns. The seasonal mean hourly oscillated between 127 ± 21 and 97 ± 14 ppb, with extreme peaks measured under wildfire plume arrival. A remarkable monthly evolution was observed with peaks in cold months (135 ± 20 ppb in January) and minimum in summer (90 ± 11 ppb in June). Seasonal daily patterns showed a different nocturnal behavior depending on the season, with a clear maximum at 7:00–9:00 UTC, a decrease during diurnal time, and a minimum at 17:00–18:00 UTC. To determine the potential trends from 2002 to 2022, the observations of the AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) instrument and the emissions from the global emission inventory of CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) were used. A downward trend for emissions of -31% decade⁻¹ was found, whereas the decrease from AIRS was -9.8% decade⁻¹. The effort to reduce CO emissions is being countered by other processes. The CO behavior was investigated under weather conditions governed by the synoptic and mesoscale processes. Background levels (~ 90 ppb) were obtained under Atlantic airflows, while an increase of $\sim 40\%$ was observed with the impact of urban plumes from continental areas. CO even lower than 90 ppb was obtained under non-pure sea-land breezes, whereas, with pure breezes, reached peaks above 120 ppb, affecting the atmosphere at the surface and up to 1–1.2 km in the air. The extreme level was registered under wildfire plume arrival, with peaks exceeding 350 ppb. Climate change is modifying weather patterns and modulating breezes; in addition, it is also increasing the frequency and intensity of wildfires. These processes could be counteracting the efforts carried out to reduce emissions.

1. Introduction

Carbon monoxide (CO) plays an important role in tropospheric chemistry, which, in turn, has an impact on both human health and the

environment (Luo et al., 2015). This gas has adverse effects on human health, being lethal at high concentrations (>1000 ppm), although it can also cause health affections at lower concentrations.

CO is part of a photochemical reaction sequence driven by hydroxyl

* Corresponding author.

E-mail address: rpadwal@inta.es (R. Padilla).

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119962>

Received 3 February 2023; Received in revised form 3 July 2023; Accepted 16 July 2023

Available online 18 July 2023

1352-2310/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

radical (OH), which links methane (CH₄), formaldehyde (HCHO), ozone (O₃), and carbon dioxide (CO₂). CO can lead to the formation of tropospheric O₃ and CO₂ (von Schneidemesser et al., 2015). Moreover, it can act as the major sink of the OH radical, influencing CH₄ and NMVOCs (non-methane volatile organic compounds). In addition, CO indirectly contributes to the greenhouse effect, via the formation of O₃ and CO₂, as well as through an increase in CH₄ lifetime, due to a lower concentration of OH available to oxidize it. Changes in CO levels would lead to implications in other gases, such as O₃ and CH₄, and consequently to a positive radiative forcing contribution, which is estimated to be $0.23 \pm 0.07 \text{ W m}^{-2}$ (Zellweger et al., 2009; Yin et al., 2015).

CO surface sources include anthropogenic incomplete combustion of fossil fuels and biofuels, biomass burning, plant leaves and ocean emissions, as well as the oxidation of hydrocarbon molecules present in the atmosphere (Duncan et al., 2007; Yin et al., 2015). With a lifetime of ~2 months (Seinfeld and Pandis, 2016), CO can be transported up to thousands of kilometers away from its source; therefore, CO registered in a region is not only associated with direct emissions. In fact, CO is used as a tracer in the monitoring of wildfire plumes (Igor et al., 2020).

As a type of emission source, wildfires, along other forms of biomass burning, are one of the major CO sources, potentially offsetting the balance among different chemical species in the atmosphere, representing 30% of the current CO global emissions, which are mostly associated with tropical forests, with an emission trend of 300 Tg yr^{-1} , whereas extratropical forests have an emission trend of 34 Tg yr^{-1} (Andreae, 2019). These emissions will probably increase in the next decades due to climate change, especially as a consequence of the increasing fire risks associated with the rising temperatures and decreasing precipitations (Szopa et al., 2021).

From 1988, global CO started to decline rapidly at a rate of $-2.6 \pm 0.8\%$ per year (Khalil and Rasmussen, 1994). From the observations of the MOPITT (Measurement of Pollution in the Troposphere) instrument, a global downward CO trend of $-5 \pm 3\%$ decade⁻¹ in 2002–2018 was obtained, while during the same period the European trend displayed a value of $-8.9 \pm 1\%$ decade⁻¹ (Szopa et al., 2021). The global decrease of CO could be driven by reduced anthropogenic emissions in the United States and Europe (likely from the transport sector improvement), and in China (likely from the optimization of the industry and residential sectors) (Zheng et al., 2019).

CO plays a role in tropospheric chemistry, air quality and climate change and in the last decade specific works were carried out in these topics (Gomez-Pelaez et al., 2013; Zheng et al., 2019; Buchholz et al., 2021). The aim of this work was to investigate the levels, temporal variations and behavior patterns of CO displayed under different weather scenarios in a region affected by the regional climate change of Southwestern Europe. In addition, using CO satellite observations, the trends for the last two decades were investigated, as well as the trends associated with the emissions.

2. Materials and methods

2.1. Area description

El Arenosillo observatory (37.1 N, -6.7 W) is located in the Iberian Peninsula (Southwestern Europe) (Fig. 1 ab), ~1 km from the coastline of the Atlantic Ocean (Gulf of Cadiz), at the Doñana Natural Park, which is a natural-protected environment. The closest urban areas are the city of Huelva (35 km northwest of El Arenosillo observatory) and the Seville metropolitan area, which is the largest urban area in the Southwestern Iberian Peninsula (~70 km northeast of El Arenosillo observatory). Moreover, El Arenosillo is located at 170 km northwest of the strait of Gibraltar and 220 km northwest of the Mediterranean Sea. El Arenosillo is a Class-2 atmospheric station of the ICOS (Integrated Carbon Observation System) network.

Weather conditions are mainly governed by the development of both synoptic and mesoscale processes. Synoptic airflows show both marine

and continental origin, with air masses coming from the Atlantic Ocean, the African continent and the Western Mediterranean basin, among others. When the isobaric pressure gradient is weak or atmospheric stagnation occurs, mesoscale processes take place, such as sea-land breezes. In previous works, two types of sea-land breezes have been identified: i) a pure breeze, with a wind direction perpendicular to the coastline, and ii) a non-pure breeze, which results from the flow of the former and northwesterly synoptic forcing (Adame et al., 2020).

2.2. Instrumentation to measure ground-based carbon monoxide and local meteorology

A Picarro model G2401 was used to measure CO, based on the cavity ring-down spectrometry (CRDS) technique, which measures lifetime of a laser beam passing through the instrument's measurement cavity; this laser beam is then reflected by three mirrors, obtaining a travel distance of approximately 20 km, subsequently increasing sensitivity and stability against pressure and temperature fluctuations (Wheeler et al., 1998). The laser uses a length wave of 1567 nm to measure CO, with a precision of <1 ppb, operating at a range of 0–5 ppm, a flow rate of $\sim 0.2 \text{ l min}^{-1}$ and a measurement interval of <5 s.

The Picarro instrument was calibrated monthly, employing three standard bottles with 63, 210 and 400 ppb, and $\pm 12\%$ relative uncertainty, according to the ICOS specifications (ICOS, 2020). The instrument is located inside a laboratory with controlled temperature ($\sim 20^\circ\text{C}$) and humidity. Observations were taken with a resolution of 1 s and then averaged in 1, 10 and 60 min; for this work, hourly values were used, covering the period from September 2019 to September 2022.

Local meteorological conditions, wind components, were recorded by an integrated automatic weather station (Vaisala WXT-530), which can measure: 1) wind speed in ranges of 0–60 m s^{-1} at an output resolution of 0.1 m s^{-1} , with a response time of 0.25 s and $\pm 3\%$ accuracy for speeds of 10 m s^{-1} ; and 2) wind direction at ranges of 0–360°, with an output resolution of 1°, a response time of 0.1 m s^{-1} and $\pm 3^\circ$ accuracy. Data were extracted from the meteorological sensor installed at 10 m above ground level, at a temporal resolution of 10 min, then averaged to hourly values.

2.3. AIRS carbon monoxide measurements

To investigate potential CO trends, satellite observations from the AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) instrument on board of AQUA satellite were used. The AQUA satellite has a sun-synchronous orbit at 705 km from the surface and the AIRS works with a spectral range of 3.7–16 μm (Thrustarson et al., 2021), with the CO total column being collected at 4.6 μm . The AIRS Level 3 Daily Standard Physical Retrieval V7 (AIRS project, 2019) was used. The daily data are gridded by $1^\circ \times 1^\circ$ (latitude \times longitude) and were extracted for the 1000 hPa level (Thrustarson et al., 2021). In our region the satellite overpass the vertical of El Arenosillo around 12:00 to 15:00 UTC. For our study, CO data from September 2002 to September 2022 were used.

2.4. Emission inventory, chemical and meteorological global model

To identify the horizontal distribution of the CO emissions and their potential trends, the CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) global anthropogenic, biogenic and aviation emission inventory (Granier et al., 2019) was used, which is based on the emissions provided by the EDGAR v4.3.2 inventory developed by the European Joint Centre and the Community Emissions Data System emissions (Hoesly et al., 2018). This inventory reported monthly averages with a spatial resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$; furthermore, the anthropogenic emissions of CO are separated in eight specific activity sectors. The emissions period used covered from 2002 to 2020 (no data available after this date).

The CAMS global near real-time (NRT) model provides daily analyses and forecasts of trace gas and aerosol concentrations using the

Composition-IFS system, with data assimilation of trace gas mixing ratios and aerosol properties (Huijnen et al., 2016). To explore the horizontal distribution of CO under specific scenarios, the CO fields from the CAMS-NRT model were extracted, at the 137 model level (surface), with a time step of 3 h and spatial resolution of $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ (latitude x longitude). In addition, for the analysis of CO vertical distribution, CO profiles were extracted at 137-96 model levels (from surface to ~ 5464 m).

The CAMS global reanalysis (EAC4) (CAMSREA) provides the same products as CAMS-NRT, thanks to the IFS system (Inness et al., 2019). To explore the temporal evolution of OH radical on surface level, OH fields were extracted from the EAC4 for the 1000 hPa level, in the 2019–2021 period, with a time step of 3 h at a spatial resolution of $0.75^\circ \times 0.75^\circ$ (latitude x longitude).

To improve our knowledge of the weather conditions, surface level wind fields from the global ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecasts) model were used, specifically the ERA5 data reanalysis (Hersbach et al., 2020). ERA5 was produced using 4D-Var data assimilation in CY41R2 of ECMWF's Integrated Forecast System (IFS), with 137 hybrid sigma/pressure (model) levels in the vertical, with the top level at 0.01 hPa. The IFS is coupled to a soil model, the parameters of which are also designated as surface parameters, and an ocean wave model. This dataset contains one high-resolution realization (HRES), which has a resolution of 31 km (0.28125°).

2.5. Trend analysis methodology

The CO trends were investigated using both the AIRS measurements and the monthly emissions from the CAMS inventory. The non-parametric statistical test of the Theil-Sen estimator was applied to determine the magnitude of the trend. Given a set of $n(x, y)$ pairs, the slopes between all pairs of points are calculated, and the Theil-Sen estimate of the trend slope is the median of all these slopes (Sen, 1968). To calculate the Theil-Sen slope, a 95% confidence interval was established. Moreover, to obtain the p -value, a Mann-Kendall test was applied (Mann, 1945). This test is resistant to the effects of outlying observations and is universally applicable. All p -values are reported, and no thresholds were used, such as $p < 0.05$, to determine whether a trend is statistically significant, following the recent recommendations performed in previous studies (Wasserstein et al., 2019).

3. Results

3.1. Carbon monoxide overview: levels and temporal variations

The mean seasonal CO ranged between 127 ± 21 ppb in winter and 97 ± 14 ppb in summer, similar to other remote and background environments, such as Izaña observatory in Canary islands (Spain) which showed a range of 80–100 ppb for the mean nighttime CO (Gomez-Pelaez et al., 2013) or the Observatoire de Haute Provence (France) with a similar behavior (Lelandais et al., 2022) and lower than those observed in urban and industrial regions of Seoul, with values above 500 ppb (Ahmed et al., 2015) or Italy which minimum hourly data exceeded the 175 ppb (Masiol et al., 2017).

The maximum hourly CO ranged between 267 ppb in winter, obtained on January 14, 2021 at 9:00 UTC, and 178 ppb in summer, obtained on August 14, 2022 at 1:00 UTC. However, an absolute peak was measured during a wildfire plume arrival, with 458 ppb, registered on August 30, 2020 at 5:00 UTC (Section 3.3), which was lower than that observed during another wildfire in June 2017 (Adame et al., 2018). Another two peaks of 318 and 188 ppb were registered on June 10, 2022 at 8:00 UTC and August 3, 2022 at 6:00 UTC, respectively, which could also be related to other wildfire events. The minimum CO ranged between 64 ppb in summer and 79 ppb in spring.

CO monthly variation showed a pattern with peaks in the coldest months between 135 ± 20 ppb and 120 ± 15 ppb, which were recorded

in January and December, respectively (Fig. 2), in line with those collected in other European sites (Holloway et al., 2000). The higher CO could be associated with greater thermal vertical stability along the reduced removal through chemical oxidation by OH radical. In fact, the monthly evolution of the OH radical displayed its lowest levels in December and January, with $(1.55 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$ and $(1.55 \pm 0.55) \cdot 10^{-5}$ ppb, respectively (Fig. 2).

From January onwards, the temperature, solar radiation and height of the mixing layer increased, while the intensity of the nocturnal thermal inversions decreased. The increase in temperature favored an increase in water vapor content, thereby enhancing the formation of the OH radical, obtaining a maximum in June, with $(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$ ppb. It is well known that the OH radical is the main sink of tropospheric CO through the reaction $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (Seinfeld and Pandis, 2016); therefore, in the warmest months, the CO oxidation mechanisms are favored, among other processes, such as CO dispersion due to an increased mixing layer height. These factors caused a downward evolution of CO until reaching the annual minimum in June with 90 ± 11 ppb, whereas, from August, the CO started to increase.

To explore whether the AIRS instrument can measure the CO monthly evolution over the vertical of El Arenosillo for the 1000 hPa level, a comparison exercise was carried out (Fig. 2). A similar pattern was obtained for AIRS, with higher values in cold months and lower values in warm months. However, as was expected, differences were found, associated to the different measurement techniques, in situ and from satellite, the measurement interval throughout the day, among other factors.

The peak was registered in January on the ground, whereas AIRS indicated that this peak occurred in March. Similarly, the minimum observed on the surface in June was recorded in July with AIRS. The monthly AIRS averages overestimated the observations from the ground, oscillating between 23.1 ppb in May and 0.2 in November, with a mean of 7.2 ± 8.8 ppb. The differences between them could be attributed to two main factors: 1) on the ground, the monthly averages were from the 24-hourly data, while daily AIRS records were between 12:00 and 15:00 UTC, during which the satellite overpasses the vertical of El Arenosillo; 2) the AIRS observations were extracted from the total column for the 1000 hPa level, by applying a retrieval algorithm, which may add some uncertainty (Thrustarson et al., 2021), among them associated with the clouds or the topography (Tian et al., 2020). Using only CO on the surface registered between 12:00 and 15:00 UTC, the monthly averages were calculated and compared with the AIRS measurements, with a correlation coefficient of 0.776.

The daily seasonal evolution for CO was analyzed (Fig. 3). Three different behaviors were identified during the night. In winter, a continuous decrease was observed until 6:00 UTC, registering 127 ± 23 ppb. In the coldest, season nocturnal thermal inversion could favor the CO removal mechanisms. During the night, the only non-anthropogenic ongoing process that can affect CO concentrations is deposition onto the soil, which is associated with oxidation by soil microorganisms (Moxley and Cape, 1997). CO uptake by soils in temperate environments has been found to be the primary mechanism of CO nocturnal removal (Grant et al., 2010). In autumn and spring, CO remained relatively constant at 112–118 ppb, which is probably due to the fact that CO destruction by soils is compensated with inland CO transportation. In contrast to what was observed during winter, a clear increase was recorded in summer during the night. This result could be associated with the occurrence of airflows coming from inland areas, as well as the nocturnal regime of the breezes, which could transport CO from industrial and urban zones. The plume of a wildfire that occurred in the summer of 2020 reached the observatory in nighttime, the specific time interval and a detailed analysis is presented in Section 3.3.3. Fig. 3c shows the summer average evolution with and without these data for comparative purposes.

The breakup of the nocturnal inversion layer occurs after sunrise, after which the mixed layer begins to develop. In these hours, a relative

peak of 130 ± 23 ppb at 9:00 UTC was observed in winter, whereas, in spring and autumn, a double peak of 120 and 113 ppb was measured at 7:00 and 12:00 UTC, respectively. Meanwhile, in summer, a peak was registered at 10:00 UTC, reporting a mean value of 100 ± 14 ppb. The increase in CO observed in the early morning could be associated with the vertical, downward transport of aged CO stored in residual upper layers during the night. The influence of local pollution associated to the traffic in the early morning could be discarded since this region is a natural environment with almost no traffic in the surroundings. On the other hand, the observed peak, around noon in spring, summer, and autumn, could be associated with horizontal transport. In these temperate and warm months, the mesoscale processes develop with a frequency greater than 30% (Adame et al., 2010), and, around noon, the sea breeze begins to develop, transporting CO from inland to the Gulf of Cadiz during the night, whereas, with the marine breeze, aged CO returns inland.

The diurnal photochemical activity led to the removal of CO by OH oxidation in favor of the formation of other species, such as ozone (Seinfeld and Pandis, 2016), causing a decrease during the central hours, until reaching the daily minimum at 17:00–18:00 UTC, oscillating between 93 ± 12 ppb in summer and 123 ± 17 ppb in winter.

3.2. Emission sources and carbon monoxide trends

To explore the spatial distribution of the CO emissions, as was mentioned in Section 2, the CAMS inventory was used (Fig. 1b). The main sources that could affect the studied region are the metropolitan area of Seville, the urban-industrial area of Huelva, and the urban area of the Cadiz Bay, all of them within a distance of less than 75 km. At a greater distance are the urban and industrial area near the strait of Gibraltar, Algeciras Bay, the Algarve region, the industrial area of Sines and Lisbon (the latter three are in Portugal).

According to the sources distribution, a region of influence, between 36° and 38° N of latitude and -5.5° and -7.8° W of longitude, was defined (Fig. 1b). The area-averaged was calculated and the monthly temporal evolution was investigated. Moreover, the CO emissions by sectors indicated that 84.1% were from anthropogenic sources, 15.8% came from biogenic sources, and only 0.02% were associated with the aviation sector. Focusing on the anthropogenic sectors, the highest contribution came from residential combustion, with 46.7%, which includes stationary combustion of fossil fuels in residential and

commercial buildings, and other combustion installations, such as plants in agriculture, forestry and aquaculture. The second highest contribution was road transport, with 33.2%, followed by industry (8%), electricity generation (4.8%) and maritime traffic (2.5%).

To explore the potential changes in the last two decades, the temporal monthly variation was obtained (Fig. 4a), showing a downward trend of -99 ± 11 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($-31\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$). This trend was more pronounced than the Spanish trend ($-20.3\% \text{decade}^{-1}$) for the 1990–2019 period registered by the European Environment Agency (EEA) (EEA, 2021). The analysis by source type indicated that the trend was 0.5 ± 3.7 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($2.3\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho = 0.718$) for biogenic factors, $(1.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$ $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($7\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho = 0.023$) for the aviation sector, and -93.1 ± 11.1 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($-35\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$) for anthropogenic factors (Fig. S1). Although the biogenic factors and the aviation sector showed upward trends, the total CO trends were governed by the emissions from the anthropogenic factors.

The evolution of CO emissions was not constant throughout the two decades; in the first decade, i.e., 2002–2011, the decreasing trend was more abrupt, with -158 ± 24 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($-47\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$), whereas from 2012 onwards, the trend was less pronounced, with -16 ± 5 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1} \text{decade}^{-1}$ ($-17\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$).

On the other hand, as was shown in Section 3.1, AIRS showed a good correlation with the observations from the ground; therefore, AIRS could be used to explore the evolution and changes from 2002 to 2022. The CO levels measured with AIRS showed a downward trend of -14.1 ± 0.9 ppb decade^{-1} ($-9.8\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$) (Fig. 4b). Changes between the first and second decade were not observed. The decrease in CO levels measured with AIRS was 3.2 times lower in percentage than the CO emissions levels. In addition, the decrease observed in the emission trend during the second decade was not reflected by the CO from AIRS, which could mean that the decreasing CO emissions must be countered by other factors.

To explore whether the downward trend of CO was specific to this region, the Mace Head (a coastal and Atlantic station with characteristics similar to El Arenosillo) was selected to compare them. For the Mace Head, the CO trend from AIRS showed a slope of -13.1 ± 1.5 ppb decade^{-1} ($-8.7\% \text{decade}^{-1}$) ($\rho < 0.001$), in line with the value of El Arenosillo (Fig. S2a). Regarding the emissions in the Mace Head region, its monthly evolution showed a decreasing trend of -58 ± 4 $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1}$

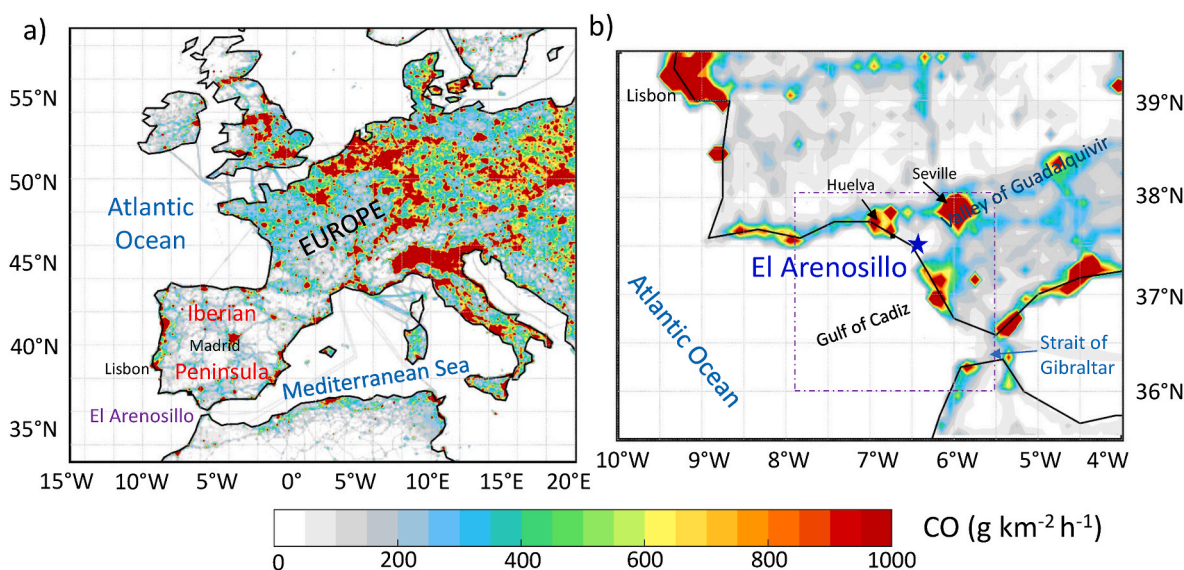


Fig. 1. Spatial distribution of the anthropogenic emission sources for carbon monoxide (CO) (in $\text{g km}^{-2} \text{h}^{-1}$) averaged in 2002–2020, obtained from the Copernicus emission inventory, with a spatial resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ for Europe (a) and Southwestern Iberian Peninsula (b). Location of El Arenosillo observatory and the surrounding main urban areas.

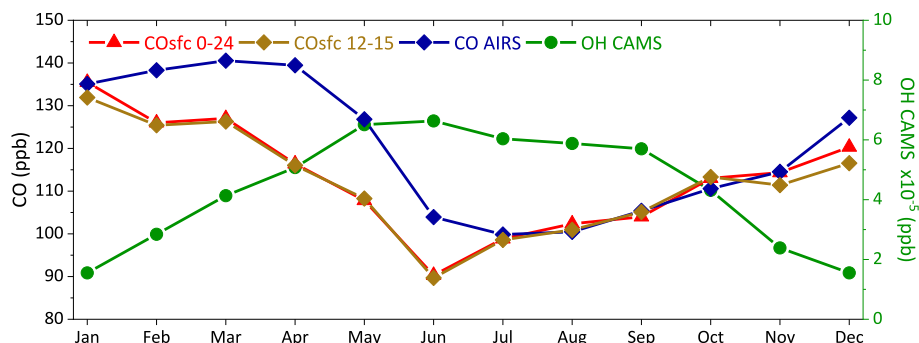


Fig. 2. Monthly evolution for CO on the surface using the 0:00–24:00 (COsfc 0–24) or 12:00–15:00 h (COsfc 12–15) and from the AIRS instrument at 1000 hPa (2019–2022), along with the monthly variation of radical OH from the CAMS model (2019–2021).

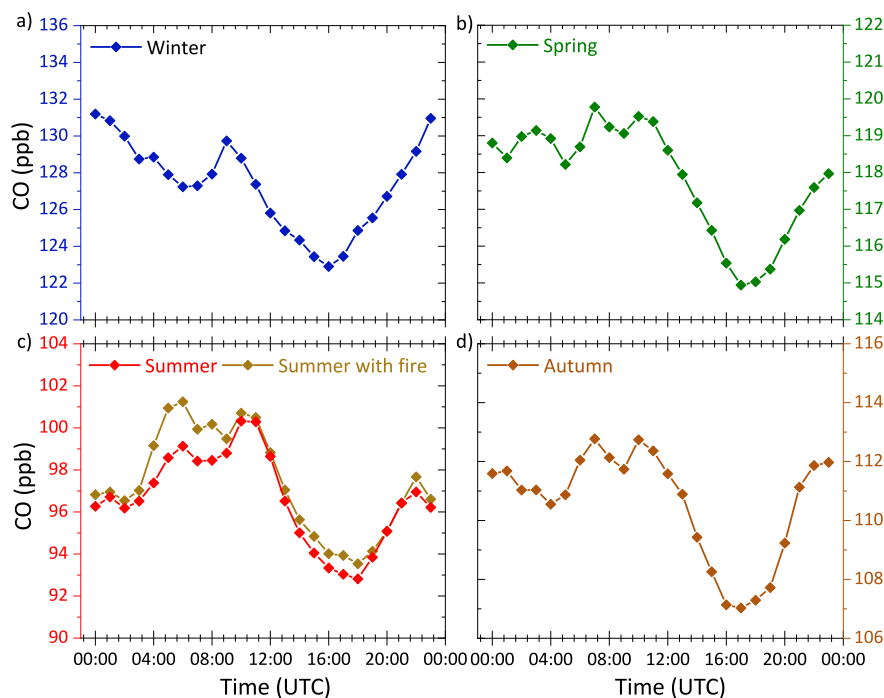


Fig. 3. Seasonal daily patterns for CO (a–d); in summer, the evolution of CO is shown with and without the influence of the wildfire that occurred in August 2020.

decade⁻¹ (-36% decade⁻¹) ($\rho < 0.001$). Furthermore, the CO emissions trend was also different for decades, with trends of $-98 \pm 9 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1}$ decade⁻¹ (-51% decade⁻¹) ($\rho < 0.001$) in 2002–2011, and of $-16 \pm 4 \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1}$ decade⁻¹ (-17% decade⁻¹) ($\rho < 0.001$) for 2012 to 2020 (Fig. S2b). Therefore, the trends obtained from the Mace Head in both emissions and levels were similar to those of El Arenosillo. This result could point out a similar behavior for the CO concentrations and emissions, in the Atlantic coast of Western Europe, although, in order to corroborate it, other stations would have to be investigated in the future.

In addition, in Buchholz et al. (2021), the CO trend estimated by MOPPIIT from July 2002 to July 2018 was $-8.9 \pm 0.2\%$ decade⁻¹ for industrial regions in Europe, $-8.5 \pm 0.2\%$ decade⁻¹ for fire-prone regions such as the northwest of the USA, and $-5.7 \pm 0.3\%$ decade⁻¹ for the northern hemisphere background. Therefore, the observed decrease in CO, despite being more pronounced than the mean northern hemisphere trend, displayed a decreasing trend similar to that of other regions analyzed in recent decades.

3.3. Carbon monoxide concentration patterns

To investigate the CO behavior under the typical weather scenarios in this region, two representative periods were selected: one governed by the synoptic scale and the other by mesoscale processes (e.g., coastal breezes). In addition, an extreme CO event, attributed to the arrival of a fire plume, was also studied.

3.3.1. Carbon monoxide under scenarios governed by the synoptic scale

From 19 to December 26, 2019, the weather conditions were governed by the synoptic scale, with airflows blowing from SW and NE (Fig. 5). In the first two days, the wind had a marine origin, blowing from the Atlantic Ocean (Fig. 5a); the CO stated sea-background values, oscillating between 80 and 100 ppb. When the synoptic configuration changed, the wind blew from inland (NE) from December 23, 2019 onwards, with the CO levels reaching over 40% from the previous days. The CO emitted in the lower and middle Guadalquivir valley, where the Seville metropolitan area is located, could be transported to the coast, thus explaining this increase (Fig. 5b).

The vertical CO profile, extracted from the CAMS-NRT model

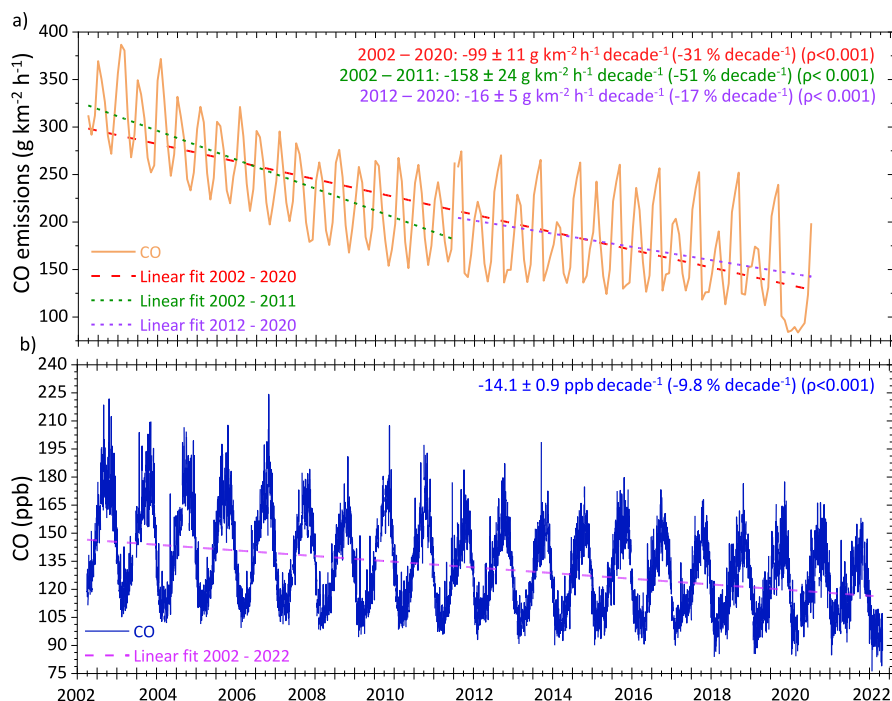


Fig. 4. Monthly temporal evolution for CO emissions (Granier et al., 2019) and their linear fits (in 2002–2020, 2002–2011 and 2012–2020 periods) (a) and daily variation for CO from AIRS (Aqua satellite) at 1000 hPa and their linear fit (2002–2022) (b).

(Fig. 5c), during the marine-clean regime, showed CO levels below 75–80 ppb from the surface to the mid-troposphere. However, with the impact of the urban polluted plume, the CO was transported in a layer that reached 250–300 m in the air, although the highest concentrations were obtained in the first tens of meters, which is probably due to the typical vertical thermal stability of these cold months.

The CO horizontal distribution was also investigated. Under the marine airflow, the low CO registered at El Arenosillo is representative of a wide region of the SW of the Iberian Peninsula and the Gulf of Cadiz (Fig. 5d). Meanwhile, the remarkable increase of CO in the airflow from NE could be attributed to the urban emissions of the Guadalquivir valley, as well as to the potential contribution of the Mediterranean coastal region, impacting a wide marine area of the Gulf of Cadiz (Fig. 5e).

3.3.2. Carbon monoxide under scenarios governed by mesoscale processes

Two types of coastal breezes are developed in this region (Section 2.1). To investigate the CO under these mesoscale processes, the period from 29 July to August 6, 2020 was selected, since occurrence of pure breezes was observed from July 29 to July 31 and August 4 to August 6, 2020, and non-pure breezes took place between August 1 and August 3, 2020 (Fig. 6a).

Under pure breezes, the CO levels were greater than 110 ppb, with peaks of 160 ppb (August 1, 2020 at 5:00 UTC). However, the change of pattern to non-pure breeze, on the first days of August 2020, caused a decrease in CO of ~20%, with 85–90 ppb (Fig. 6b). The pure sea-land breeze developed during the last three days retrieved the CO, with records above 100 ppb.

The vertical profile, extracted from the CAMS model, showed that, under pure breezes, the CO levels were high, both at the ground and in the upper layers, obtaining CO levels above 125 ppb in a well-defined mixing layer in the first 1–1.2 km (Fig. 6c). On the contrary, the non-pure breeze caused an abrupt decrease in the CO levels from the ground to the middle troposphere.

Pure breeze, characterized by airflows perpendicular to the coastline, is a recirculatory process that, after several days, produces an air mass aging, allowing for the accumulation of air pollutants, such as CO,

in a layer that can reach 1000 m in the air. On the contrary, non-pure breeze states a night airflow that is not perpendicular to the coastline; therefore, the plume breaks and disperses, inhibiting the aging and accumulation of air pollutants. In addition, it is a breeze with synoptic forcing, from the NW, with a wind speed slightly higher than that recorded with pure breeze, which favors atmospheric dispersion. These factors lead the CO levels observed both on the surface and at upper layers to be lower than those recorded with pure breeze.

The horizontal distribution of CO from the CAMS model, in the case of pure breeze, showed that it was stored and aged in the lower-middle Guadalquivir valley, with the highest concentrations being observed in the urban area of Seville (Fig. 6d). In addition, a CO plume from North Africa was observed, which could be attributed to emissions from urban and port areas of Morocco, impacting the Gulf of Cadiz and being channeled through the Guadalquivir valley. Therefore, under pure breeze scenarios, external contributions may occur, which could be one of the causes of the high levels registered on height under pure breeze. In contrast, the horizontal distribution of CO under non-pure breezes showed the study region with the lowest levels. In this case, the highest CO was observed on the Mediterranean coast, as well as the arrival of a CO plume from North Africa, being channeled through the Strait of Gibraltar.

Climate change is modifying meteorological patterns on a synoptic scale, which, in turn, modulates the typology of breezes; therefore, these changes could affect the frequency of occurrence of a type of breeze (Bedoya-Valestt et al., 2022). Since CO is modulated by these mesoscale processes, potential changes in CO could be associated not only with changes in emissions, but also with changes in weather conditions. Thus, one of the factors that could be counteracting the decrease in emissions could be the modification of CO associated with weather patterns.

3.3.3. Carbon monoxide under the impact of a local wildfire

On August 29, 2020, El Arenosillo suffered the impact of a wildfire plume, which originated in the north of Huelva and was declared on August 27, 2020. Due to extreme meteorological conditions and abundant vegetation, the fire acquired huge dimensions, with a maximum on

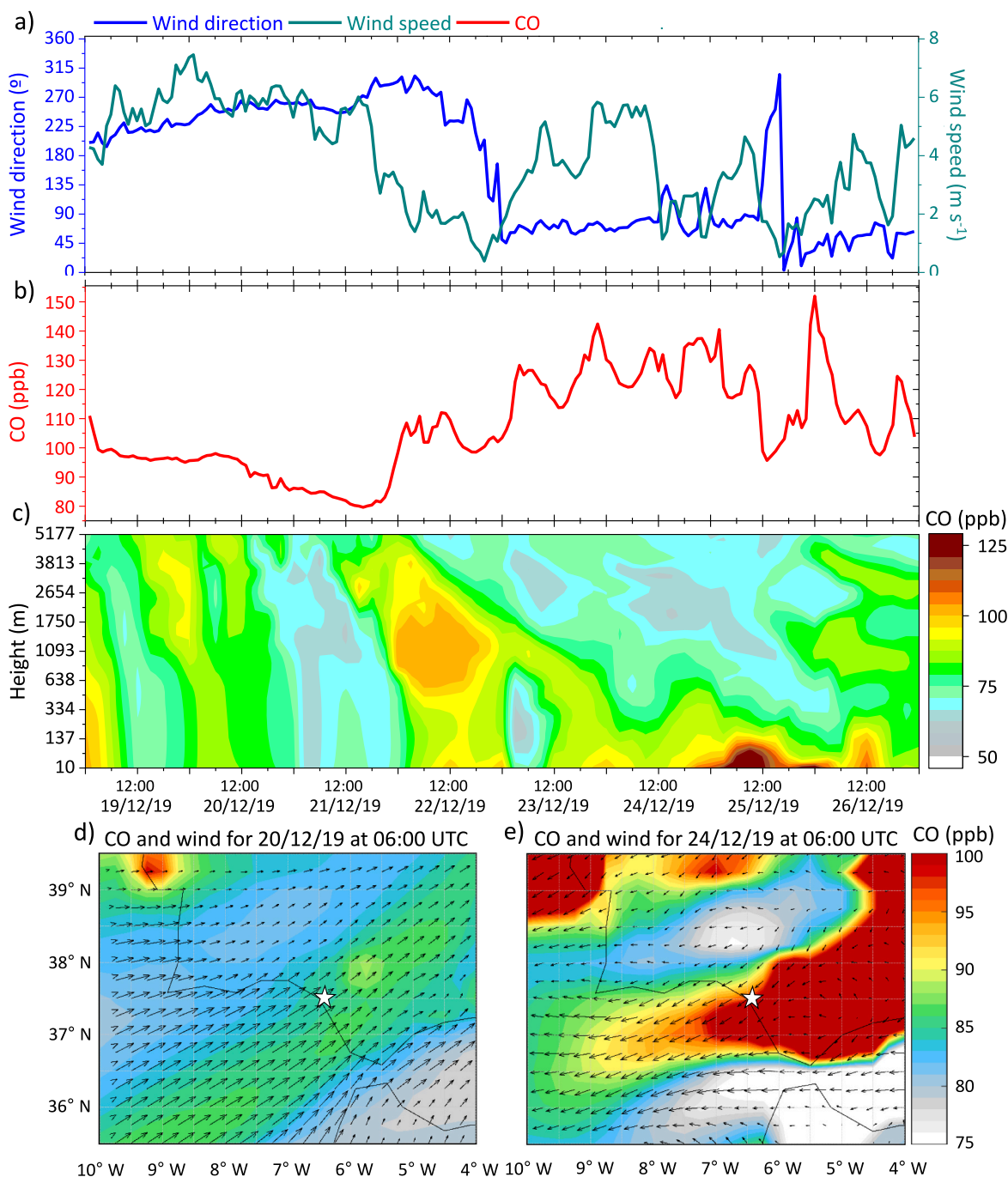


Fig. 5. Temporal evolution of wind (direction and speed) (a), CO at the measurement station (b) and CO profiles obtained from the CAMS model (c) from December 19 to December 26, 2019 for El Arenosillo. Wind direction fields obtained from ERA5-ECMWF data reanalysis and CO spatial distribution obtained from the CAMS model on December 20, 2019 at 06:00 UTC (d) and December 24, 2019 at 06:00 UTC (e).

August 30, 2020, and it was not extinguished until September 2, 2020. A total of 15812.1 ha were seriously damaged, with eucalyptus and conifers (pines) being the main tree species affected. Many other areas of scrubland were also critically affected. The development of this wildfire was influenced by the prevailing NW wind. Due to the abundant combustible, the wildfire evolved at high speed (25 m min^{-1}), with a growing rate of 400 ha h^{-1} and peaks of up to 1000 ha h^{-1} . The affected area is located N-NW of El Arenosillo, being the centroid of the area at approximately 71 km from the measurement area. Comparing it with the wildfire of the Doñana Natural Park, which occurred in June 2017, the number of hectares burned was larger (Adame et al., 2018).

The observatory was reached by the wildfire plume on August 29,

2020 between 14:00 and 18:00 UTC (Fig. 7a), and a relative CO peak of 254 ppb was measured at 17:00 UTC. A change in the wind direction caused the second impact on August 30, 2020 between 3:00 and 7:00 UTC, with an absolute peak of 458 ppb at 5:00 UTC (Fig. 7b). The nocturnal atmospheric stability could favor the accumulation of CO in the lower layers and its transport from the source. The observed peak increased by a ratio of 4 times the mean values of 100 ppb collected in summer. However, the values were lower than those observed in the Doñana fire, as expected due to proximity, since in that case El Arenosillo was affected by the fire itself (Adame et al., 2018).

Prior to the arrival of the aforementioned peaks, according to the CO profiles obtained from the CAMS model (Fig. 7c), on August 28, the

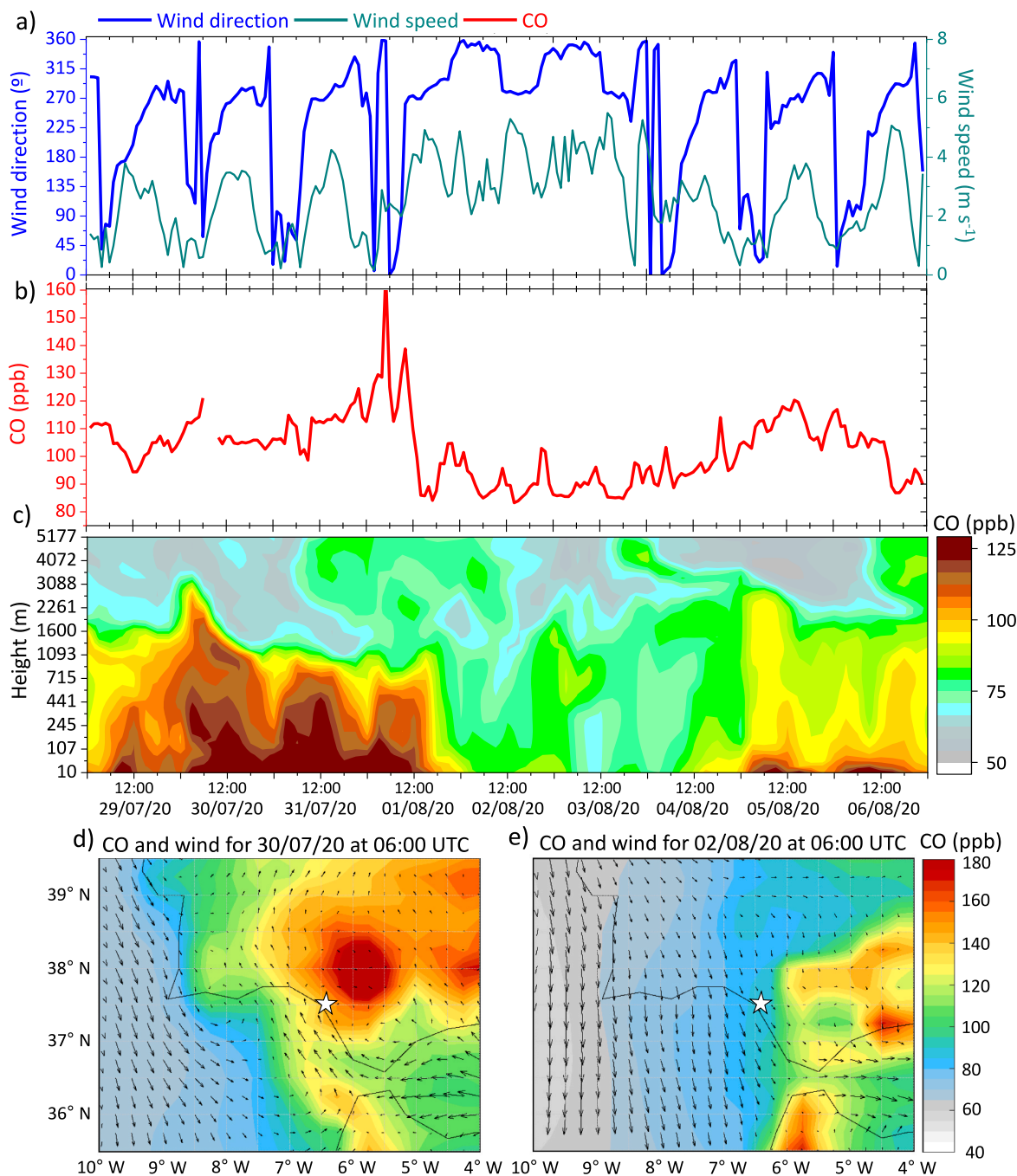


Fig. 6. Temporal evolution of wind (direction and speed) (a), CO (b) and CO profiles obtained from the CAMS model (c) from July 29 to August 6, 2020 for El Arenosillo. Wind direction fields obtained from ERA5-ECMWF data reanalysis and CO spatial distribution obtained from the CAMS model on July 30, 2020 at 06:00 UTC (d) and August 2, 2020 at 06:00 UTC (e).

plume arrived, but it was not observed on the surface; most likely, it was transported in upper layers, since the wind was blowing from the direction where the fire was. The vertical distribution of CO showed both impacts, reached a height greater than 2000 m and, even after being recorded on surface, on August 31 and September 1, the plume continued in height above the vertical of El Arenosillo, in a layer between 1000 and 2500 m. The wind field obtained from the ERA5 reanalysis data and the horizontal distribution of CO, obtained from the CAMS model, corroborated the origin of this event and the horizontal transport of its plume (Fig. 7d and e).

With the wind blowing from N-NW, the second impact occurred on August 30, 2020 early in the morning, and the plume reached the

Atlantic Ocean, affecting part of the Gulf of Cadiz (Fig. 7e). In addition, the CO emissions from the urban metropolitan area of Seville and another plume were observed to be transported from further north. Therefore, the observed peak of 458 ppb could have its origin not only in the Huelva north wildfire but also in another two possible external contributions, i.e., urban emissions and a second wildfire located further north.

This extreme event, along the other two peaks mentioned above (Section 3.1), which could be attributed to the influence of wildfire plumes, in addition to other previous studies carried out (Adame et al., 2018), shows that the highest concentrations of CO in this coastal background region are not caused by urban or industrial emissions but

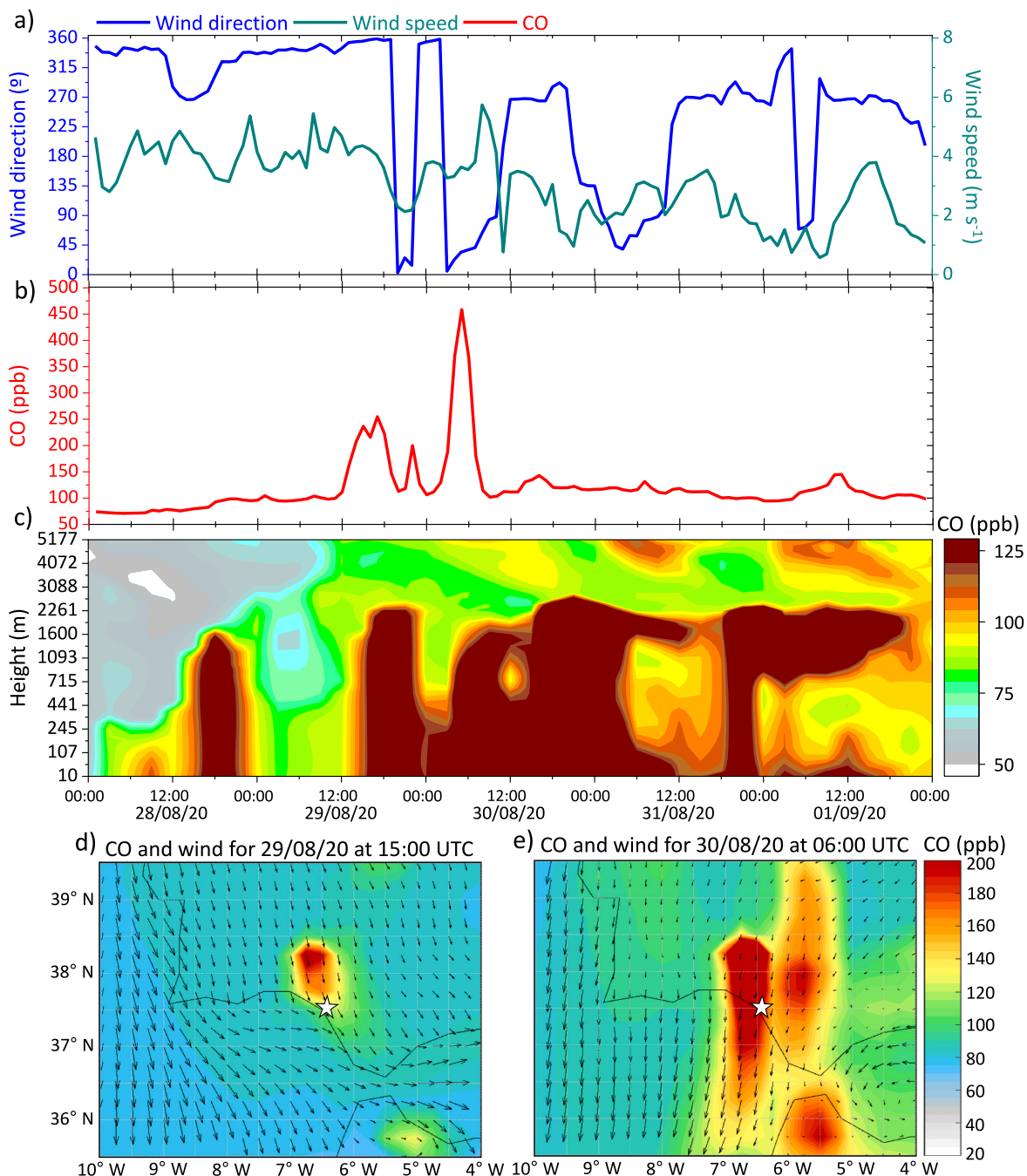


Fig. 7. Temporal evolution of wind (direction and speed) (a), CO (b) and CO profiles obtained from the CAMS model (c) from August 28 to September 1, 2020 for El Arenosillo. Wind direction fields obtained from the ECMWF model using ERA5 data reanalysis and CO spatial distribution obtained from the CAMS model on August 29, 2020 at 06:00 UTC (d) and August 30, 2020 at 06:00 UTC (e).

by the influence of medium-long range transport of fire plumes.

4. Summary and conclusions

In this work, the carbon monoxide (CO) recorded at El Arenosillo observatory was investigated, to explore the CO levels, temporal variations and patterns, using a three-year period (2019–2022). The seasonal mean CO levels ranged between 127 ± 21 in winter and 97 ± 14 ppb in summer. A clear monthly evolution was observed with peaks in cold months, 135 ± 20 ppb in January, and minimum values in summer, 90 ± 11 ppb in June. The seasonal daily patterns were also analyzed, with nighttime displaying different nocturnal CO behaviors depending on the season. The daily CO maximum was reported between 7:00 and 9:00

UTC, and then a decrease during diurnal time was observed, with a daily minimum value between 17:00–18:00 UTC, which is in line with the daily highest photochemical activity peak for each season.

To explore the CO trends in the last two decades (2002–2021), the emissions from the CAMS global emission inventory and the observations from AIRS were investigated. Although biogenic and aviation emissions increase in this area, the total CO emissions were governed by anthropogenic sources, displaying a downward trend of -31% decade⁻¹, with a remarkable decrease in the first decade of -47% decade⁻¹. However, the AIRS measurements showed a lower decrease of -9.8% decade⁻¹. Therefore, the decline in CO was 3.2 times lower than the reduction in its emissions.

CO showed a different behavior depending on the weather scenarios.

Background CO values, ~90 ppb, were obtained under Atlantic airflows, while a ~40% rise was observed with the arrival of airflows from inland, with urban plumes from the Seville metropolitan area being transported in a thin layer from the surface up to 500 m in the air. Under mesoscale processes, CO showed a different pattern according to the typology of the breeze. Background values even lower than 90 ppb were obtained under non-pure sea-land breezes, while CO reached peaks higher than 120 ppb under pure breezes, affecting from the surface to up to 1–1.2 km in the air. CO extreme values were recorded under the impact of wild-fires plumes, with peaks exceeding 350 ppb and the plumes reaching heights of 2000 m.

Climate change is altering weather patterns and modulating processes such as breezes and synoptic airflows. In our region, if pure breezes were more frequent and/or the occurrence of inland airflows increased, CO levels would increase. These aspects should be studied in future works. On the other hand, at a global scale, climate change is contributing to the occurrence of more frequent and intense fires; in our study, extreme CO peaks were observed under the impact of wildfire plumes. An increase of wildfires in the near future involves an increase in CO. These processes, associated with global warming, could be counteracting the great effort carried out to reduce the anthropogenic CO emissions.

Author statement

Rubén Padilla: Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – Original Draft, Visualization. José Adame: Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – Review & Editing, Supervision. Pablo Hidalgo: Formal analysis, Writing – Review & Editing. Juan Pedro Bolívar: Writing – Review & Editing. Margarita Yela: Writing – Review & Editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors thank the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) and the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) for the provision of the ERA5 meteorological fields, CO fields from CAMS and CO emissions from the global inventory. The authors also thank the NASA for the provision of AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) products. This work was supported by the INDALO (Scientific Infrastructures for Global Change Monitoring and Adaptation in Andalusia) project under grant LIFEWATCH-2019-04-AMA-01.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119962>.

References

Adame, J.A., Gutierrez-Alvarez, I., Yela, M., 2020. Ground-based and OMI-TROPOMI NO₂ measurements at El Arenosillo observatory: unexpected upwards trends. *Environ. Pollut.* 264, 114771 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114771>.
Adame, J.A., Lope, L., Hidalgo, P.J., Sorribas, M., Gutierrez-Alvarez, I., Del Águila, A., Saiz-Lopez, A., Yela, M., 2018. Study of the exceptional meteorological conditions, trace gases and particulate matter measured during the 2017 forest fire in Doñana

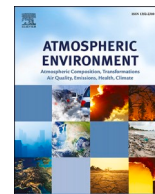
Natural Park, Spain. *Sci. Total Environ.* 645, 710–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.181>.
Adame, J.A., Serrano, E., Bolívar, J.P., de la Morena, B.A., 2010. On the tropospheric ozone variations in a coastal area of southwestern Europe under a mesoscale circulation. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 49, 748–759. <https://www.jstor.org/stable/26173778>.
Ahmed, E., Kim, K.-H., Jeon, E.-C., Brown, R.J., 2015. Long term trends of methane, non-methane hydrocarbons, and carbon monoxide in urban atmosphere. *Sci. Total Environ.* 518–519, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.058>.
Andreae, M.O., 2019. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning an updated assessment. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 8523–8546. <https://doi.org/10.5194/acp-19-8523-2019>.
Bedoya-Valest, S., Azorin-Molina, C., Gimeno, L., Guijarro, J.A., Sanchez-Morcillo, V.J., Aguilar, E., Brunet, M., 2022. Opposite trends of sea-breeze speeds and gusts in Eastern Spain, 1961–2019. *Clim. Dyn.* 60, 2847–2869. <https://doi.org/10.1007/s00382-022-06473-0>.
Buchholz, R.R., Worden, H., Park, M., Francis, G., Deeter, M.N., Edwards, D.P., Emmons, L.K., Gaubert, B., Gille, J., Martínez-Alonso, S., Tang, W., Kumar, R., Drummond, J.R., Clerbaux, C., George, M., Coheur, F., Hurtmans, D., Bowman, K.W., Luo, M., Payne, V.H., Worden, J.R., Chin, M., Levy, R.C., Warner, J., Wei, Z., Kulawik, S.S., 2021. Air pollution trends measured from Terra: CO and AOD over industrial, fire-prone, and background regions. *Remote Sens. Environ.* 256, 112275 <https://doi.org/10.1016/j.rse.2020.112275>.
Duncan, B.N., Loga, A., Megretskaia, I.A., Yantosca, R.M., Novelli, P.C., Jones, N.B., Rinsland, C.P., 2007. Global budget of CO, 1988–1997: source estimates and validation with a global model. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, D22. <https://doi.org/10.1029/2007JD008459>.
EEA (European Environment Agency), 2021. European union emission inventory report 1990–2019 under the UNECE convention on long-range transboundary air pollution (air convention). EEA report 5, 64. <https://doi.org/10.2800/701303>, 54.
Gomez-Pelaez, A.J., Ramos, R., Gomez-Trueba, V., Novelli, P.C., Campo-Hernandez, R., 2013. A statistical approach to quantify uncertainty in carbon monoxide measurements at the Izaña global GAW station: 2008–2011. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 787–799. <https://doi.org/10.5194/amt-6-787-2013>.
Granier, C., Darras, S., Denier van der Gon, H., Doubalova, J., Elguindi, N., Galle, B., Gauss, M., Guevara, M., Jalkansen, J.-P., Kuenen, J., Liouise, C., Quack, B., Simpson, D., Sindelarova, K., 2019. The Copernicus atmosphere monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version). Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) report. <https://doi.org/10.24380/d0bn-kx16> 16.
Grant, A., Stanley, K.F., Henshaw, S.J., Shallcross, D.E., O'Doherty, S., 2010. High-frequency urban measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide in the United Kingdom. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (10), 4715–4724. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4715-2010>.
Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., de Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R.J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., Thépaut, J.N., 2020. The ERA5 global reanalysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 146, 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/qj.3803>.
Hoesly, R.M., Smith, S.J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J.J., Vu, L., Andres, R.J., Bolt, R.M., Bond, T.C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.-I., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M.C.P., O'Rourke, P.R., Zhang, Q., 2018. Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geosci. Model Dev.* 11, 369–408. <https://doi.org/10.5194/gmd-11-369-2018>.
Holloway, T., Levy, H., Kasibhla, P., 2000. Global distribution of carbon monoxide. *J. Geophys. Res.* 105, 12123–12147. <https://doi.org/10.1029/1999JD901173>.
Huijnen, V., Eskes, H.J., Wagner, A., Schulz, M., Christophe, Y., Ramonet, M., Basart, S., Benedictow, A., Blechschmidt, A.-M., Chabrillat, S., Christophe, Y., Clark, H., Cuevas, E., Flentje, H., Hansen, K.M., Im, U., Kapsomenakis, J., Langerock, B., Richter, A., Sudarchikova, N., Thouret, V., Warneke, T., Zerefos, C., 2016. Validation Report of the CAMS Near-Real-Time Global Atmospheric Composition Service: System Evolution and Performance Statistics. Status up to 1 June 2016. Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) Report. CAMS84_2015SC1_D.84.1.4_2016Q3_201609, September 2016. http://atmosphere.copernicus.eu/quarterly_validation_reports.
ICOS, R.I., 2020. ICOS atmosphere station specifications V2.0. In: Laurent, O. (Ed.), ICOS ERIC. <https://doi.org/10.18160/GK28-2188>.
Igor, O.R., de Santos, E., Batista, C.E., Fernandes, K.S., Ye, J., Medeiros, A.S., e Oliveira, R.L., de Sá, S.S., de Sousa, T.R., Kayano, M.T., Andreoli, R.V., Machado, C. M.D., Surratt, J.D., Junior, S.D., Martin, S.T., de Souza, R.A.F., 2020. Impact of biomass burning on a metropolitan area in the Amazon during the 2015 El Niño: the enhancement of carbon monoxide and levoglucosan concentrations. *Environ. Pollut.* 260, 114029 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114029>.
Inness, A., Ades, M., Agustí-Panadera, A., Barré, J., Benedictow, A., Blechschmidt, A.-M., Dominguez, J.J., Engelen, R., Eskes, H., Flemming, J., Huijnen, V., Jones, L., Kipling, Z., Massart, S., Parrington, M., Peuch, V.-H., Razinger, M., Remy, S., Schultz, M., Suttie, M., 2019. The CAMS reanalysis of atmospheric composition. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 3515–3556. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3515-2019>.
Khalil, M., Rasmussen, R., 1994. Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration. *Nature* 370, 639–641. <https://doi.org/10.1038/370639a0>.
Lelandais, L., Xueref-Remy, I., Riandet, A., Blanc, P.E., Armengaud, A., Oppo, S., Yohia, C., Ramonet, M., Delmotte, M., 2022. Analysis of 5.5 years of atmospheric

- CO₂, CH₄, CO continuous observations (2014 – 2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network. *Atmos. Environ.* 277, 1352–2310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119020>.
- Luo, M., Shephard, M.W., Cady-Pereira, K.E., Henze, D.K., Zhu, L., Bash, J.O., Pinder, R. W., Capps, S.L., Walker, John T., Jones, M.R., 2015. Satellite observations of tropospheric ammonia and carbon monoxide: global distributions, regional correlations and comparisons to model simulations. *Atmos. Environ.* 106, 262–277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.007>.
- Mann, H.B., 1945. Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13, 245–259. <https://doi.org/10.2307/1907187>.
- Masiol, M., Squizzato, S., Formenton, G., Harrison, R., Agostinelli, C., 2017. Air quality across a European hotspot: spatial gradients, seasonality, diurnal cycles and trends in the Veneto region. NE Italy. *Sci. Total Environ.* 576, 210–224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.042>.
- Moxley, J.M., Cape, J.N., 1997. Depletion of carbon monoxide from the nocturnal boundary layer. *Atmos. Environ.* 31 (8), 1147–1155. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00309-3).
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. Chapters 2, 3, 4, 6. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley & Sons, New Jersey (John).
- Sen, P.K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *J. Am. Stat. Assoc.* 63, 1379–1389. <https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934>.
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W.D., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., Zanis, P., 2021. In: Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S.L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M.I., Huang, M., Leitzell, k., Lonnoy, E., Matthews, J.B.R., Maycock, T.K., Waterfield, T., Yeleçi, O., Yu, R., Zhou, B. (Eds.), *Short-lived Climate Forcers Climate Change 2021: the Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 817–922. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.008>.
- Thrastarson, H.T., Fetzter, E.J., Ray, S., Hearty, T., Smith, N., 2021. Overview of the AIRS mission: instruments, processing algorithms, products and documentation. In: The AIRS-Team and CLIMCAPS Algorithms, second ed. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/public/project/AIRS/Overview_of_the_AIRS_Mission.pdf.
- Tian, B., Manning, E., Roman, J., Thrastarson, H., Fetzter, E., Monarrez, R., 2020. AIRS Version 7 Level 3 Product User Guide. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA. https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/public/project/AIRS/V7_L3_User_Guide.pdf.
- von Schneidmesser, E., Monks, P., Allan, J.P., Brushwiler, L., Forster, P., Fowler, D., Lauer, A., Morgan, W.T., Paasonen, P., Righi, M., Sindelarova, K., Sutton, M.A., 2015. Chemistry and the linkages between air quality and climate change. *Chem. Rev.* 115, 3856–3897. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00089>.
- Wasserstein, R.L., Schirm, A.L., Nicole, A.I., 2019. Moving to a world beyond “p<0.05.”. *Am. Statistician* 73, 1–19. <https://doi.org/10.1080/00031305.2019.1583913>.
- Wheeler, M.D., Newman, S.M., Orr-Ewing, A.J., Ashfold, M.N., 1998. Cavity ring-down spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 337–351. <https://doi.org/10.1039/A707686J>.
- Yin, Y., Chevallier, F., Ciaï, P., Broquet, C., Fortmes-Cheiney, A., Pison, I., Saunoy, M., 2015. Decadal trends in global CO emissions as seen by MOPITT. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 13433–13451. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13433-2015>.
- Zellweger, C., Hüglin, C., Klausen, J., Steinbacher, M., Vollmer, M., Buchmann, B., 2009. Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3491–3503. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3491-2009>.
- Zheng, B., Chevallier, F., Yin, Y., Ciaï, P., Fortmes-Cheiney, A., Deeter, M.N., Parker, R. J., Wang, Y., Worden, H.M., Zhao, Y., 2019. Global atmospheric carbon monoxide budget 2000–2017 inferred from multi-species atmospheric inversions. *Earth Syst. Sci. Data* 11, 1411–1436. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1411-2019>.

Artículo 2. Short-term trend and temporal variations in atmospheric methane at an Atlantic coastal site in Southwestern Europe.

Factor de impacto de la publicación de acuerdo con el Journal Citations Report de 2023.

Título de la revista	Factor de Impacto	Categoría	Posición en la categoría	Cuartil	Numero de revistas en la categoría
Atmospheric Environment	4.2	Ciencias ambientales	110	2	358
		Ciencias atmosféricas y meteorológicas	26	1	110



Short-term trend and temporal variations in atmospheric methane at an Atlantic coastal site in Southwestern Europe

R. Padilla^a, J.A. Adame^{a,*}, P.J. Hidalgo^b, J.P. Bolivar^b, M. Yela^c

^a Atmospheric Sounding Station – El Arenosillo, National Institute for Aerospace Technology (INTA), Mazagón - Huelva, Spain

^b Department of Integrated Sciences, Center for Natural Resources, Earth and Environment (RENSMA), University of Huelva, 21007-Huelva, Spain

^c Atmospheric Research and Instrumentation Branch, National Institute for Aerospace Technology (INTA), Torrejón de Ardoz - Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Methane (CH₄) was measured over a four-year period in Southwestern Europe.
- The potential regional sources emitting CH₄ were identified.
- A short-term trend of 12.1 ± 1.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ was obtained.
- CH₄ is modulated by weather patterns with the baseline under Atlantic air.
- Mesoscale processes led to the accumulation of XCH₄ in the marine area.

ARTICLE INFO

Keywords:

Methane
Greenhouse gases (GHG)
TROPOMI
ERA5-ECMWF
HYSPLIT

ABSTRACT

Methane (CH₄) was measured at El Arenosillo observatory, in an Atlantic coastal area located in Southwestern Europe, throughout a four-year period (September 2019–December 2023). Short-term trend, temporal variations and patterns were explored. A trend of 12.1 ± 1.1 nmol mol⁻¹ year⁻¹ was obtained based on daily averages. CH₄ exhibited its highest mole fraction in cold months and its lowest in summer, and a seasonally varying diurnal cycle was also observed, with peaks in the early morning (7:00–8:00 UTC) and minimum values at 18:00–19:00 UTC. Mitigation strategies should be implemented based on an understanding of CH₄ patterns. To achieve this, CH₄ variations under an atmosphere governed by two synoptic patterns were studied. The atmospheric dynamic was analysed with the wind fields from ERA5 data reanalysis and the air masses pathways with the back-trajectories computed with the HYSPLIT model. CH₄ horizontal distribution was explored with the TROPOMI observations. The CH₄ baseline was collected under the influence of Atlantic air, while a rise from 40 to 80 nmol mol⁻¹ was found with continental airflows from the inland Guadalquivir Valley. CH₄ under sea-land breezes did not contribute to the increase of CH₄. However, XCH₄ from TROPOMI showed an accumulation in the marine area of the Gulf of Cadiz. Ongoing CH₄ observations will be used to identify potential changes in the trend, understand the contribution of transported CH₄ from areas such as the Western Mediterranean Basin, or assess its impact on surface ozone, among other objectives.

1. Introduction

Following CO₂, atmospheric methane (CH₄) stands as the second most significant human-caused greenhouse gas (GHG) in the contribution to positive radiative forcing, which is approximately 0.54 [0.43 to 0.65] W m⁻², i.e., a quarter of that of CO₂, with 2.16 [1.90 to 2.41] W m⁻² (IPCC et al., 2021).

Human activities have influenced global CH₄ levels since pre-

industrial times, although a rapid surge began in the 1900s (Ruddiman, 2013). The growth was not uniform in recent decades; CH₄ stabilised in 2000, and by 2007, it resumed its growth. The preceding phase is known as “stabilisation”, while the subsequent rise was termed “renewed growth”. Currently, both periods are being further investigated and the hypotheses to explain their causes are controversial (Nisbet et al., 2019; Turner et al., 2019). Since 2007, the global growth rate was 5 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (Saunio et al., 2020), and, from 2014 to

* Corresponding author. Atmospheric Sounding Station – El Arenosillo, National Institute for Aerospace Technology (INTA), Mazagón - Huelva, Spain.
E-mail addresses: rpadwal@inta.es (R. Padilla), adamecj@inta.es (J.A. Adame).

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.120665>

Received 15 February 2024; Received in revised form 12 June 2024; Accepted 18 June 2024

Available online 19 June 2024

1352-2310/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

date, a clear acceleration has been observed, which is under study (Feng et al., 2023). In 2018, surface CH₄ reached 1857 nmol mol⁻¹ as a global average, i.e., ~260 % greater than its pre-industrial values in the year 1750 (Tu et al., 2022) and 156 % above the industrial era mean value (Callewaert et al., 2022).

The natural emissions of CH₄ entail ~40 % of the total emissions and have their origin mainly in wetlands, termites and the melting of permafrost and hydrates, while human activity accounts for around 60 % of total emissions: rice crops, ruminants, fossil fuels (exploitation, transport and usage), combustion of biomass, and waste management. Microbial (methanogenic) activity's decomposition of organic matter is a major source of CH₄ emissions, derived from both natural and human-induced processes (Saunois et al., 2020).

The primary CH₄ sink is hydroxyl radical (OH) removal (~90% of total); in this process, during CH₄ oxidation, CO₂ and O₃ are formed, as well as CO, which is the main product of CH₄ incomplete oxidation (Seinfeld and Pandis, 2016). Additionally, CH₄ acts as a precursor of surface and tropospheric O₃. Consequently, the reduction and control of CH₄ emissions will be crucial in reducing overall background O₃ worldwide (Van Dingenen et al., 2018).

The combined effects of both sources and sinks lead to a CH₄ mean lifetime of 9.8 ± 1.6 years (Voulgarakis et al., 2013). Given its shorter lifetime compared to CO₂ (Kavitha et al., 2018; Saunois et al., 2020), there is consideration that a global reduction in CH₄ emissions could rapidly contribute to short-term climate change control and the decrease of background O₃. With this aim, the Global Methane Pledge was signed on September 2021 (Malley et al., 2023).

Globally, CH₄ measurements and their trends were obtained through ground-based and satellite observations (Parker et al., 2020). Regional CH₄ mole fractions are largely influenced by local emissions and weather conditions (Tiwari et al., 2020). In order to control CH₄ on a regional scale, it is necessary to know its emission sources (Fratticioli et al., 2023), as well as its levels and behavioural patterns (Cristofanelli et al., 2017; Kavitha et al., 2018; Tiwari et al., 2020).

This region is of interest as it serves as a transition between the Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean, as well as between Southern Europe and Northern Africa. Additionally, it is highly sensitive to the impacts of climate change. However, research on CH₄ in the Iberian Peninsula is scarce, primarily examining emissions from specific regions and short periods (de la Paz et al., 2015; Ferrón et al., 2010; Sierra et al., 2020), devoted to atmospheric observations in natural sites of Spain (Fernández-Duque et al., 2017; Grossi et al., 2018; Pérez et al., 2022) and recently, in coastal areas of the Western Mediterranean Basin, CH₄ concentrations and its air-sea fluxes were reported (Flecha et al., 2023).

It's important to consider that the shifts observed in global CH₄ levels might be influenced by meteorological changes, among other factors (Nisbet et al., 2019). For instance, in a recent work by Feng et al. (2023), it was demonstrated that much of the CH₄ emissions changes over tropical South America and tropical Africa were attributed to Indian Ocean Dipole and El Niño/Southern Oscillation modifications.

Although the dynamics of reactive trace gases (such as O₃, CO, NO_x) are commonly studied, they are not typical greenhouse gases such as CH₄. Fortunately, in recent years, there has been a rising interest on studies of CH₄ (Dimitriou et al., 2021; Wei et al., 2023). In this context, utilizing the four-year period of CH₄ observations at El Arenosillo observatory, this work explores, for the first time in this region, the trends of CH₄, temporal variation, as well as the CH₄ patterns modulated by weather conditions.

2. Methodology

2.1. Area description

The region of interest is a coastal area of natural interest in the Iberian Peninsula (Southwestern Europe). CH₄ measurements were recorded at El Arenosillo observatory (37.1° N, 6.7° W, 42 m above sea

level (a.s.l)), in the coastline of the Atlantic Ocean, in the Gulf of Cadiz, where the Guadalquivir river and its associated valley end (Fig. 1).

El Arenosillo is situated within the Doñana Natural Park, which is a protected area within an enclave surrounded by pine forests in all directions, except for the coastal side. This area lacks anthropogenic emission sources in close proximity. The small town of Mazagon (4000 inhabitants) is located 10 km away. The nearest cities are Huelva (141 thousand inhabitants), at 35 km to the NW, Cádiz (112 thousand inhabitants) ~70 km to the SE, and Seville (680 thousand inhabitants), at ~70 km to the NE, which is the largest urban metropolitan area in Southwestern Iberian Peninsula, located in the Guadalquivir Valley. Furthermore, the strait of Gibraltar, i.e., the connection between the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea, lies 170 km far from El Arenosillo.

The atmospheric dynamics are governed by both the synoptic and mesoscale processes. The synoptic airflows come from both marine (Atlantic Ocean and Western Mediterranean Basin) and continental areas (inside of the Iberian Peninsula and African continent), whereas, due to weak isobaric gradient or stagnant atmosphere, mesoscale mechanisms occur, i.e., sea-land breezes. Two types of sea-land breezes have been identified in previous works: i) a typical breeze with the wind blowing perpendicular to the coastline was defined as pure, and ii) and a breeze not displaying the nocturnal wind regime with a direction perpendicular to the coast due to synoptic forcing, referred to as a non-pure breeze (Adame et al., 2020a).

2.2. Instrumentation to measure ground-based CH₄ and local meteorology

Methane observations were conducted using an instrument located at El Arenosillo atmospheric observatory from September 2019 to December 2023. This facility is specifically designed for measuring trace gases, aerosols, and meteorology and is situated approximately 1 km from the coastline. Over the measurement period, the instrument was situated in two separate laboratories, with a distance of ~300 m between them. From September 2019 to November 2021, it remained in the same laboratory used for measuring reactive trace gases (O₃, NO_x, SO₂, and VOCs); the sampling point is at a height of 10 m above ground level. The inlet is a glass manifold, externally protected to prevent

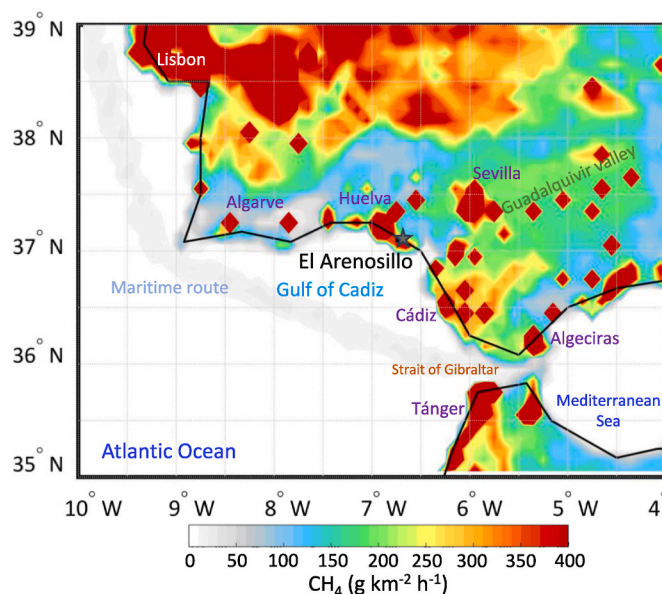


Fig. 1. Horizontal distribution of CH₄ emission sources averaged over the period from 2019 to 2020 in the southwest of the Iberian Peninsula. The emissions were extracted from the Copernicus emission inventory with a spatial resolution of $0.1^\circ \times 0.1^\circ$. The location of the El Arenosillo observatory (marked with a star) and points of interest are also identified.

rainwater entry. The manifold connects to various instruments measuring trace gases, including our instrument. In November 2021 the instrument was relocated to a laboratory at the base of a 100 m tower; it is currently still measuring. The measurements were started at three tower levels (10, 50, and 100 m) (Adame et al., 2024); for this study, measurements from the 10 m level were used.

A Picarro model G2401 cavity ring-down spectrometer (CRDS) was used to measure CH₄. The technique is based on the measure of the duration of a laser beam's passage through the measurement cavity of the instrument. The laser is reflected by three mirrors, covering an optical path length of around 20 km, thereby enhancing sensitivity and stability against pressure and temperature changes (Wheeler et al., 1998). The laser uses a wavelength of 1651 nm to measure CH₄ (Korkiakoski et al., 2014). The instrument measures CH₄ with a precision of <1 ppb, operating in a range of 0–5 μmol mol⁻¹, a flow rate of ~0.2 l min⁻¹ and a measurement interval of ~5 s. Utilizing a Nafion system and a desiccant tube containing drierite (CaSO₄), the air sample is effectively dried. The air flows through the Nafion from the rotary valve to enter the Picarro where CH₄ is measured. The instrument's outlet flow passes through the desiccant tube and then through the Nafion in the opposite direction to the inlet flow. These two air streams, flow and counterflow, remain isolated, the sampled air is not in contact with the desiccant. As a result, this counterflow process dries the incoming airflow. The tubing from the manifold or the sampling line to the Picarro is of Eaton Synflex 1300.

The Picarro was monthly calibrated, using three tanks, each containing a gas mixture similar to those specified and used by the Integrated Carbon Observation System (ICOS) network (ICOS, 2020). Currently, El Arenosillo station is undergoing labelling processes to be included as a Class 2 atmospheric station. In the first half of 2023, the instrument was certified by the metrology laboratory of the Atmosphere Thematic Centre of ICOS in France (<https://icos-atc.lsce.ipsl.fr>), for this reason, there is a gap in our observations of almost six months. Calibrations were performed during the measurement period using standard tanks with three concentrations for CH₄ (1810, 2000, and 2210 nmol mol⁻¹). These tanks were supplied by a Spanish company with certification against a primary standard. The instrument is located inside a laboratory with controlled temperature (~20 °C). Observations were taken with a resolution of 1 s and then averaged to 1, 10 and 60 min; for this work, hourly values were used. During the first period, measurements were continuous, as only the 10 m level was sampled. However, during the second period (with the instrument positioned at the base of the 100 m tower), due to measurements were recorded every 10 min at each height, hourly values were obtained with 20 or 30 min of data.

Local wind (direction and speed) was recorded using a Vaisala instrument (WXT-530), which measures wind speed in ranges from 0 to 60 m s⁻¹ at an output resolution of 0.1 m s⁻¹, and wind direction at ranges from 0 to 360 ° with an output resolution of 1°. Observations were derived from the meteorological sensor positioned at 10 m above the ground, recorded every 10 min, and averaged into hourly data.

2.3. Emission inventory

To identify potential CH₄ emission sources, the global emissions inventory from CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) as described by Granier et al. (2019) was utilised. CAMS offers a global inventory of both anthropogenic and biogenic emissions, based on EDGAR v4.3.2 inventory developed by the European Joint Center and the Community Emissions Data System emissions (Hoesly et al., 2018). Monthly average emissions are provided by this inventory, with a spatial resolution of 0.1° × 0.1°. Currently, this inventory includes global emissions data from 2000 to 2020. To assess the distribution of emissions that could potentially impact El Arenosillo during the measurement period, emissions from 2019 to 2020 in the southwest of the Iberian Peninsula were used.

2.4. Methane TROPOMI observations, ECMWF global meteorological model – ERA5 and back-trajectories with HYSPLIT model

TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument) on the Sentinel-5P satellite, operated by the European Space Agency (ESA), began functioning in 2018. The TROPOMI is a shortwave spectrometer that can measure UV–visible light (270–500 nm), near infrared light (710–770 nm) and shortwave infrared bands (2314–2382 nm). The instrument images a strip of the Earth of 7 km × 2600 km per second. CH₄ observations are retrieved (~13:00–14:00 UTC) by 2.3 μm backscattered sunlight (within the CH₄ absorption band), with a nadir pixel resolution of 5.5 × 7.2 km² (7.2 × 7.2 km² before August 2019) (Apituley et al., 2022). The retrieval of the CH₄ total dry column involved the application of the RemoTeC algorithm (Apituley et al., 2022), which derives CH₄ and CO₂ from their respective vertical sub-columns and the dry-air column, obtained from the surface pressure from the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecast) and from the altitude provided by the SRTM (Shuttle Radar Topography Mission) (Tu et al., 2022). The column-averaged dry methane mixing ratios (XCH₄) were extracted from the L2 product (<https://dataspace.copernicus.eu/browser/>), and files belonging to specific orbits covering the studied region were downloaded.

To ensure data quality, the product readme file of TROPOMI (<https://sentinel.esa.int/documents/247904/3541451/Sentinel-5P-Methane-Product-Readme-File>) provides the quality assurance (QA) data as a variable, defined as 'qa_value.' This parameter varies between 0 (no data) and 1 (full quality data). A QA > 0.5 is recommended for filtering measurements with surface albedo <0.02, solar zenith angle (SZA) > 70°, viewing zenith angle >60°, among other criteria (Sha et al., 2021). Based on this recommendation, QA values less than 0.5 were excluded in our case, similar to the approach used by Balasus et al., (2023). The TROPOMI product also provides the parameter 'dry atmosphere mole fraction of CH₄ standard error', which was used to determine the precision of the column-averaged dry air mixing ratio of CH₄.

Weather conditions during specific events were evaluated using the ECMWF model's ERA5 data reanalysis (Hersbach et al., 2020). In the production of ERA5, a 4D-Var data assimilation is used in CY41R2 of ECMWF's IFS (Integrated Forecast System), with 137 hybrid sigma/p-pressure vertical model levels. The ERA5 dataset includes a single high-resolution realization, with a resolution of 31 km (0.28125°).

To explore CH₄ transport, back-trajectories of air masses were calculated using the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model, developed by NOAA's Air Resources Laboratory (ARL) (Stein et al., 2015). Three-dimensional kinematic trajectories were computed every 3 h, spanning 120 h and situated at 100 m above ground level (a.g.l). Back-trajectories were derived from ERA5 meteorological data, incorporating 14 pressure levels from the surface (1000 hPa) to 100 hPa, with a spatial resolution of 0.5° × 0.5° (latitude × longitude) and a temporal resolution of 6 h. The fields were extracted in GRIB format from ERA5 and converted to the ARL format, compatible with the HYSPLIT model.

2.5. Methane supplementary data, trend analysis methodology, and criteria applied to identify typical weather conditions

To compare our measurements, specifically the trend and monthly evolution, with those of other stations situated at similar latitudes both to the east and west, we utilised CH₄ data from Azores, an Atlantic station located specifically on Terceira Island (38.77° N and 27.37° W), and Lampedusa (35.52° N and 12.63° E), a station situated in the central Mediterranean (Lan et al., 2023). These stations belong to the NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) network and employ flask samples as the measurement method. Monthly measurements were downloaded from the NOAA data repository (<https://gml.noaa.gov/dv/data/>). The period considered for both stations was from September 2019 (similar to ours) until March 2022 for Azores and

December 2022 for Lampedusa, as these are the available data.

Based on the daily mean CH₄ mole fractions, even though we have a relatively short period of ~4 years, along with certain data gaps in April 2020 and May–August 2021 due to technical issues and instrument certification from January to June 2023, the short-term trend was investigated. The Theil-Sen estimator (Sen, 1968), a non-parametric statistical test, was employed to establish the trend magnitude, with 95 % confidence interval; it is widely accepted as a robust trend metric that exhibits resilience to outliers, even when dealing with non-normal data. It should be noted that using a linear trend descriptor, such as Theil-Sen, does not imply the assumption of a linear trend. Nevertheless, it's a suitable method for determining it. The application of the Mann-Kendall test yielded the ρ value. This test is robust against the impact of outliers and is universally applicable. The Theil-Sen estimator and Mann-Kendall tests were employed on both the series of daily mean CH₄ mole fractions from El Arenosillo and its anomalies. The daily anomaly series was obtained by considering the complete period as reference. The same strategy was applied for the series of monthly averages from Azores and Lampedusa. The anomaly was obtained by subtracting the long-term mean, calculated over the entire period, from the observed daily or monthly value (Chang et al., 2023).

Using the hourly wind direction data, an algorithm was applied to identify days characterized by maritime and continental flows, as well as pure breezes. To classify a day as maritime, winds blowing from the sector 157° to 270° must prevail for at least 75 % of the day, while continental day are identified by winds from the sector 45° to 112°. Finally, the occurrence of pure breezes was identified by a nighttime wind regime blowing from 0° to 90° between 2:00 and 6:00 UTC, and the daytime regime with winds from 225° to 315°, between 14:00 and 18:00 UTC. These criteria were applied to the period from 2019 to 2023, and the frequency of days of each type was obtained based on the total number of measurement days.

3. Results

3.1. Potential emissions sources and methane overview

For the identification of potential CH₄ emission sources impacting the southwestern Iberian Peninsula, the average distribution was calculated based on the emissions from the CAMS global inventory for the period 2019 and 2020 (Fig. 1). Anthropogenic emissions are concentrated at specific and well-defined areas within the Guadalquivir Valley. Particularly noteworthy are the urban and industrial areas of Huelva, along with the metropolitan areas of Sevilla and Cadiz; these sources emit quantities exceeding 350 g km² h⁻¹. Although in smaller quantities (~175–250 g km² h⁻¹), the entire Guadalquivir Valley uniformly exhibits emissions, most likely associated to agricultural and livestock activities.

Outside the valley, notable localized hotspots are observed in the Algarve (southern Portugal), the Bay of Algeciras in the Mediterranean Sea characterised by extensive industrial and port activities, and in Northern Africa, particularly the area of the port of Tanger. In the Gulf of Cádiz and off the Atlantic coasts of Portugal, CH₄ emissions related to the maritime route of ships travelling between the Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean, or vice versa, can be observed. Notably, the metropolitan area of Lisbon exhibits high emissions, as well as a broad region inland; nevertheless, this area does not seem to impact our study region.

Based on hourly CH₄ observations, the absolute maximum during the measurement period was recorded on December 2nd 2020 at 4:00 UTC, with 2594 nmol mol⁻¹, while the absolute minimum was recorded on August 19th 2020 at 19:00 UTC, with 1879 nmol mol⁻¹; these extremes were similar to those observed recently in other natural areas (Lelandais et al., 2022; Varga et al., 2021).

The highest mole fractions were obtained in winter and autumn, while the lowest were obtained in summer. Winter was characterised by

a 95th percentile of 2064 nmol mol⁻¹ with a mean of 1994 ± 42 nmol mol⁻¹ (median of 1991 nmol mol⁻¹), while the 5th percentile was 1936 nmol mol⁻¹ and the minimum was 1905 nmol mol⁻¹. Autumn was the second season with the highest CH₄, obtaining a 95th percentile of 2041 nmol mol⁻¹ with a mean of 1984 nmol mol⁻¹ (median of 1983 nmol mol⁻¹), while the 5th percentile and minimum were 1931 and 1891 nmol mol⁻¹, respectively. Both seasons showed the greatest variability with differences between the 75th and 25th percentiles of 40 and 51 nmol mol⁻¹ for autumn and winter, respectively. However, in summer, this variability was lower, with a difference of 34 nmol mol⁻¹. In this season, the 95th percentile reached 2000 nmol mol⁻¹, with a mean of 1961 nmol mol⁻¹ (similar median). The lowest CH₄ were obtained in the warm months, with a 5th percentile of 1922 nmol mol⁻¹. Spring depicted a transition season between the colder and warmer months with a 95th percentile of 2023 nmol mol⁻¹ and a mean of 1982 nmol mol⁻¹ (similar median).

To explore, in a first approach, the influence of the transport processes on CH₄, seasonal variations, depicted on a wind rose diagram based on 16 wind directions, were represented by colors indicating the corresponding CH₄ value (Fig. S1). The polar diagrams shown in Fig. S1 were generated from original hourly CH₄ and wind direction values. In winter, the atmospheric dynamics were governed by synoptic NE-E airflows coming mainly from inland, i.e., low-mid Guadalquivir Valley. In this zone, there are extensive areas of crops and livestock activity along with the Seville urban area and the Doñana natural and national parks. The highest CH₄ observed could be attributed to these potential anthropogenic and natural source emissions. In spring and autumn, the most frequent airflows come from the W-NW sector and first quadrant, i.e., maritime and continental origin, respectively. In these months, there is a combination of synoptic and mesoscale processes. As in winter, the highest CH₄ mole fractions were observed from inland but also from W and NW. Summer is characterised by the arrival of Atlantic air masses and the sea-land breeze development with its diurnal regime also blowing from the Atlantic Ocean. The low variability and mole fractions of CH₄ could be associated with these airflows. Moreover, the elevated photochemical activity with high OH radical concentrations would contribute to the low CH₄ observed.

3.2. Short-term trend and temporal evolutions

The evolution of the daily mean values over the measurement period is shown in Fig. 2, along with the seven-day running average and the obtained trend line. Despite the gaps in the series, CH₄ clearly exhibits both the seasonal pattern and the upward trend. Highlighting the peaks observed during winter months, exceeding 2050 nmol mol⁻¹ in January 2020 and rising above 2070 nmol mol⁻¹ in December 2023; these annual peaks demonstrate a progressive increase. For comparative purposes and based on monthly averages (Section 2.5), short-term trends were also analysed for Azores and Lampedusa.

Based on the daily mean CH₄ mole fractions, the trend obtained for El Arenosillo was 12.1 ± 1.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$) (Fig. 2); while a similar trend of 12.2 ± 0.8 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$) was derived from the daily anomalies. Based on monthly averages, the trend obtained for the Azores was 18.1 ± 3.4 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$) and for Lampedusa was 13.7 ± 4.1 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$). Using the monthly anomalies, the trends were 14.9 ± 3.0 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$) and 11.4 ± 1.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ ($\rho < 0.001$) for the Azores and Lampedusa, respectively. These values were slightly lower than those obtained using the mean values. In both cases, the trend for the Azores was slightly higher than that for Lampedusa. Influenced by westerly winds, the Azores often experience the arrival of polluted air masses carrying trace gases and aerosols from North America (Cheng et al., 2022; Zhang et al., 2017). Nevertheless, El Arenosillo experiences a mix of clean Atlantic air and pollution depending on weather patterns, similar to conditions observed in the Mediterranean region. Hence, the short-term trends for El Arenosillo and Lampedusa are remarkably

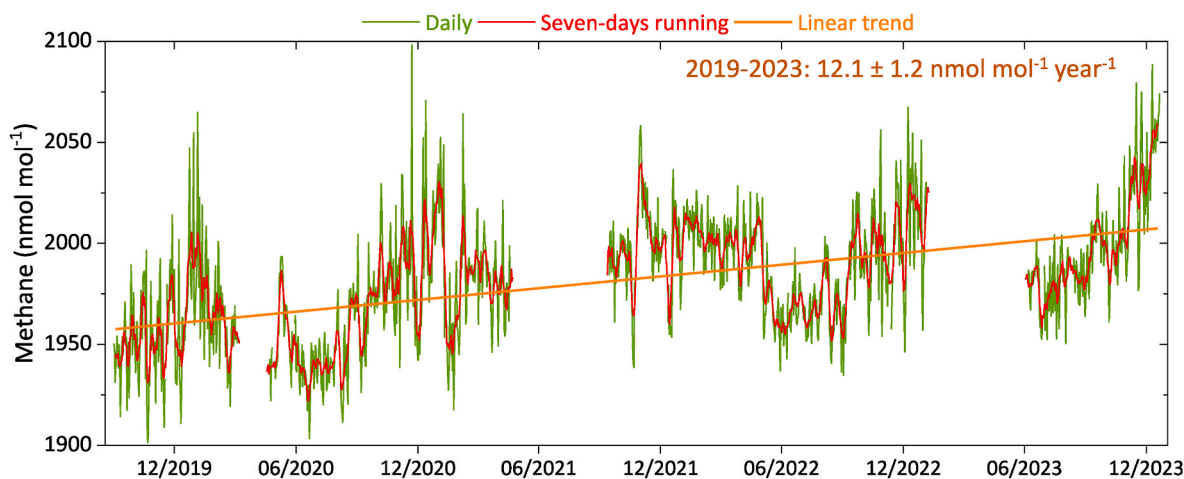


Fig. 2. Temporal evolution of CH₄ daily mean and seven-day running mean from September 2019 to December 2023 and the linear trend.

similar. Moreover, in a recent study, the trend observed at Finokalia (Greece) with $12.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ year}^{-1}$ was found to be consistent with the trends observed in both El Arenosillo and Lampedusa, although over a slightly different period (2018–2022) (Gialesakis et al., 2023). Although the three stations, El Arenosillo, Azores, and Lampedusa, may be affected by air masses with different characteristics, considering the reported uncertainties obtained in the trends, their magnitudes were not different.

The monthly evolution of CH₄ was analysed and the annual mean was used to describe the relative changes, following a strategy similar to Haszpra et al. (2011). This evolution is depicted for El Arenosillo, Azores, and Lampedusa in Fig. 3a.

The seasonal cycle exhibits a summer minimum, occurring in July for both El Arenosillo and the other two stations. Meanwhile, the maximum is observed in January for El Arenosillo, whereas it was in March for Azores and Lampedusa. In El Arenosillo, the amplitude of the annual cycle was 40 nmol mol^{-1} , higher than Lampedusa and Azores, where values of 27 nmol mol^{-1} and 32 nmol mol^{-1} were observed, respectively. But lower than the levels recorded in central Europe, which exceed $100 \text{ nmol mol}^{-1}$ (Haszpra et al., 2010). In addition, these monthly patterns were similar to that observed in other European rural or seminatural sites, such as the Observatoire de Haute Provence (France) (Lelandais et al., 2022) and the rural background site of the

Observatoire Pérenne de l'Environnement (France) (Conil et al., 2019), both ICOS stations, and Cabauw (The Netherlands) (Vermeulen et al., 2011). The differences observed in monthly variation among different stations could be mainly due to emissions and atmospheric dynamics. Similarly, the year-to-year variation might be correlated with differences in weather conditions affecting emissions, primarily of biogenic origin.

The seasonal cycle observed at El Arenosillo is modulated by emissions, atmospheric dynamics, vertical stability and photochemical reactions. The higher atmospheric stability in winter favors CH₄ accumulation (Kavitha et al., 2018). The observed relative peak in April could be attributed to local emissions. There are many small lagoons, lakes, and inland salt marshes that flood shortly after the rainy period (typically in spring), often in April. These areas are well-known for their potential methane emissions (Saunois et al., 2020; Schindler et al., 2020). In addition, in autumn and winter, the rainfall could be another CH₄ contributor, enhancing the spatial and temporal extension of wetlands and dampening soils, thereby increasing methanogenic bacterial activity and natural emissions (Cheng and Redfern, 2022). A rapid increase in CH₄ was observed from the month of July, approximately 8 nmol mol^{-1} per month, until the middle months of winter.

In summer, with the greater photochemical activity, the minimum CH₄ value was observed, which is potentially associated with the

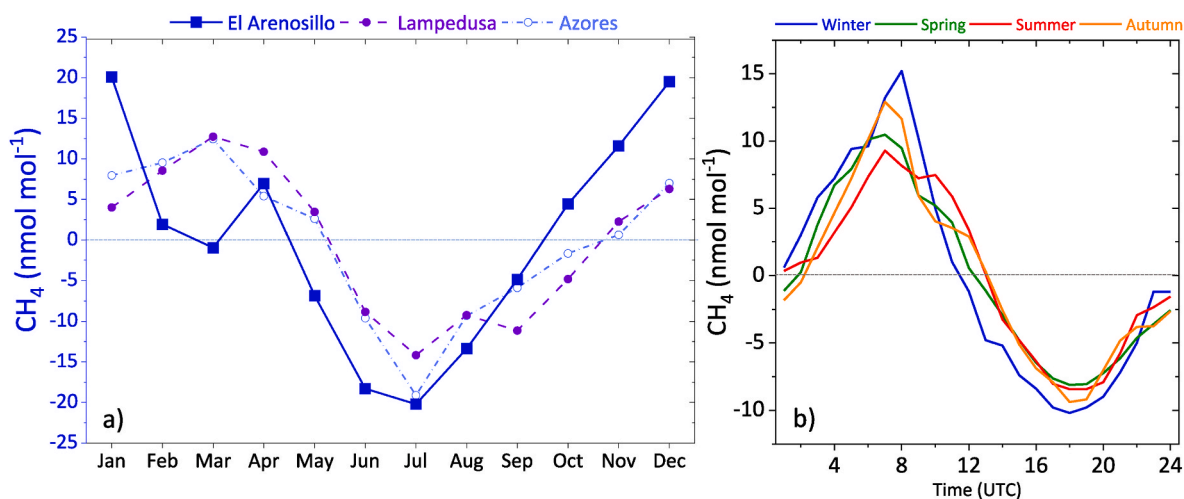


Fig. 3. Monthly temporal evolution of CH₄ relative to annual averages for El Arenosillo, Lampedusa and Azores (a), and seasonal averaged diurnal variations for El Arenosillo relative to daily averages (b). The data for El Arenosillo cover the period from September 2019 to December 2023, while for Lampedusa and Azores, it spans from September 2019 to December 2022.

chemical consumption of CH₄ by the OH radical (major sink), despite the expected maximum in natural emissions due to high temperatures, there may exhibit a temporal offset (Lunt et al., 2021). While the maximum OH destruction related to sunlight often occurs at the end of June, peak emissions are frequently observed in August when soils are at their warmest period. The increase in temperature affects CH₄ through processes such as the methanogenic activity (Lunt et al., 2021) and the increase of the mixing layer height, which promotes the vertical CH₄ dispersion. Other processes, counteracting the CH₄ enhancement attributed to the natural emissions, such as the antagonistic CH₄ methanotrophic soil oxidation, are also enhanced by high temperatures (Haszpra et al., 2011; Bansal et al., 2018; Xu et al., 2021).

Methane exhibits daily variations, to understand its daily patterns in the study region, seasonal daily averages relative to the daily mean, a methodology similar to that applied in Haszpra et al. (2010), was analysed (Fig. 3b). In the late afternoon, during the cooling of the ground, CH₄ starts to increase; this growth continues throughout the night until the maximum value is reached in the early morning, around 7:00–8:00 UTC. The growth rate between the midnight and the daily maximum was of ~ 2 nmol mol⁻¹ h⁻¹, except in summer with 1.5 nmol mol⁻¹ h⁻¹. The nocturnal CH₄ increase could be associated with several factors, such as the vertical atmospheric stability, nocturnal inversion, the absence of destruction by OH radicals, and horizontal transport from other adjacent regions with potential emission sources, both natural and anthropogenic. With the sunrise, the rupture of the inversion layer, the beginning of mixing and the photochemical activity cause the decline of CH₄ to begin and continue until achieving a minimum at 18:00 UTC.

The daily amplitude, i.e., the difference between the daily maximum and minimum, was 22–25 nmol mol⁻¹ for winter and autumn, and ~ 18 nmol mol⁻¹ for spring and summer. The most influential factors that contribute to the CH₄ decline in the diurnal time could be the vertical dispersion associated with the mixing layer formation. Moreover, in this coastal region, in summer and spring, the Atlantic Ocean airflows and the development of mesoscale processes (i.e., sea-land breezes) favour the lowest CH₄ mole fraction.

3.3. Influence of atmospheric transport patterns on regional methane dynamics

Despite its global distribution and its long lifetime, the CH₄ patterns could be influenced by the regional emissions, which were analysed in Section 3.1, as well as by the weather transport patterns. To implement regional mitigation strategies, understanding the sources of regional emissions and CH₄ distribution in accordance with typical transport patterns is crucial. In this context, and to enhance our understanding of CH₄ dynamics, the variations associated with prevalent atmospheric transport behaviours in the region were examined.

Based on the hourly wind direction data, the days with the three typical atmospheric transport patterns were identified (Section 2.5): maritime airflow, continental air from the Guadalquivir Valley, and pure coastal breezes. Maritime airflows occurred with a frequency of 26.8 % and could appear in any season, whereas continental flows, typical during colder months, exhibited a frequency of 20.2 %. Mesoscale processes were observed with a frequency of 15.4 %, with a higher occurrence in spring and summer. To illustrate how CH₄ behaves under each of these three representative atmospheric patterns, the period from December 22nd to 28th 2021 was selected due to its characteristic of an Atlantic marine flow, the continental with NE airflows recorded between November 16th to 21st 2021, and a third one characterised by the development of coastal processes recorded between July 16th and 25th 2022. In these patterns, the hourly evolution of CH₄ and wind (speed and direction) were also analysed. To compare the daily mean evolution of CH₄ in each scenario type, the averaged diurnal variations relative to daily averages were calculated.

3.3.1. Methane under atmospheric transport governed by the synoptic scale

In this coastal area, the airflows coming from the Atlantic Ocean are typical at any time of the year, a period of December 2021 was selected. The local wind direction blew from S and W, starting from S the first days and from W in the last days, with a wind speed of 2–4 m s⁻¹ (Fig. 4b). In the first ~ 36 h (December 22nd and 23rd, 2021), the wind came from the SE and S and based on the back-trajectories, the air originated from the northern regions of Africa. However, for the rest of this period, there was no continental influence, and the airflows remained purely Atlantic until reaching the Gulf of Cadiz (Fig. 5a).

As under these maritime conditions, the air is cleaner, hence free from the influence of regional anthropogenic sources. The only potential source that could have an impact would be ship emissions, but they do not appear to influence our measurements. Despite the records on December 23rd 2021 (1980 ± 2 nmol mol⁻¹); the CH₄ observed in this period was of $\sim 1960 \pm 1$ nmol mol⁻¹ (Fig. 4a). Therefore, CH₄ could be considered the baseline for our region, exhibiting almost constant values throughout the entire period, with no clear daily cycle observed (Fig. 4g). This mole fraction was even lower than the monthly average recorded for the same month of December 2021 in Azores, which was 1982 nmol mol⁻¹, or the 1997 nmol mol⁻¹ measured in Lampedusa. Unfortunately, during this specific period, there were no observations with TROPOMI in this region (Fig. 5c).

A weather atmospheric transport opposite to the previous one occurred on November 2021 with a strong continental influence. The local wind direction blew from NE-E during these 5 days, with a wind speed slightly higher than that found for the maritime flows, with a gust of 4–6 m s⁻¹ (Fig. 4d).

The evolution of CH₄ showed mole fractions between 1980 and 2040 nmol mol⁻¹, with peaks up to 2060 nmol mol⁻¹ (Fig. 4c), i.e., 20–80 nmol mol⁻¹ higher than under the maritime scenario. The calculated back-trajectories supported their continental origin, following a clear route through the Guadalquivir Valley in the final part of their trajectory before reaching El Arenosillo. These trajectories exhibited a dual origin, either in the eastern region of the Iberian Peninsula or originating from the Western Mediterranean area, being directed from the Mediterranean coast to the Guadalquivir Valley (Fig. 5b); therefore, a potential CH₄ transport from the Western Mediterranean basin could not be discarded.

In addition, a daily cycle was observed (Fig. 4g), which was not obtained under marine conditions, as was expected with higher values during the night, with peaks of 2065 nmol mol⁻¹ at 19:00 UTC on November 18th 2021. The horizontal distribution of CH₄ revealed by TROPOMI showed higher CH₄ mole fractions throughout the Guadalquivir Valley than in the adjacent regions (Fig. 5d). Fig S2 shows the XCH₄ standard error for November 17th 2021. Therefore, the elevated CH₄ values measured on the coast during these patterns are attributed to the transport of CH₄ emitted in the valley, which would be a sum of both natural and anthropogenic sources. Furthermore, external contributions to the valley cannot be excluded, as suggested by the back trajectories. A potential transport of CH₄ from the Western Mediterranean basin, which could be channelled through secondary valleys connecting the Mediterranean with the Guadalquivir Valley and ultimately reach El Arenosillo.

3.3.2. Understanding methane behaviour under mesoscale processes

Under weak isobaric gradient, in the coast of the Gulf of Cadiz, mesoscale processes can be developed throughout the whole year, although with a greater frequency in the warm months, between May and September (Adame et al., 2010). To know the CH₄ behaviour under these patterns, a period with pure sea-land breeze was selected from July 16th to 24th 2022.

The local wind direction showed airflows with diurnal and nocturnal regimes perpendicular to the coastline, SW-W and NE, respectively, with wind speed oscillating between 2 and 4 m s⁻¹ (Fig. 4f). The wind fields from ERA5 showed a nocturnal regime characterised by a decrease in the wind speed and airflows blowing from the interior of the valley towards

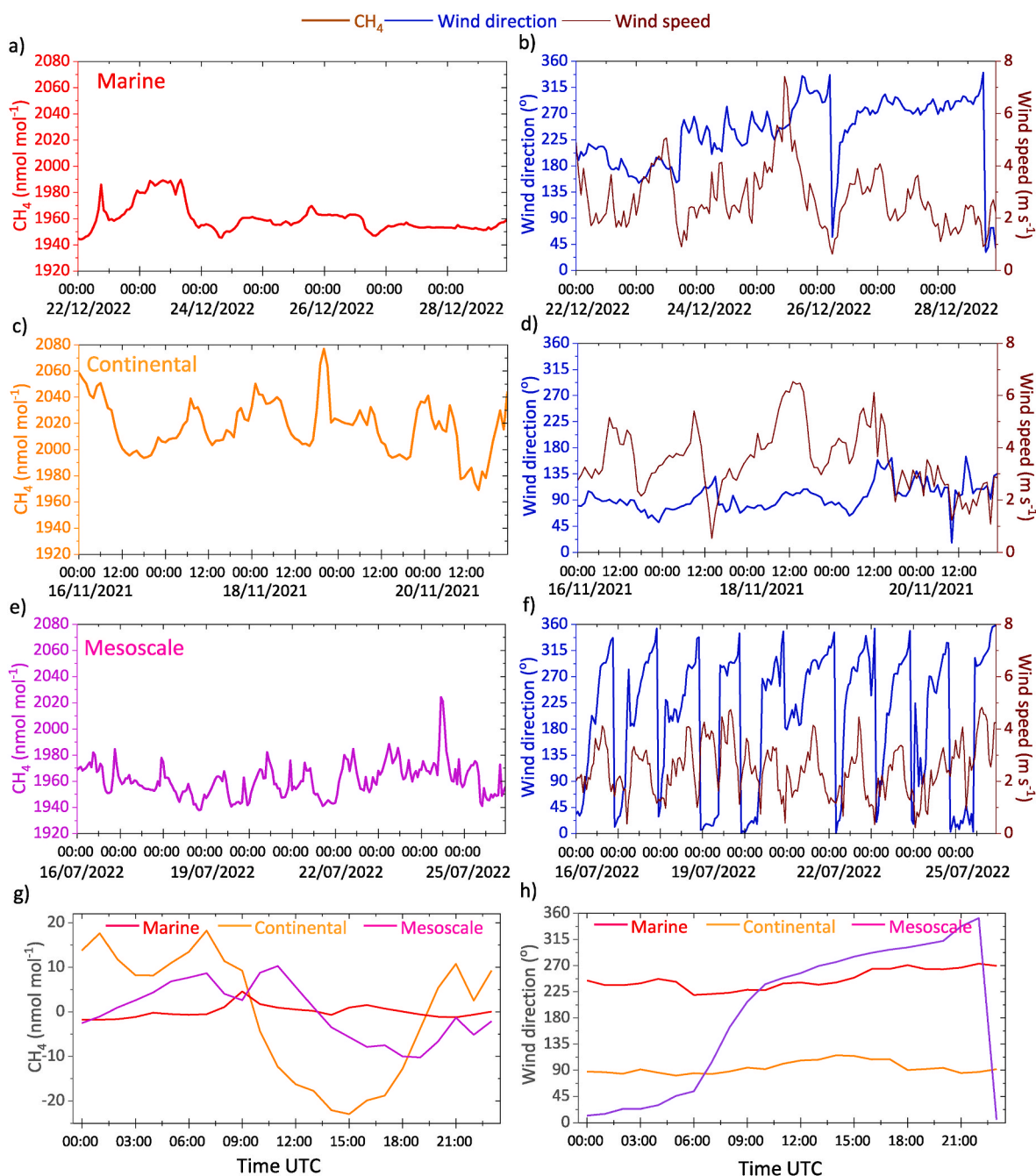


Fig. 4. Temporal evolution of CH₄ and wind (direction and speed) recorded at El Arenosillo from December 22nd to 28th 2021 (marine atmospheric pattern) (a–b), November 16th to 20th 2021 (continental atmospheric pattern) (c–d) and July 16th to 25th 2022 (mesoscale pattern) (e–f). Averaged diurnal variations relative to daily averages of CH₄ (g) and wind direction daily averages (h) in the marine, continental and mesoscale atmospheric patterns.

the coastal area, while the diurnal come from the maritime area (Fig. 6 a–b–c).

Regarding CH₄, under pure breezes, it oscillated between 1960 and 1980 nmol mol⁻¹, i.e., similar to or slightly higher than those obtained in the cold months with maritime influence, and lower than those with continental origin (Fig. 4e). The CH₄ observations of TROPOMI during these days showed higher CH₄ in the low Guadalquivir Valley (Fig. 6d and e) and even a CH₄ accumulation in the maritime area of the Gulf of Cadiz (Fig. 6d). The XCH₄ standard error of these TROPOMI measurements for July 18th and 20th 2022 is presented in Fig. S2. In this case, according to the wind field obtained from ERA5 data reanalysis (Fig. 6a), the accumulated CH₄ in the gulf of Cadiz could be the sum of the CH₄ transported from the south of Portugal and the Western

Mediterranean basin through the strait of Gibraltar. This result would be consistent with the findings obtained for other trace gases in previous works (Adame et al., 2020a, 2020b). Therefore, under specific meteorological conditions, the Gulf of Cadiz could act as an accumulation area for transported CH₄ from adjacent regions; this hypothesis will need to be corroborated with further studies.

Under these mesoscale processes, the air mass is transported inland during the day and returns to the sea at night. This recirculation phenomenon, over several days, leads to the air mass accumulating chemical species emitted or formed in the area. With these conditions, other trace gases such as ozone accumulate, while others such as NO_x decrease. However, no accumulation or decrease of CH₄ was observed.

In order to compare the CH₄ and wind direction daily patterns under

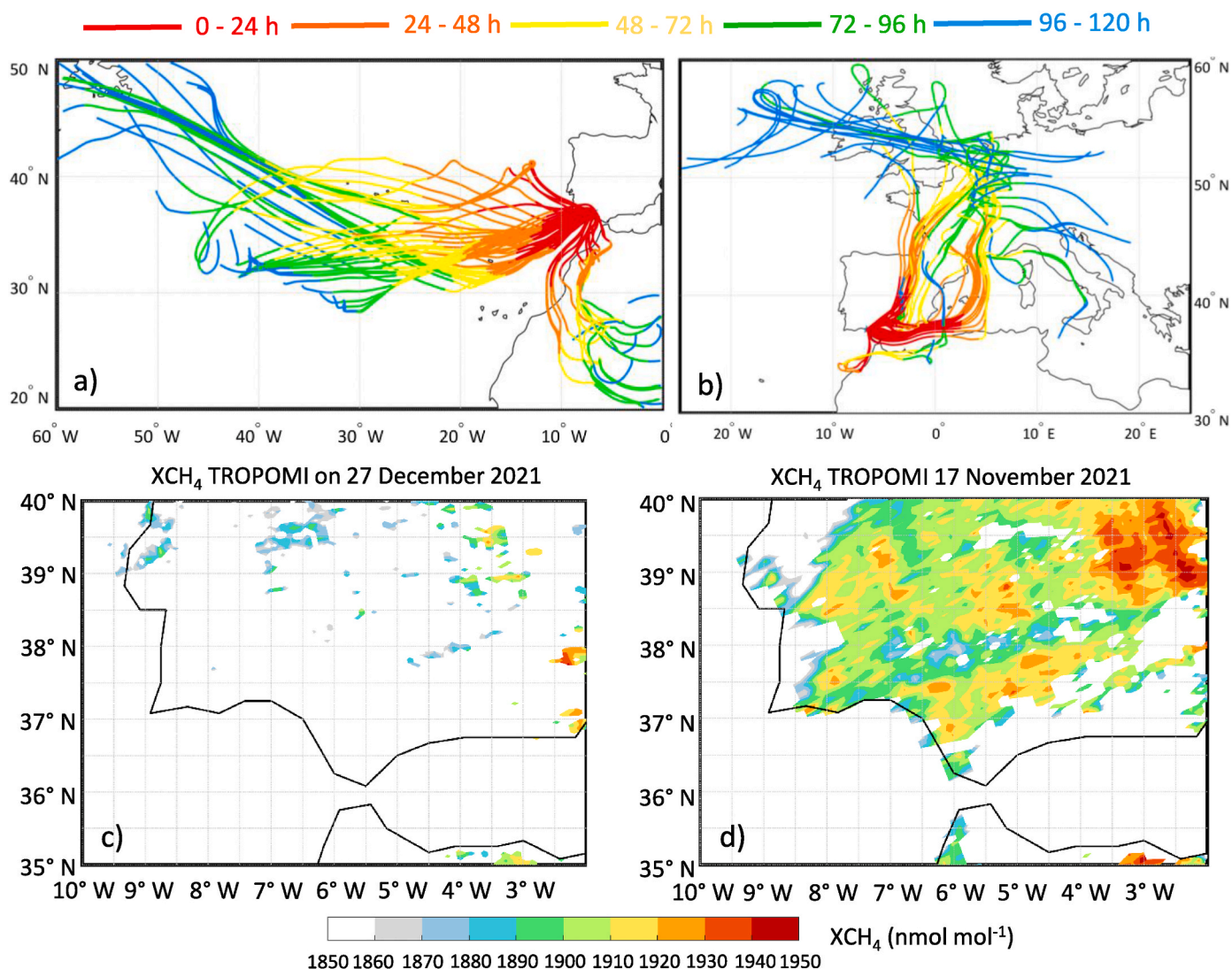


Fig. 5. Three-hourly back-trajectories computed with the HYSPLIT model using ERA5 meteorological fields with a 120-h pathway (different colors every 24 h) at 100 m a.g.l with arrival point El Arenosillo from December 22nd to 28th 2021 (a) and from November 16th to 20th 2021 (b). Horizontal distribution of XCH₄ measured with TROPOMI for December 27th 2021 (c) and November 17th 2021 (d).

the three atmospheric transport studied, since they have different mole fractions, CH₄ was obtained relative to daily averages (Fig. 4 g and h). Under maritime airflows, the wind blew constantly from SW-W and CH₄ did not depict a daily cycle with similar values throughout the day. Conversely, a clear daily cycle was found under the influence of continental airflows, blowing from NE, showing the highest mole fractions during the night-time and a decline associated with the rupture of the nocturnal inversion layer. Then, the values started to drop after sunrise ~7:00 UTC, with a minimum value at 15:00 UTC, and increased rapidly from 19:00 UTC with the surface cooling. This evolution could indicate that CH₄ might be modulated by the arrival of CH₄ transport from inland, as well as by the daily evolution and structure of the atmospheric boundary layer (ABL). Under sea-land breezes, CH₄ showed a daily cycle with lower amplitude than under continental airflows. There was a decrease during the nocturnal inversion break at around 6:00–7:00 UTC, followed by a slight increase. This pattern could be hypothesised as an accumulation of CH₄ from previous days in the upper layers over the sea. With the onset of the sea breeze and the breaking of the inversion layer, it is transported to lower layers, reaching the ground. To validate these hypotheses, CH₄ observations at upper layers or the application of a chemical transport model would be essential. These issues will be addressed in futures research. The diurnal CH₄ drop occurred at noon,

coinciding with the sea breeze onset, 5 h later than the continental flows. Therefore, the CH₄ under this atmospheric pattern could be mainly modulated by the diurnal and nocturnal breeze regimes.

4. Summary and conclusions

The atmospheric surface methane (CH₄) were recorded from September 2019 to December 2023 in an Atlantic coastal region in Southwestern Europe, at El Arenosillo observatory (Huelva, Spain). A short-term trend of 12.1 ± 1.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ was obtained with the daily averages.

CH₄ showed a clear seasonal evolution with the highest mole fractions in cold months while the lowest were recorded in summer. CH₄ also depicted a seasonal daily cycle. The peaks were obtained in the early morning, at 7:00–8:00 UTC, with mole fractions depending on the season. The daily minimum were recorded during the late evening, at 18:00–19:00 UTC. These variations would be associated with the influence of several processes, such as the regional emission patterns, atmospheric dynamics, transport of CH₄ from nearby regions, vertical structure, and photochemical activity.

Although CH₄ is globally distributed, its behaviour is highly dependent on local and regional emissions, as well as on the weather

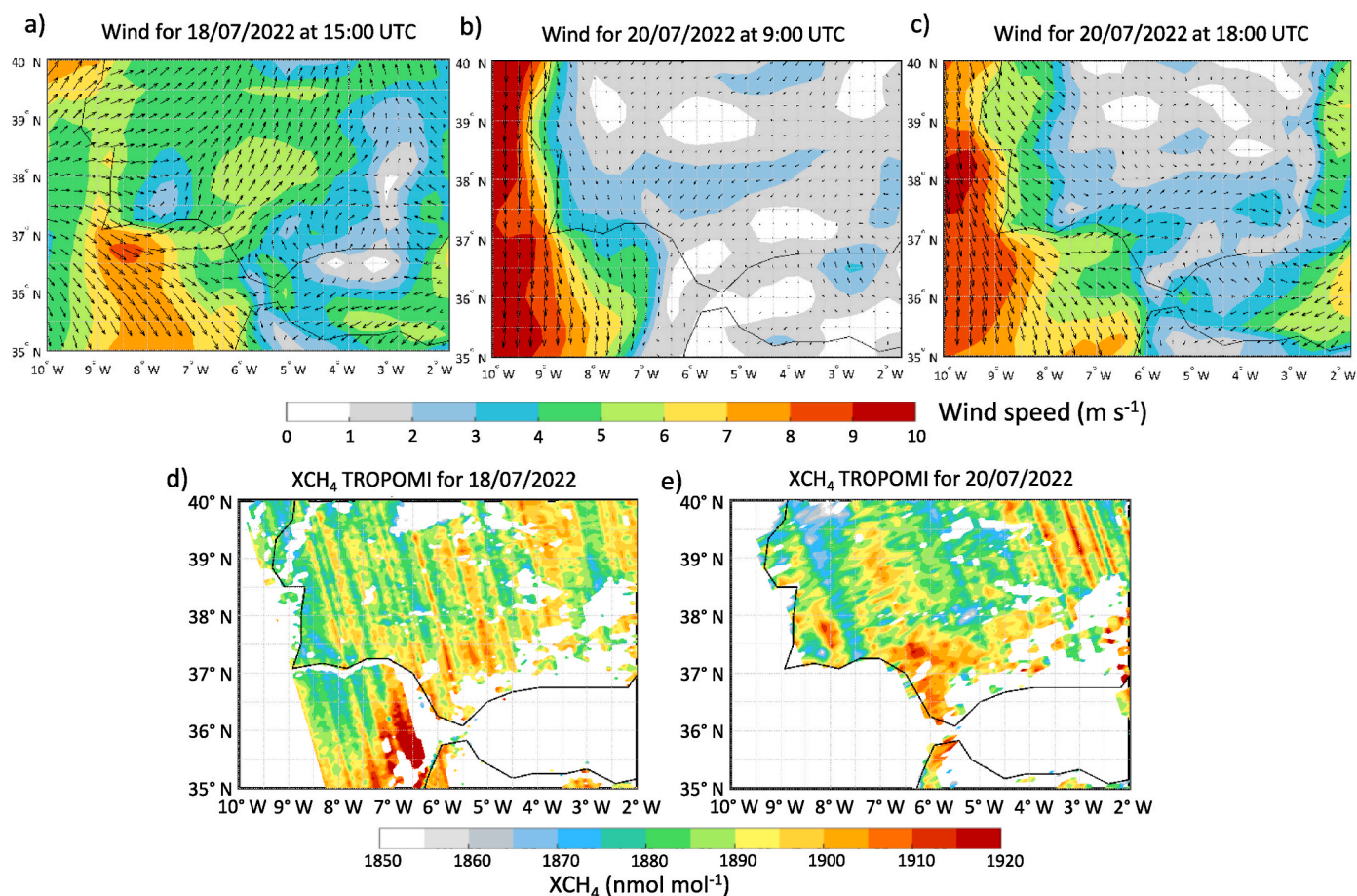


Fig. 6. Wind fields obtained from the ECMWF model using ERA5 data reanalysis for July 18th 2022 at 15:00 (a), July 20th 2022 at 9:00 and 18:00 UTC (b–c). Horizontal distribution of XCH₄ measured with TROPOMI for July 18th and 20th 2022 (d–e).

atmospheric patterns. To know the CH₄ dynamics in this area, CH₄ variations under an atmosphere governed by two synoptic patterns and one mesoscale were studied. Under the influence of pure marine air masses, CH₄ could be defined as the baseline of our region, which does not exhibit a daily cycle. However, under the influence of continental air masses, from inland Guadalquivir Valley and potentially affected by both anthropogenic and natural emissions, CH₄ exhibited an increase in mole fractions ranging from 40 to 80 nmol mol⁻¹ compared to those recorded under maritime air conditions. CH₄ under this continental atmospheric transport presented a well-defined daily cycle, which could be highly influenced by CH₄ transport from the inland and by the vertical atmospheric stability.

Finally, a situation characterised by the coastal-breeze was explored, with CH₄ presenting a daily cycle strongly modulated by the sea-land breeze regimes. However, no CH₄ accumulation was observed during the occurrence of these recirculatory processes.

The results obtained in this study suggest that emissions from the inland areas of the Guadalquivir Valley, under specific weather conditions, could be contributing to CH₄ in this coastal zone. It is expected that CH₄ measurements will continue in the coming years at El Arenosillo, contributing to identifying potential changes in the observed trends, to assess the role of natural and anthropogenic emissions in CH₄ observations, understand the contribution of transported CH₄ from regions such as the Western Mediterranean Basin, or evaluate its impact on surface ozone, among other future goals.

CRediT authorship contribution statement

R. Padilla: Writing – original draft, Visualization, Methodology,

Investigation, Formal analysis. **J.A. Adame:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **P.J. Hidalgo:** Writing – review & editing, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis. **J.P. Bolivar:** Writing – review & editing. **M. Yela:** Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge to the ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) and the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) for providing the ERA5 meteorological fields; ESA (European Space Agency) for the development of TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument), Copernicus for granting free access to the CH₄ products. The authors extend their thanks to the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) for providing CH₄ emissions data from the global inventory; to the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Air Resources Laboratory (ARL) for providing the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian

Integrated Trajectory) model. The authors express their gratitude to the Global Monitoring Laboratory of the NOAA for providing the CH₄ data used in this study. This work received support from the INDALO (Scientific Infrastructures for Global Change Monitoring and Adaptation in Andalusia) project under grant LIFEWATCH-2019-04-AMA-01 and ‘Sustainable Horizons’ (HORIZON-WIDERA-2021-ACCESS-05, Horizon Programme, European Commission).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.120665>.

References

- Adame, J.A., Serrano, E., Bolívar, J.P., de la Morena, B.A., 2010. On the tropospheric ozone variations in a coastal area of Southwestern Europe under a mesoscale circulation. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 49, 748–759. <https://doi.org/10.1175/2009JAMC2097.1>.
- Adame, J.A., Gutiérrez-Álvarez, I., Bolívar, J.P., Yela, M., 2020a. Ground-based and OMI-TROPOMI NO₂ measurements at El Arenosillo observatory: unexpected upward trends. *Environ. Pollut.* 264, 114771 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114771>.
- Adame, J.A., Lope, L., Sorribas, M., Notario, A., Yela, M., 2020b. SO₂ measurements in a clean coastal environment of the Southwestern Europe: sources, transport and influence in the formation of secondary aerosols. *Sci. Total Environ.* 716, 137075 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137075>.
- Adame, J.A., Padilla, R., Gutiérrez-Álvarez, I., Bogeat, J.A., Lopez, A., Yela, M., 2024. Greenhouse gases in the tall tower of El Arenosillo station in southwestern Europe: first-year of measurements. *Atmos. Res.* 299, 107221 <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2024.107221>.
- Apituley, A., Pedergnana, M., Sneep, M., Pepijn, J., Loyola, D., Hasekamp, O., Delgado, A.L., Borsdorff, T., 2022. Sentinel-5 Precursor/TROPOMI Level 2 Product User Manual Methane Document Number: SRON-SSP-LEV2-MA-001.
- Balagus, N., Jacob, D.J., Lorente, A., Maasakkers, J.D., Parker, R.J., Boesch, H., Chen, Z., Kelp, M.M., Nesser, H., Varon, D.J., 2023. A blended TROPOMI+GOSAT satellite data product for atmospheric methane using machine learning to correct retrieval biases. *Atmos. Meas. Tech.* 16, 3787–3807. <https://doi.org/10.5194/amt-16-3787-2023>.
- Bansal, S., Tangen, B., Finocchiaro, R., 2018. Diurnal patterns of methane flux from a seasonal wetland: mechanisms and methodology. *Wetlands* 38, 933–943. <https://doi.org/10.1007/S13157-018-1042-5>.
- Callewaert, S., Brioude, J., Langerock, B., Duflot, V., Fonteyn, D., Müller, J.F., Metzger, J. M., Hermans, C., Kumps, N., Ramonet, M., Lopez, M., Mahieu, E., de Mazière, M., 2022. Analysis of CO₂, CH₄, and CO surface and column concentrations observed at Réunion Island by assessing WRF-Chem simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 7763–7792. <https://doi.org/10.5194/ACP-22-7763-2022>.
- Chang, K.L., Schultz, M.G., Koren, G., Selke, N., 2023. Guidance note on best statistical practices for TOAR analyses. *arXiv preprint arXiv:2304.14236*.
- Cheng, C.-H., Redfern, S.A.T., 2022. Impact of interannual and multidecadal trends on methane-climate feedbacks and sensitivity. *Nat. Commun.* 13, 3592. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31345-w>.
- Cheng, Z., Morgenstern, M., Zhang, B., Fraund, M., Lata, N.N., Brimberry, R., Marcus, M. A., Mazzoleni, L., Fialho, P., Henning, S., Wehner, B., Mazzoleni, C., China, S., 2022. Particle phase-state variability in the North Atlantic free troposphere during summertime is determined by atmospheric transport patterns and sources. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 9033–9057. <https://doi.org/10.5194/ACP-22-9033-2022>.
- Conil, S., Helle, J., Langrene, L., Laurent, O., Delmotte, M., Ramonet, M., 2019. Continuous atmospheric CO₂, CH₄ and CO measurements at the Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) station in France from 2011 to 2018. *Atmos. Meas. Tech.* 12 (12), 6361–6383. <https://doi.org/10.5194/AMT-12-6361-2019>.
- Cristofanelli, P., Busetto, M., Calzolari, F., Ammoscato, I., Gulli, D., Dinói, A., Calidonna, C.R., Contini, D., Sferlazzo, D., Di Iorio, T., Piacentino, S., Marinoni, A., Maione, M., Bonasoni, P., 2017. Investigation of reactive gases and methane variability in the coastal boundary layer of the central Mediterranean basin. *Elem. Sci. Anth.* 5, 12. <https://doi.org/10.1525/elementa.216>.
- de la Paz, M., Huertas, I.E., Flecha, S., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2015. Nitrous oxide and methane in Atlantic and Mediterranean waters in the Strait of Gibraltar: air-sea fluxes and inter-basin exchange. *Prog. Oceanogr.* 138, 18–31. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2015.09.009>.
- Dimitriou, K., Bougiatioti, A., Ramonet, M., Pterros, F., Michalopoulos, P., Liakakou, E., Solomou, S., Quehe, P.-Y., Delmotte, M., Gerasopoulos, E., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2021. Greenhouse gases (CO₂ and CH₄) at an urban background site in Athens, Greece: levels, sources and impact of atmospheric circulation. *Atmos. Environ.* 253, 118372 <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2021.118372>.
- Feng, L., Palmer, P.I., Parker, R.J., Lunt, M.F., Bösch, H., 2023. Methane emissions are predominantly responsible for record-breaking atmospheric methane growth rates in 2020 and 2021. *Atmospheric Chem. Phys.* 23 (8), 4863–4880. <https://doi.org/10.5194/ACP-23-4863-2023>.
- Fernández-Duque, B., Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2017. Temporal patterns of CO₂ and CH₄ in a rural area in northern Spain described by a harmonic equation over 2010–2016. *Sci. Total Environ.* 593, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.132>.
- Ferrón, S., Ortega, T., Forja, J.M., 2010. Temporal and spatial variability of methane in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *J. Sea Res.* 64, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2010.02.007>.
- Flecha, S., Rueda, D., de la Paz, M., Pérez, F.F., Alou-Font, E., Tintoré, J., Hendriks, I.E., 2023. Spatial and temporal variation of methane emissions in the coastal Balearic Sea, Western Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 865, 161249 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161249>.
- Fratticcioli, C., Trisolino, P., Maione, M., Calzolari, F., Calidonna, C., Biron, D., Amendola, S., Steinbacher, M., Cristofanelli, P., 2023. Continuous atmospheric in-situ measurements of the CH₄/CO ratio at the Mt. Cimone station (Italy, 2165 m asl) and their possible use for estimating regional CH₄ emissions. *Environ. Sci.* 236, 116343 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116343>.
- Gialesakis, N., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Ramonet, M., Lopez, M., Kwok, C.Y., Narbaud, C., Daskalakis, N., Mermigkas, M., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2023. A twenty year record of greenhouse gases in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Sci. Total Environ.* 864, 161003 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161003>.
- Granier, C., Darras, S., Denier van der Gon, H., Doubalova, J., Elguindi, N., Galle, B., Gauss, M., Guevara, M., Jalkanen, J.-P., Kuenen, J., Lioussé, C., Quack, B., Simpson, D., Sindelarova, K., 2019. The Copernicus atmosphere monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version). Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) Report. <https://doi.org/10.24380/d0bn-kx161>.
- Grossi, C., Vogel, F.R., Curcoll, R., Águeda, A., Vargas, A., Rodó, X., Morguí, J.-A., 2018. Study of the daily and seasonal atmospheric CH₄ mixing ratio variability in a rural Spanish region using 222Rn tracer. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 5847–5860. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5847-2018>.
- Haszpra, L., Barcza, Z., Szilágyi, I., Dlugokencky, E., Tans, P., 2011. Atmospheric trends and fluctuations – trends and temporal variations of major greenhouse gases at a rural site in Central Europe. In: *Atmospheric Greenhouse Gases: The Hungarian Perspective*. Springer, Netherlands, Dordrecht, pp. 29–47. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9950-1_3.
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R.J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., Thépaut, J.N., 2020. The ERA5 global reanalysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 146, 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/QJ.3803>.
- Hoesly, R.M., Smith, S.J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J.J., Vu, L., Andres, R.J., Bolt, R.M., Bond, T.C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.I., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M.C.P., O'Rourke, P.R., Zhang, Q., 2018. Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geosci. Model Dev. (GMD)* 11, 369–408. <https://doi.org/10.5194/GMD-11-369-2018>.
- ICOS, R.I., 2020. ICOS atmosphere station specifications V2.0. In: Laurent, O. (Ed.), ICOS ERIC. <https://doi.org/10.18160/gk28-2188>.
- IPCC, 2021. The earth's energy budget, climate feedbacks, and climate sensitivity. In: *Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S.L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M.I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J.B.R., Maycock, T.K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., Zhou, B. (Eds.), Climate Change 2021: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.009>.*
- Kavitha, M., Nair, P.R., Girach, I.A., Aneesh, S., Sijikumar, S., Renju, R., 2018. Diurnal and seasonal variations in surface methane at a tropical coastal station: role of mesoscale meteorology. *Sci. Total Environ.* 631–632, 1472–1485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.123>.
- Korkiakoski, M., Hatakka, J., Vesala, T., 2014. Water Vapor Correction Functions for CO₂ and CH₄ in Cavity Ring-Down Spectroscopy. Master's Thesis, University of Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/42901>.
- Lan, X., Mund, J.W., Crotwell, A.M., Crotwell, M.J., Moglia, E., Madronich, M., Neff, D., Thoning, K.W., 2023. Atmospheric methane dry air mole fractions from the NOAA GML carbon cycle cooperative global air sampling network, 1983–2022, version: 2023-08-28. <https://doi.org/10.15138/VNCC-M766>.
- Lelandais, L., Xueref-Remy, I., Riandet, A., Blanc, P.E., Armengaud, A., Oppo, S., Yohia, C., Ramonet, M., Delmotte, M., 2022. Analysis of 5.5 years of atmospheric CO₂, CH₄, CO continuous observations (2014–2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network. *Atmos. Environ.* 277, 119020 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119020>.
- Lunt, M.F., Manning, A.J., Allen, G., Arnold, T., Bauguitte, S.J.B., Boesch, H., Ganesan, A. L., Grant, A., Helfter, C., Nemitz, E., O'doherty, S.J., Palmer, P.I., Pitt, J.R., Rennick, C., Say, D., Stanley, K.M., Stavert, A.R., Young, D., Rigby, M., 2021. Atmospheric observations consistent with reported decline in the UK's methane emissions (2013–2020). *Atmos. Chem. Phys.* 21, 16257–16276. <https://doi.org/10.5194/ACP-21-16257-2021>.
- Malley, C.S., Borgford-Parnell, N., Haeussling, S., Howard, I.C., Lefevre, E.N., Kuylenstierna, J.C., 2023. A roadmap to achieve the global methane pledge. *Environ. Res. Climate* 2 (1), 011003. <https://doi.org/10.1088/2752-5295/acb4b4>.
- Nisbet, E.G., Manning, M.R., Dlugokencky, E.J., Fisher, R.E., Lowry, D., Michel, S.E., Myhre, C.L., Platt, S.M., Allen, G., Bousquet, P., Brownlow, R., Cain, M., France, J.L., Hermansen, O., Hossaini, R., Jones, A.E., Levin, I., Manning, A.C., Myhre, G., Pyle, J. A., Vaughn, B.H., Warwick, N.J., White, J.W.C., 2019. Very strong atmospheric

- methane growth in the 4 years 2014–2017: implications for the Paris agreement. *Glob. Biogeochem.* 33, 318–342. <https://doi.org/10.1029/2018GB006009>.
- Parker, R.J., Webb, A., Boesch, H., Somkuti, P., Barrio Guillo, R., Di Noia, A., Kalaitzi, N., Anand, J.S., Bergamaschi, P., Chevallier, F., Palmer, P.I., Feng, L., Deutscher, N.M., Feist, D.G., Griffith, D.W.T., Hase, F., Kivi, R., Morino, I., Notholt, J., Oh, Y.-S., Ohyama, H., Petri, C., Pollard, D.F., Roehl, C., Sha, M.K., Shiomu, K., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., Velasco, V.A., Warneke, T., Wennberg, P.O., Wunch, D., 2020. A decade of GOSAT Proxy satellite CH₄ observations. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3383–3412. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3383-2020>.
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., Pardo, N., 2022. Trend analysis and outlier distribution of CO₂ and CH₄: a case study at a rural site in northern Spain. *Sci. Total Environ.* 819, 153129 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153129>.
- Ruddiman, W.F., 2013. The anthropocene. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 41, 45–68. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-123944>.
- Saunio, M., Staver, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Patra, P.K., Ciais, P., Arora, V.K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D.R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K.M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P.M., Covey, K., Curry, C.L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M.I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K.M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., Laruelle, G.G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., McNorton, J., Miller, P.A., Melton, J.R., Morino, I., Müller, J., Murguía-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R.J., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W.J., Rosentreter, J.A., Segers, A., Simpson, I.J., Shi, H., Smith, S.J., Paul Steele, L., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F.N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T.S., van Weele, M., Van Der Werf, G.R., Weiss, R.F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Qing, Zhu, Qian, Zhuang, Q., 2020. The global methane budget 2000–2017. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 1561–1623. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>.
- Schindler, T., Mander, Ü., Machacova, K., Espenberg, M., Krasnov, D., Escuer-Gatius, J., Veber, G., Päm, J., Soosaar, K., 2020. Short-term flooding increases CH₄ and N₂O emissions from trees in a riparian forest soil-stem continuum. *Sci. Rep.* 10 <https://doi.org/10.1038/S41598-020-60058-7>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, third ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Sen, P.K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *J. Amer. Statist. Ass.* 63, 1379–1389. <https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934>.
- Sha, M.K., Langerock, B., Blavier, J.-F.L., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Buschmann, M., Dehn, A., De Mazière, M., Deutscher, N.M., Feist, D.G., García, O.E., Griffith, D.W.T., Grutter, M., Hannigan, J.W., Hase, F., Heikkinen, P., Hermans, C., Iraci, L.T., Jeseck, P., Jones, N., Kivi, R., Kumps, N., Landgraf, J., Lorente, A., Mahieu, E., Makarova, M.V., Mellqvist, J., Metzger, J.-M., Morino, I., Nagahama, T., Notholt, J., Ohyama, H., Ortega, I., Palm, M., Petri, C., Pollard, D.F., Rettinger, M., Robinson, J., Roche, S., Roehl, C.M., Röhl, A.N., Rousogonous, C., Schneider, M., Shiomu, K., Smale, D., Stremme, W., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., Uchino, O., Velasco, V.A., Vigouroux, C., Vrekoussis, M., Wang, P., Warneke, T., Wizenberg, T., Wunch, D., Yamanouchi, S., Yang, Y., Zhou, M., 2021. Validation of methane and carbon monoxide from Sentinel-5 Precursor using TCCON and NDACC-IRWG stations. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 6249–6304. <https://doi.org/10.5194/amt-14-6249-2021>.
- Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2020. Factors controlling the variability and emissions of greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) in three estuaries of the Southern Iberian Atlantic Basin during July 2017. *Mar. Chem.* 226, 103867.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J., Cohen, M.D., Ngan, F.A., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Tiwari, Y.K., Guha, T., Valsala, V., Lopez, A.S., Cuevas, C., Fernandez, R.P., Mahajan, A.S., 2020. Understanding atmospheric methane sub-seasonal variability over India. *Atmos. Environ.* 223, 117206 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117206>.
- Tu, Q., Hase, F., Schneider, M., García, O., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Frey, M., Khosrawi, F., Lorente, A., Alberti, C., Bustos, J.J., Butz, A., Carreño, V., Cuevas, E., Curcoll, R., Diekmann, C.J., Dubravica, D., Ertl, B., Estruch, C., León-Luis, S.F., Marrero, C., Morgui, J.A., Ramos, R., Scharun, C., Schneider, C., Sepúlveda, E., Toledano, C., Torres, C., 2022. Quantification of CH₄ emissions from waste disposal sites near the city of Madrid using ground- and space-based observations of COCCON, TROPOMI and IASI. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 295–317. <https://doi.org/10.5194/acp-22-295-2022>.
- Turner, A.J., Frankenberg, C., Kort, E.A., 2019. Interpreting contemporary trends in atmospheric methane. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116 (8), 2805–2813. <https://doi.org/10.1073/pnas.1814297116>.
- Van Dingenen, R., Crippa, M., Maenhout, G., Guizzardi, D., Dentener, F., 2018. Global Trends of Methane Emissions and Their Impacts on Ozone Concentrations. Publications Office of the European Union, Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/820175/JRC113210>.
- Varga, T., Fisher, R.E., France, J.L., Haszpra, L., Jull, A.J.T., Lowry, D., Major, I., Molnár, M., Nisbet, E.G., László, E., 2021. Identification of potential methane source regions in Europe using $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ measurements and trajectory modelling. *J. Geophys. Res.* Atmos. 126 (17) <https://doi.org/10.1029/2020JD033963>.
- Vermeulen, A.T., Hensen, A., Popa, M.E., Van Den Bulk, W.C.M., Jongejan, P.A.C., 2011. Greenhouse gas observations from Cabauw tall tower (1992–2010). *Atmos. Meas. Tech.* 4, 617–644. <https://doi.org/10.5194/amt-4-617-2011>.
- Voulgarakis, A., Naik, V., Lamarque, J.F., Shindell, D.T., Young, P.J., Prather, M.J., Wild, O., Field, R.D., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsøren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G.A., Horowitz, L.W., Josse, B., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., Plummer, D.A., Righi, M., Rumbold, S.T., Stevenson, D.S., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2013. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (5), 2563–2587. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2563-2013>.
- Wei, Y., Yang, X., Qiu, X., Wei, H., Tang, C., 2023. Spatio-temporal variations of atmospheric methane and its response to climate on the Tibetan Plateau from 2010 to 2022. *Atmos. Environ.* 314, 120088 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120088>.
- Wheeler, M.D., Newman, S.M., Orr-Ewing, A.J., Ashfold, M.N.R., 1998. Cavity ring-down spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 337–351. <https://doi.org/10.1039/A707686J>.
- Xu, C., Wong, V.N.L., Reef, R.E., 2021. Effect of inundation on greenhouse gas emissions from temperate coastal wetland soils with different vegetation types in southern Australia. *Sci. Total Environ.* 763, 142949 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142949>.
- Zhang, B., Owen, R.C., Perlinger, J.A., Helmig, D., Val Martin, M., Kramer, L., Mazzoleni, L.R., Mazzoleni, C., 2017. Ten-year chemical signatures associated with long-range transport observed in the free troposphere over the central North Atlantic. *Elementa* 5. <https://doi.org/10.1525/ELEMENTA.194>.

Artículo 3. Spatial distribution pattern and long-term trend of atmospheric methane in the Atlantic-Mediterranean transition region based on TROPOMI and GOSAT measurements.

Factor de impacto de la publicación de acuerdo con el Journal Citations Report de 2023.

Título de la revista	Factor de Impacto	Categoría	Posición en la categoría	Cuartil	Numero de revistas en la categoría
Science of the Total Environment	8.2	Ciencias ambientales	31	1	358



Spatial distribution pattern and long-term trend of atmospheric methane in the Atlantic-Mediterranean transition region based on TROPOMI and GOSAT measurements

Jose A. Adame^{a,*}, Ruben Padilla^a, Robert J. Parker^{b,c}, Pablo J. Hidalgo^d

^a Atmospheric Sounding Station – El Arenosillo, National Institute for Aerospace Technology (INTA), Mazagón, Huelva, Spain

^b National Centre for Earth Observation, University of Leicester, Leicester, UK

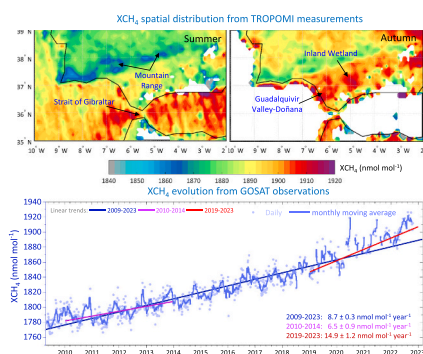
^c Earth Observation Science, School of Physics and Astronomy, University of Leicester, Leicester, UK

^d Department of Integrated Sciences, Center for Natural Resources, Health and Environment (RENSMA), University of Huelva, 21007 Huelva, Spain

HIGHLIGHTS

- Distribution and trends of CH₄ in the Atlantic-Mediterranean were analysed.
- CH₄ data were obtained from TROPOMI and GOSAT observations.
- A wetland region exhibited the highest XCH₄ levels but the lowest trend.
- A CH₄ trend of 8.7 ± 0.3 nmol mol⁻¹ year⁻¹ was obtained for 2009–2023.
- A trend acceleration ratio of 2.3 was found in 2019–2023 vs. 2010–2014.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Alessandra De Marco

Keywords:

Methane (CH₄)
Greenhouse gases (GHG)
Climate change
TROPOMI
GOSAT

ABSTRACT

Methane (CH₄) spatial distribution and its trends in the Atlantic-Mediterranean transition region of southwestern Europe were studied using TROPOMI and GOSAT observations. TROPOMI XCH₄ provided insights into the distribution across the entire Iberian Peninsula, highlighting the high XCH₄ mixing ratios in the two main valleys and the southern sub-plateau, characterized by agricultural and livestock activities. The marine-continental region in the southwestern Iberian Peninsula was identified as a major CH₄ hot spot. Focusing on this region, the seasonal distribution of CH₄ and its trends were studied. The lowest XCH₄ levels were recorded in a semi-natural landscape in a mountain range with an average mixing ratio of 1871.9 ± 18.5 nmol mol⁻¹, while the highest trend was recorded at 10.9 ± 0.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹ for the period 2019–2023. Conversely, the highest XCH₄ levels were obtained over an inland wetland, averaging 1888.7 ± 15.8 nmol mol⁻¹, while recording the lowest regional trend, 6.4 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹. Aiming to identify potential regional changes in the XCH₄ trend, GOSAT observations were used, revealing a long-term trend of 8.7 ± 0.3 nmol mol⁻¹ year⁻¹ from 2009 to 2023. Focusing on the first and last five years of the series, trends of 6.5 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ and 14.9 ± 1.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ were detected, indicating a trend acceleration ratio of 2.3. An analogous pattern was found in

* Corresponding author.

E-mail address: adamecj@inta.es (J.A. Adame).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178006>

Received 7 October 2024; Received in revised form 26 November 2024; Accepted 6 December 2024

Available online 10 December 2024

0048-9697/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

the Atlantic Ocean and central Mediterranean at the same latitude, with ratios of 2.7 and 2.4 respectively. Furthermore, these outcomes were corroborated by ground-based observations from the Azores and Lampedusa stations, which belong to the NOAA network. Despite CH₄ increasing globally and its trend accelerating, this work highlights the complexity of its dynamics, with regional variations in its mixing ratios, horizontal distribution, and temporal trends.

1. Introduction

Methane (CH₄) is a short-lived greenhouse gas (GHG) representing about 17 % of the total radiative forcing of GHG since preindustrial times that has contributed 0.6 °C of global warming (IPCC, 2021). The global mean CH₄ mole fraction is constantly increasing over time, reaching 1908 ± 2 nmol mol⁻¹ in 2021, that is about 262 % higher than the pre-industrial values, and showing an average yearly growth rate of about 9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ in the last decade (WMO, 2022). Meanwhile, for these past decades CH₄ growth was not homogeneous, displaying a decade of stagnation before a renewed growth since 2007 (5 nmol mol⁻¹ year⁻¹) (Saunois et al., 2020), followed since 2014 by an ongoing acceleration, with no evident signs of deceleration.

Several hypotheses aimed to explain the causes of this unusual growth have been proposed and studied, such as changes on the OH radical levels, microbial activity or changes in emissions from both the Arctic and tropical regions (Cheng and Redfern, 2022). However, this debate is still ongoing, creating the necessity for further study (Nisbet et al., 2019). CH₄ is also a precursor of ozone (O₃) in the troposphere, reducing global CH₄ emissions will lead to reductions of the background O₃ with co-benefits for climate change, ecosystem integrity, crop yields and human health.

At global scale, ~40 % of atmospheric CH₄ is related to natural source emissions; e.g. wetlands, termites, seeps, while ~60 % is attributed to anthropogenic sources, e.g. ruminants, rice agriculture, fossil fuel exploitation and distribution, coal mining, landfills, waste management and combustion of biomass (Saunois et al., 2020).

The main sink for CH₄ (about 90 % of the total) in the atmosphere is due to its removal by hydroxyl radical (OH). CH₄ emission estimates and the contributions from different sectors are highly uncertain, hindering climate policy.

To explore CH₄ levels, their distribution, and trends over recent decades on both a global and regional scale, measurements from ground stations belonging to observation networks such as NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (<https://gml.noaa.gov/>) and ICOS (European Integrated Carbon Observation System) (<https://www.icos-cp.eu/>), as well as data from instruments aboard satellites, have been employed (Jacob et al., 2022).

Focusing on the latter, many studies have employed satellite observations to quantify global, continental, regional, and large point source of CH₄ emissions (Maasakkers et al., 2022). Satellite observations of dry-column CH₄ mixing ratios (XCH₄) from shortwave infrared (SWIR) solar backscatter radiation provide a powerful resource to quantify CH₄ emissions in service of climate action. They can quantify CH₄ emissions from the global scale down to individual point sources by observing back-scattered sunlight in the shortwave infrared (Jacob et al., 2022).

In other cases, regional influence on CH₄ emissions are assessed by local studies on particular sources such as sediments (Wells et al., 2020), estuaries (Middelburg et al., 2002; Li et al., 2022; Sánchez-Rodríguez et al., 2024) and other natural areas (Fernández-Duque et al., 2017), with special emphasis on highly disturbed environment where the emission seem to be higher (Wells et al., 2020; Rosentreter et al., 2021) depending on human modifications. However, regional studies trying to identify the specific land uses responsible of the majority of the emission are scarce. The identification of such sources is essential in any program that tries to reduce the CH₄ budget emission at local or regional scale and land-use management is proposed as potential mitigation strategies (Rosentreter et al., 2021). In this context, it is relevant to point out that

natural sources could be underestimated and mitigation in these cases is inappropriate. To sum up, the separation between natural or anthropogenic sources needs a deep revision (Wells et al., 2020).

Special attention is paid to the temporal dynamics (annual and diurnal variations) of the CH₄ emission in an attempt to understand the complexity of its natural cycle (Fernández-Duque et al., 2017; Padilla et al., 2024). Recent studies have pointed out that annual cycle in the northern hemisphere has minimum concentrations in the hot months (Padilla et al., 2024) possibly due to photochemical reactions (Fernández-Duque et al., 2017). On the contrary, maximum concentrations are registered during the cold months possibly due to higher natural emissions (Saunois et al., 2020) and less sun radiation.

Conversely, it is known that CH₄ has a global warming potential that is 86 times higher per unit mass on a 20-year timescale, and 28 times stronger on a 100-year time-scale, than CO₂; and a short atmospheric lifetime of only 9.8 ± 1.6 years (Voulgarakis et al., 2013) that is at least one order of magnitude shorter than that of CO₂.

On 17 September 2021, the European Union and the United States of America announced the Global Methane Pledge (GMP). The focus on CH₄ emission reduction has most notably resulted in the GMP, whereby over 100 countries committed at COP26 (Conference of Parties, Glasgow) and 150 at the COP27, to take voluntary actions to contribute to the global goal of reducing CH₄ emissions by at least 30 % by 2030 compared to 2020 levels (Cael and Goodwin, 2023). Reducing atmospheric CH₄ represents an opportunity and an attractive mitigation target to slow down near-term greenhouse warming (Nisbet et al., 2019). However, this requires detailed studies of CH₄ at a regional scale; this work is contextualized within this framework, aiming to describe the dynamics of CH₄ in the southwestern Iberian Peninsula.

In the transition region between Europe and North Africa, airflows exchange from the Atlantic Ocean, North Africa, the Mediterranean, and Europe occur. Additionally, it is affected by both natural emissions associated with wetlands or other protected areas and anthropogenic emissions, as well as external CH₄ that may be transported from other regions, such as the Western Mediterranean Basin. In a recent study conducted in Southwestern Europe, ground observations were used to analyse the short-term trend of CH₄ and to identify its behaviour patterns (Padilla et al., 2024).

The aim of the study was to understand the spatial distribution of CH₄ and its dynamics in the Atlantic-Mediterranean transition region based on TROPOMI observations (Section 3.1). The characterization of CH₄ in representative environments and its regional short-term trend was investigated (Section 3.2). In addition, potential regional changes in the CH₄ trend, based on long-term GOSAT observations, were studied (Section 3.3).

2. Materials and methods

2.1. Regions of interest

This work focuses on the southwest of the Iberian Peninsula, specifically covering the southern regions of Portugal, including the Algarve (the southern region of this country), and the southwestern area of Spain. Located within the latter is the Guadalquivir Valley where the Guadalquivir River flows into the maritime area of the Gulf of Cadiz, bordered to the north by the mountainous region of Sierra Morena and to the southeast by the Baetic mountain range (SI Appendix, Fig. S1). The Strait of Gibraltar is situated in this area, separating the European

continent from North Africa and connecting the Western Mediterranean, via the Alboran Sea, to the Atlantic Ocean (Fig. 1).

The Algarve region (Portugal) is renowned for its tourism industry and numerous settlements, with Faro (~450 thousand inhabitants) serving as the capital. The cities of Huelva, Cadiz, and the metropolitan area of Seville, the largest in southern Spain with ~680 thousand inhabitants, are situated in the lower and middle Guadalquivir Valley. Furthermore, there are several protected natural areas, with the Doñana National Park standing out; industrial areas are also present near the city of Huelva and the Bay of Algeciras, situated to the east of the Strait of Gibraltar. Located along the Mediterranean coastline is the metropolitan area of Malaga, with ~586 thousand inhabitants, while across the Strait of Gibraltar in Africa lies the urban and industrial area of Tangier (Morocco), with a population of ~970 thousand.

To explore the horizontal distribution of CH₄, the temporal evolution, and the potential trend changes (Sections 3.1 to 3.3), the southwest of the Iberian Peninsula was defined as the studied region covering latitudes from 35° to 38.3° N and longitudes from 4° to 9° W (Fig. 1a). Furthermore, for contextualization, it was compared with two regions of similar latitude situated in the Atlantic Ocean (36.7° to 40.2° N and 24.2° to 29.2° W) and the central Mediterranean (33.5° to 37° N and 10.1° to 15.2° E) (Fig. 1a).

2.2. The land use and identification of potential methane emissions

Land use analysis has proven to be a powerful tool to understand the contribution of human activities as well as biogenic sources when interpreting local measurements of an atmospheric parameter (Williams et al., 2011; Adame et al., 2014). Potential local and regional influences on CH₄ measurements were assessed within an area of 152,711.21 km² using the CORINE (Coordination of Information on the Environment) Land Cover database (CLC, 2018). These data were processed using the ArcGIS 10 (Esri©) Geographic Information Systems (GIS) software.

In this way, a digital map depicting the diverse land uses across the southwest of the Iberian Peninsula was generated, comprising a total of 67,037 polygons with assigned land use values based on the 48 original codes from the CORINE database. To produce a more concise map, the 48 codes were condensed into a set of 11 categories, based on the emitting sources described by Saunois et al. (2020). The objective was to group codes with comparable potential CH₄ emission characteristics. The description of the compiled land use types is presented in *SI Appendix*, Table S1. Rice fields, moors and heathland, and coastal and inland marshes are the codes present in the study area with more potential methane emission described by Saunois et al. (2020), being the

compiled natural and seminatural areas (forested areas in the mean with scrubs and trees) the less potential contributor to global CH₄. Moreover, it allows correlation with CH₄ maps generated from satellite observations, facilitating the identification of potential CH₄-emitting areas.

2.3. Methane satellite observations: TROPOMI and GOSAT instruments

TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument) is on board of the Sentinel-5P satellite of the ESA (European Space Agency), with an operational period started in 2018. The TROPOMI instrument is a shortwave spectrometer, capable of measuring UV-visible light (270–500 nm), the near infrared (710–770 nm) and the shortwave infrared bands (2314–2382 nm). The instrument images a strip of the earth of 7 km × 2600 km each second. CH₄ observations are retrieved (~13:30 local time) by 2.3 μm backscattered sunlight (within CH₄ absorption band), with a nadir pixel resolution of 5.5 × 7.2 km² (7.2 × 7.2 km² before August 2019) (Apituley et al., 2022).

TROPOMI data are processed using the RemoTeC algorithm (Butz et al., 2011) to extract XCH₄ from sunlight measurements backscattered by the Earth's surface and atmosphere within the near-infrared (NIR) and shortwave-infrared (SWIR) spectral bands (Hasekamp et al., 2021). The computation of XCH₄ relies on CH₄ vertical sub-columns Xi and the dry-air column, the latter being derived from ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecast) surface pressure and Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) digital elevation data at a resolution of 15 arcseconds (Lorente et al., 2021).

The XCH₄ TROPOMI observations were obtained from the L2 product defined as S5P_OFFL_L2_CH4. Individual orbits were downloaded from April 2018 to December 2023 through the Copernicus Browser (<https://dataspace.copernicus.eu/browser/>), covering the southwest of the Iberian Peninsula.

The satellite-derived CH₄ measurements from the GOSAT and TROPOMI instruments were utilized in this study. Launched in 2009 by the Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite) was the first mission devoted to the observation of greenhouse gases (Kuze et al., 2009). Equipped with the TANSO-FTS (Thermal and Near Infrared Sensor for Carbon Observations – Fourier Transform Spectrometer) which is capable of retrieving observations from shortwave infrared bands associated with O₂ (0.76 μm), CO₂ (1.6 μm and 2.0 μm) and CH₄ (1.6 μm), providing near-surface sensitivity, additionally the thermal infrared bands (5.5–14.4 μm) also provide mid-tropospheric sensitivity (Parker et al., 2020). GOSAT is capable of retrieving XCH₄ observations at a resolution of 10.5 km and a scan width of 790 km every 4 s, at a local time of 13:00 (Hamazaki,

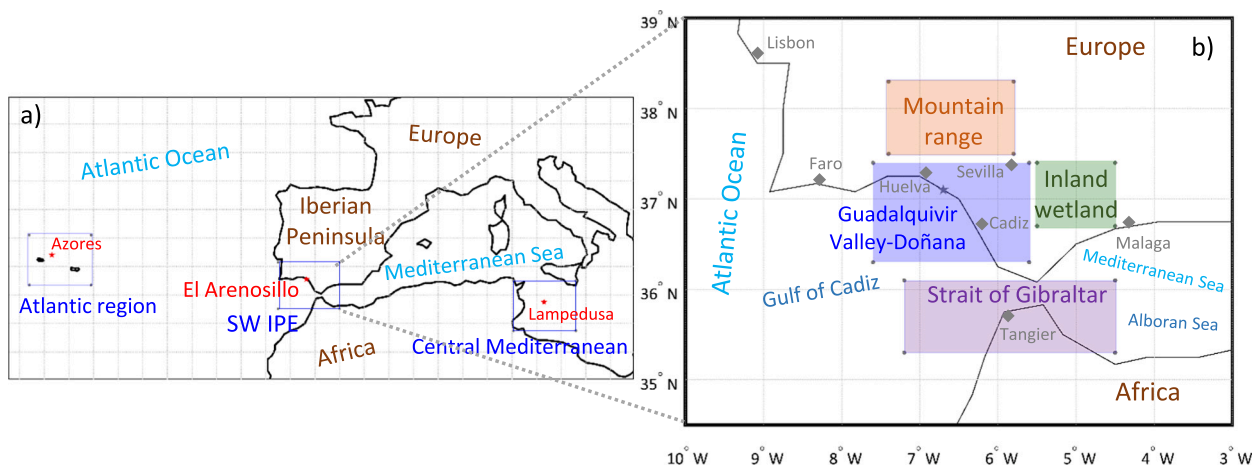


Fig. 1. Location of the region defined as Atlantic, southwest of the Iberian Peninsula (SW-IPE), and central Mediterranean. The locations of El Arenosillo, Azores and Lampedusa stations (red stars) are shown (a). The SW-IPE region includes Guadalquivir Valley-Doñana, inland wetland, mountain range, and Strait of Gibraltar. The cities of Huelva, Seville, Cadiz, and Malaga in Spain, Faro and Lisbon in Portugal, and Tangier in Morocco are marked with diamonds (b).

2017).

The GOSAT XCH₄ retrieved with the proxy approach by the University of Leicester (UK) was used for the period from April 2009 to December 2023. The main advantage of the proxy approach over the classical 'Full-Physics' retrieval algorithm lies in utilizing XCO₂ as a proxy for the modifications induced by light scattering. By using the XCH₄/XCO₂ ratio, these modifications are cancelled out, resulting in a higher number of high-quality XCH₄ observations without the need for strict post-filtering. Further information on the University of Leicester's XCH₄ proxy can be found in Parker et al. (2020).

In both cases, for the GOSAT and TROPOMI data, scripts were developed by our group to extract the area-averaged XCH₄ value from daily files, from which temporal series were obtained. Additionally, other scripts were developed to produce daily matrices featuring XCH₄ values for a designated region, using a fixed grid size of 0.1° x 0.1° (latitude x longitude). These daily matrices enable the computation and generation of seasonal average matrices, which serve as the basis for creating dynamics XCH₄ maps. Both in the temporal series and in the XCH₄ matrices, only data that satisfy quality criteria were used.

The focus of this work is on the Atlantic-Mediterranean transition region. However, previously, to contextualize it, the XCH₄ spatial distribution observed by TROPOMI over the entire Iberian Peninsula was studied. Subsequently, the seasonal maps of the region under study were calculated.

In the case of GOSAT, the v9.0 proxy retrieval from Parker et al. (2020) includes the parameter XCH₄ quality flag; only the XCH₄ observations with a quality flag of 0 were used. The TROPOMI product provides the quality assurance (QA) data, varying between 0 (no data) and 1 (full quality data). A QA > 0.5 is recommended for filtering measurements (Balasus et al., 2023). Based on this recommendation, QA values < 0.5 were excluded in our study.

2.4. Methane observations from ground-based stations and trend analysis methodology

In order to compare trends derived from GOSAT observations, data from two ground stations situated in the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea were employed (Fig. 1a), specifically CH₄ measurements from Azores, an Atlantic station situated on Terceira Island (38.77° N and 27.37° W), and Lampedusa (35.52° N and 12.63° E), a station positioned in the central Mediterranean (Lan et al., 2023). Both stations are affiliated with the NOAA network and utilize flask samples for measurements. Monthly averages were accessed from the NOAA data repository (<https://gml.noaa.gov/dv/data/>). The data period covered for both stations extended from January 2009 and to March 2022 for Azores, and to December 2022 for Lampedusa, as these are the available datasets.

To calculate the trend magnitude of the CH₄ temporal series, the Theil-Sen estimator (Sen, 1968) was utilized, which is a non-parametric statistical test, along with a 95 % confidence interval. Widely recognized for its robustness, the Theil-Sen estimator is resilient to outliers, thereby rendering it an ideal test for analyzing non-normally distributed data. Therefore, this test was applied to the daily XCH₄ measured with TROPOMI and GOSAT, as well as to the monthly observations from the Azores and Lampedusa stations.

To investigate potential changes in the trend, the annual growth rate was calculated using GOSAT XCH₄ observations for three regions: the North Atlantic, the central Mediterranean, and the southwestern Iberian Peninsula. The annual growth rate was derived from the mean XCH₄ value of each year, calculated as the difference between that year's mean and the mean of the previous year.

3. Results

3.1. The seasonal spatial distribution of methane and its potential connection with land use

Applying the methodology described in Section 2.3, an annual average map for 2022 was generated for the Iberian Peninsula (Fig. 2); this year was selected as it is the most recent and comprehensive in terms of measurements. As depicted in Fig. 2, the two main valleys are notable for their high XCH₄ mixing ratios in the Iberian Peninsula, specifically the Ebro Valley to the northeast and the Guadalquivir Valley to the southwest (SI Appendix, Fig. S1). Both valleys feature a combination of agricultural and livestock activities, though with local variations due to different land uses; the high XCH₄ values are not exclusively associated with wetlands. In fact, wetlands are present in both valleys, but mainly in the deltas of the Ebro and Guadalquivir rivers. However, with respect to the Ebro Delta there is a big spot at the southeast, coinciding with the wetland of Gallocañta, which needs further research. Irrigated small farms dominate the Ebro Valley, whereas large-scale dryland farming prevails in the Guadalquivir Valley. High XCH₄ mixing ratios were also found in the central Iberian Peninsula, with two distinct regions: the northern and southern sub-plateaus, both widely deforested and characterized by agricultural and livestock activities, with comparative higher XCH₄ levels in the South possibly due to more frequency of livestock and some natural wetlands. Central and eastern parts of the Iberian Peninsula, specifically the Extremadura region, exhibit high XCH₄ mixing ratios, driven possibly by substantial livestock farming, this region lacks significant wetlands. The higher mixing ratios in continental areas are detected closed to the southeast coast of the Iberian Peninsula. In this area, important wetlands are located, such as the Santa Pola wetlands on the coast, two large coastal lagoons (Albufera and Mar Menor), and inland, the wetlands of Tablas de Daimiel National Park, as well as some rice crops.

Regarding the marine areas surrounding the Iberian Peninsula, it is notable that XCH₄ levels in the Atlantic Ocean are lower than those observed in the Mediterranean Sea. In the Western Mediterranean, the region located in the Alboran Sea, east of the Strait of Gibraltar, is

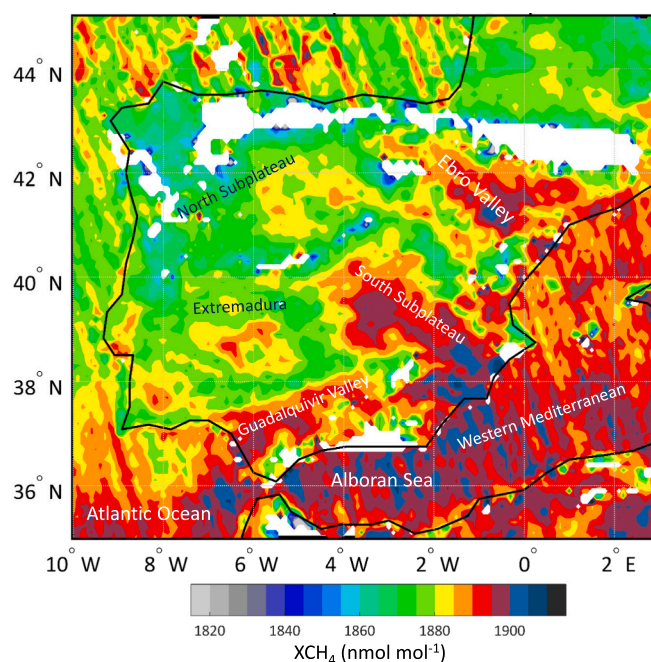


Fig. 2. Annual average methane (XCH₄) for the Iberian Peninsula in 2022 using TROPOMI observations with a spatial resolution of 0.1° x 0.1° (latitude x longitude).

highlighted. While in the Atlantic part, the region with the highest XCH₄ is the one closest to the Strait of Gibraltar and situated to the west. Therefore, the Strait of Gibraltar, as a transition between both seas, could be a zone of mixing, convergence and accumulation of XCH₄, potentially originating from transport across the western Mediterranean, among other sources.

To characterize the horizontal distribution of XCH₄ and its dynamics, daily observations from TROPOMI were used. Accordingly, Fig. 3 illustrates the seasonal spatial distribution of XCH₄ from April 2018 to December 2023. Additionally, to understand the potential sources of XCH₄, Fig. 4 depicts the land use.

As expected, XCH₄ showed a non-uniform horizontal distribution due to both biogenic and anthropogenic emissions. In the north, the mountainous area of Sierra Morena exhibited the lowest levels of XCH₄ in this region, averaging below 1870 nmol mol⁻¹. This area is mainly natural and semi-natural (Fig. 3a), primarily composed of forests and forest exploitations (Fig. 4), many of them associated to protected natural areas.

The Guadalquivir Valley-Doñana area shows higher mixing ratio of XCH₄ than the adjacent regions, with peaks in winter and autumn, exceeding 1910 nmol mol⁻¹. The valley is known for its predominantly agricultural land use. Based on TROPOMI observations, two distinct regions are noticeable within the valley: the lower area, which includes the Doñana National Park and the urban centers of Seville, Cadiz, and Huelva (Fig. 4), and a region located in the central and southeastern sectors of the valley.

Close to the coast and in the lower Guadalquivir Valley, there are rice fields along with extensive areas of Atlantic marshes (Fig. 3a, Fig. 4), with the largest one located in the Doñana Natural Park. Therefore, the high levels of XCH₄ observed by TROPOMI could be attributed to these marsh and rice cultivation areas, in particular during winter and autumn when the area is flooded and methanogenic activity is more intense. Furthermore, the partial contribution of urban emissions from Huelva

and Seville, should not be discarded. It means that CH₄ is emitted by both natural and anthropogenic origins in this region, in particular in winter and autumn but natural emission seems to be more relevant. Another interesting artificial source, although outside our area of study, is the region of Lisbon, with high XCH₄ concentration in winter (Fig. 3a, Fig. 4).

In the central-middle region of the valley, TROPOMI measurements revealed an area with high XCH₄ levels in winter and autumn (>1915 nmol mol⁻¹). In this specific area, the land use map highlighted the existence of a particular wetland, categorized with a very high emission potential. This wetland, Fuente de Piedra (hereafter, it will be referred to in this work as inland wetland), is a small natural protected shallow salty lake (90.15 km²) that is flooded during the rainy season and almost totally dried during the summer (Fig. 4). This finding is especially relevant because one of the main source of CH₄ budget in the study region is from natural origin and from a protected site in particular. Further investigations are needed to understand the dynamics of this source in order to assess this natural budget and to not overestimate the anthropogenic sources.

During spring and particularly in summer, high XCH₄ levels were observed in the maritime areas on both sides of the Strait of Gibraltar, including the Gulf of Cadiz to the west and the Alboran Sea to the east, even exceeding those found over continental areas.

3.2. Temporal evolution and short-term trends of methane in targeted areas

Based on the horizontal distribution of XCH₄ measured with TROPOMI, its seasonal dynamics and considering the land use patterns, four specific zones of interest were selected as representative of typical environments in this region: i) the Guadalquivir Valley-Doñana, inland wetland, mountain range, and Strait of Gibraltar (Fig. 1b). The Guadalquivir Valley-Doñana (36.3° to 37.4° N, 5.6° to 7.6° W) encompasses

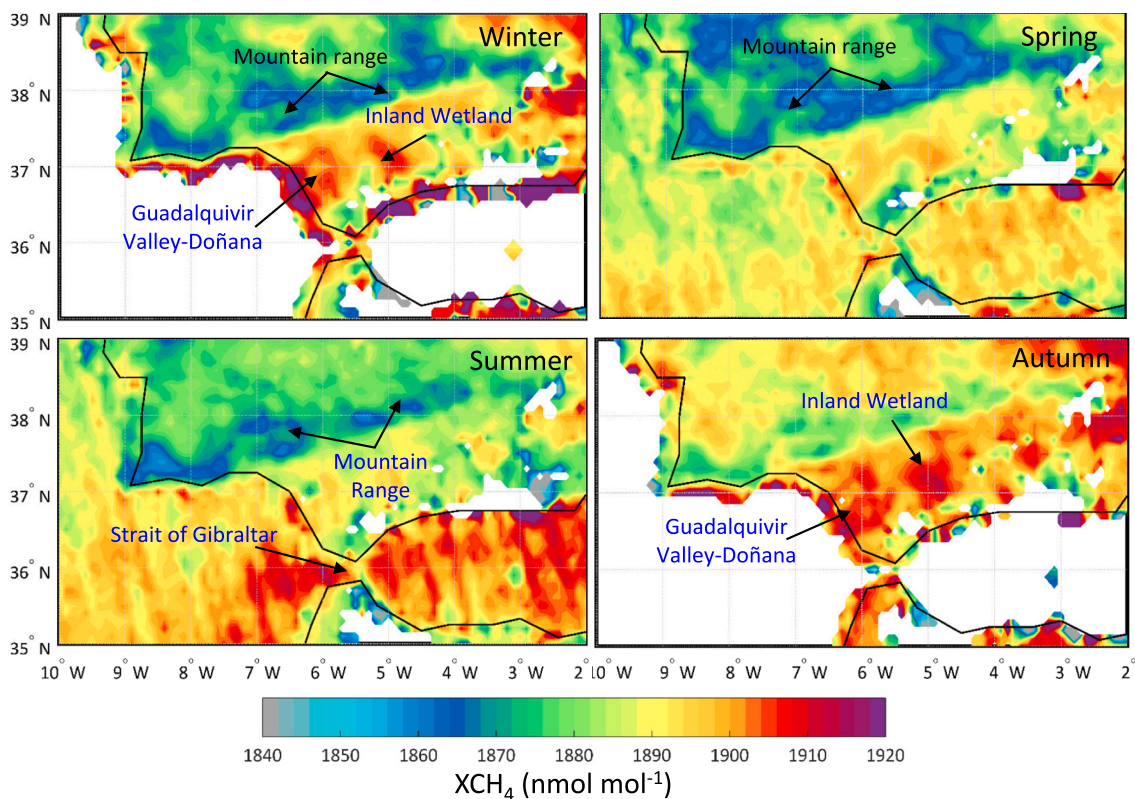


Fig. 3. Seasonal maps over the southwest of the Iberian Peninsula for methane (XCH₄) from TROPOMI observations with 0.1° x 0.1° (latitude x longitude) as spatial resolution in the period from April 2018 to December 2023. Locations of the Guadalquivir Valley-Doñana, inland wetland, mountain range, and Strait of Gibraltar.

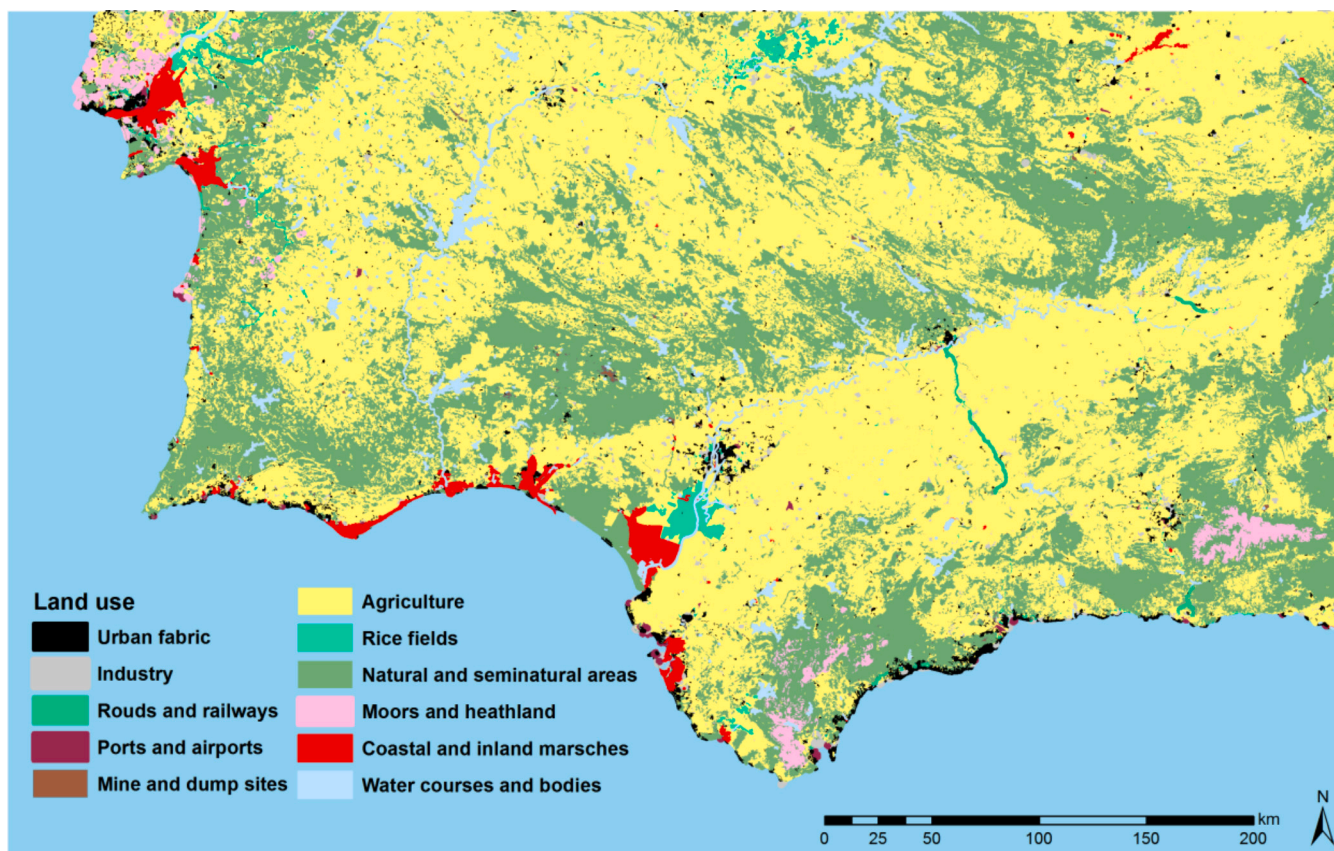


Fig. 4. Land used in the study area based on compiled land uses of Corine Land Cover database (2018). Total area spans 152,711.21 km².

urban (Seville, Huelva, and Cadiz) and industrial regions, as well as natural landscapes such as the protected area of Doñana (Natural and National Parks), known for its wetlands, marshes, and rice fields in its surroundings; ii) an area within the inner valley, which we will refer to as an inland wetland, where the Fuente de Piedra shallow salty lake is located (36.7° to 37.4° N, 4.5° to 5.5° W); iii) a mountainous region lies in the northern part of the valley (37.5° to 38.3° N and 5.8° to 7.4° W), defined as a mountain range; and finally, iv) a maritime region covering both the Atlantic and Mediterranean sides of the Strait of Gibraltar (35.3° to 36.1° N, 4.5° to 7.2° W).

The temporal variations in these four zones were explored based on the XCH₄ measured with TROPOMI, and their short-term trends were calculated using the period 2019–2023 (Fig. 5). All the areas show a semi-annual cycle with a maximum around October and a minimum in January. This oscillation could be associated mainly with natural factors, such as the species' phenology or weather conditions (rainfall and temperature), rather than human-induced factors.

The inland wetland exhibited the highest mixing ratio, averaging 1888.7 ± 15.8 nmol mol⁻¹ over the measurement period, followed by those observed in the Strait of Gibraltar and the Guadalquivir Valley-Doñana, averaging 1879.9 ± 17.6 and 1877.4 ± 20.9 nmol mol⁻¹ respectively. The mountain range showed the lowest levels, averaging 1871.9 ± 18.5 nmol mol⁻¹.

The lower values in the mountain range could be attributed to be a natural area with few potential CH₄ sources. The area is covered by Mediterranean forests (Fig. 4), usually holm and cork oaks with a strong adaptation to draught and aridity. The lacking of wetlands and other methanogenic areas makes this region as a limited source of natural CH₄. Besides, the scarcity of wide populated areas and the extensive livestock also contribute to this limitation.

Examining the trends in the four key areas, the largest trend was found in the natural mountain range with 10.9 ± 0.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹

(0.57 % year⁻¹) although with lower baseline. The second-highest trend, in descending order, was observed in the Strait of Gibraltar with 9.4 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.49 % year⁻¹). Meanwhile, the two lowest trends were recorded in the Guadalquivir Valley-Doñana and the inland wetland, with 8.3 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ and 6.4 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ respectively. Therefore, the mountain range exhibited the lowest XCH₄ levels but the highest trend, whereas the inland wetland displayed the highest mixing ratios but the lowest trend.

The findings highlight the complexity of CH₄ dynamics at a regional level. While areas with wetlands exhibited the highest mixing ratios, acting as the primary emission sources at a regional scale, with their trend indicating a consistent emission rate in recent years; at the same time, neighbouring regions such as the mountain range and the Strait of Gibraltar exhibited lower XCH₄ levels, but with an increasing trend.

3.3. Long-term trend of atmospheric methane from GOSAT observations

Given the regional trends over the past five years (2019–2023), derived from TROPOMI observations, the investigation extends to longer-term temporal scales. With this aim and based on the daily XCH₄ observations by GOSAT, the temporal evolution in the southwest of the Iberian Peninsula was examined from April 2009 to December 2023 (Fig. 6). A trend of 8.7 ± 0.3 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.46 % year⁻¹) was obtained. To contextualize this result, the temporal evolution and trend were analysed in two regions of similar latitude, the North Atlantic and central Mediterranean (Section 2.1). Furthermore, ground-based observations are available in these same regions, at two NOAA stations, Azores and Lampedusa (Section 2.3). The temporal evolutions of XCH₄ measured with GOSAT and their trend is depicted in *SI Appendix*, Fig. S2, while that of the corresponding ground stations is shown in *SI Appendix*, Fig. S3.

GOSAT revealed a trend of 10.0 ± 0.4 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.53 %

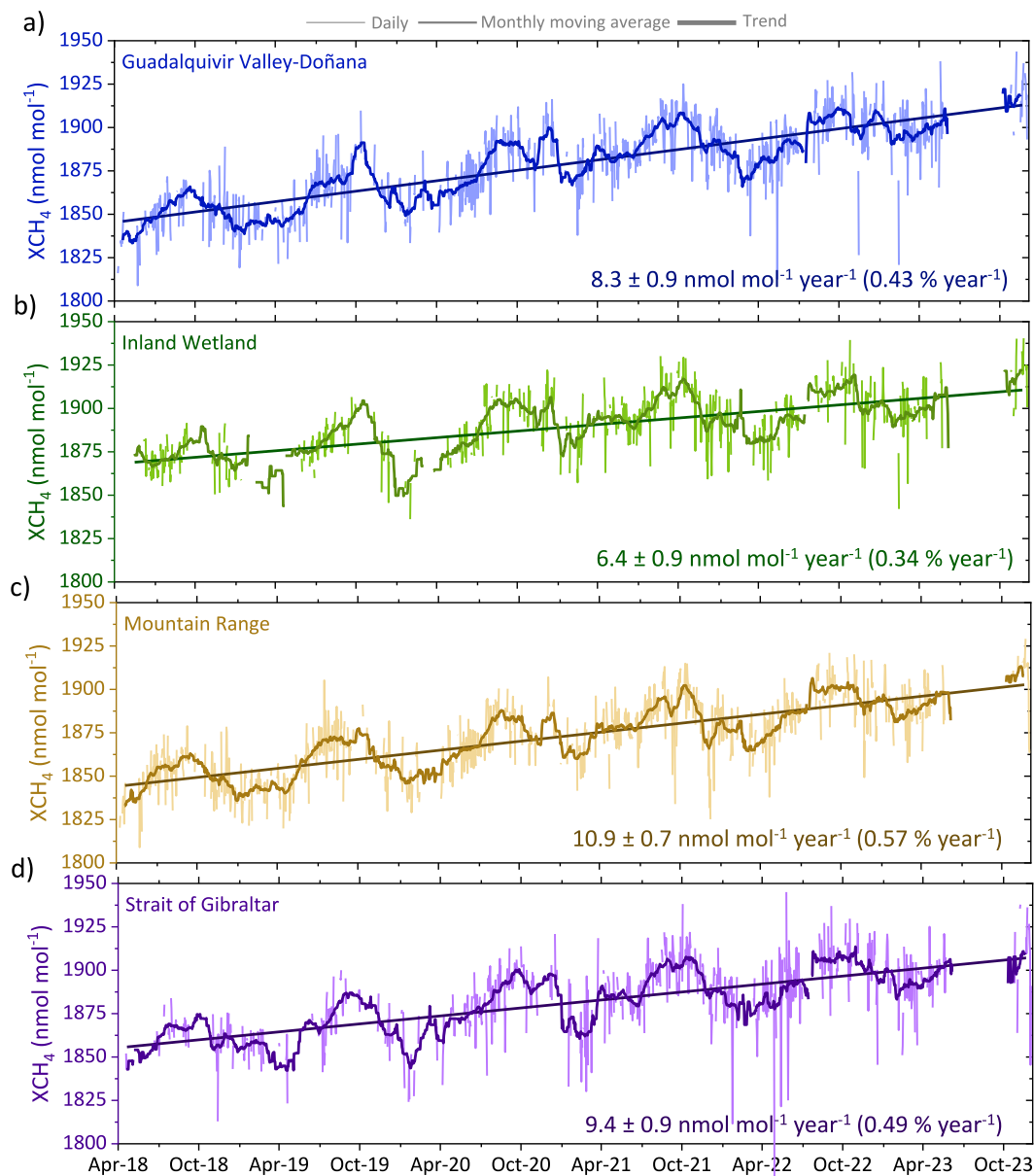


Fig. 5. Evolution of the daily observations of XCH₄ from TROPOMI and their monthly moving average from April 2018 to December 2023 in the Guadalquivir Valley-Doñana (a), inland wetland (b), mountain range (c), and Strait of Gibraltar (d). Linear trends for 2019 to 2023.

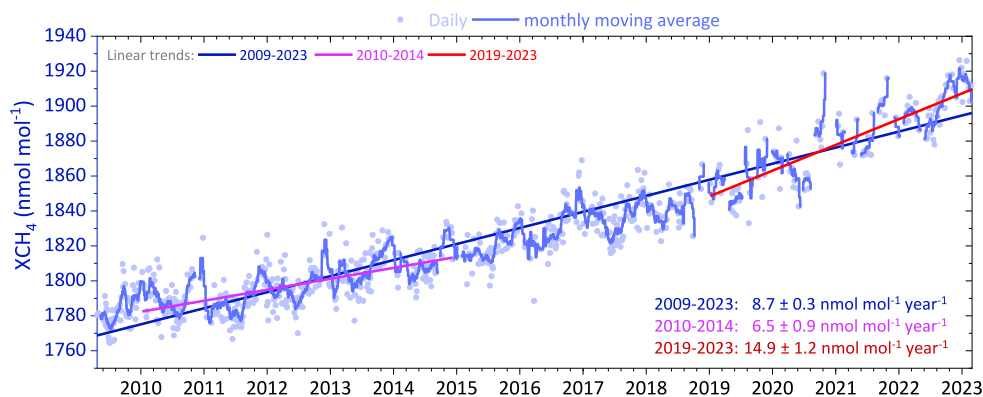


Fig. 6. Evolution of the daily observations of XCH₄ from GOSAT and their monthly moving average from April 2009 to December 2023 in the southwestern Iberian Peninsula (35° to 38.3° N and 4° to 9° W). Linear trends for 2009–2023, 2010 to 2014 and 2019 to 2023.

year⁻¹) for the Atlantic region and 9.6 ± 0.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.50 % year⁻¹) for the central Mediterranean. Based on the monthly measurements from the Azores and Lampedusa, a trend of 9.4 ± 0.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.40 % year⁻¹) and 8.8 ± 0.5 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.37 % year⁻¹) were obtained, respectively. Consequently, the trends obtained from GOSAT and ground-based measurements were in agreement, showing slightly higher rates in the Atlantic than in the central Mediterranean. The CH₄ growth recorded in the Southwestern Iberian Peninsula is slightly lower than that in the Atlantic and central Mediterranean. Therefore, the XCH₄ trend over the last 14 years in this mid-latitude region of the Northern Hemisphere is around 8.7–10.0 nmol mol⁻¹ year⁻¹.

Recent findings point to an accelerating trend in global CH₄, with ongoing investigations into its drivers (Feng et al., 2022 and 2023). To explore potential shifts in its trend within our region, two five-year periods were assessed: the beginning of the GOSAT series from 2010 to 2014 and a recent period covering from 2019 to 2023. The trend obtained for both periods was 6.5 ± 0.9 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.36 % year⁻¹) and 14.9 ± 1.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.78 % year⁻¹) respectively (Fig. 6). This finding implied a doubling of the trend, with a ratio of 2.3, over the last five years compared to the initial period. Although comparing GOSAT with TROPOMI is beyond the scope of this study, the trend for the southwestern Iberian Peninsula was determined using TROPOMI observations in the second period, 2019–2023, resulting in 11.0 ± 0.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.58 % year⁻¹). This outcome was slightly lower than that derived with GOSAT but similar to the one gathered from ground-based measurements.

For the most recent 5-year period, ground measurements are available at El Arenosillo station, located in our study region; a trend of 12.1 ± 1.1 nmol mol⁻¹ year⁻¹ was found (Padilla et al., 2024). And at an Eastern Mediterranean station, Finokalia (Greece), the increase for the period 2018 to 2022 was 12.4 nmol mol⁻¹ (Gialesakis et al., 2023). Therefore, in both cases, the magnitude of the trend was similar to that obtained by GOSAT and TROPOMI.

A similar analysis, involving these two five-year periods, was conducted on GOSAT observations for both the North Atlantic and the central Mediterranean regions. The trends recorded were 5.6 ± 1.8 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.31 % year⁻¹) and 15.0 ± 1.4 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.79 % year⁻¹) for 2010–2014 and 2019–2023 respectively, in the North Atlantic. Whereas, for the central Mediterranean, trends of 6.0 ± 0.8 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.33 % year⁻¹) and 14.4 ± 0.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.75 % year⁻¹) were obtained. Following this, a similar pattern to that found in the Southwestern Iberian Peninsula, the trend is accelerating, with growth ratios of 2.7 for the Atlantic region and 2.4 for the central Mediterranean.

Ground-based measurements over similar periods yielded trends of 9.3 ± 4.4 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.40 % year⁻¹) and 17.1 ± 3.3 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.70 % year⁻¹) in Azores, and 4.5 ± 3.7 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.20 % year⁻¹) and 14.2 ± 3.2 nmol mol⁻¹ year⁻¹ (0.58 % year⁻¹) for Lampedusa. Therefore, growth ratios of 1.8 for Azores and 3.1 for Lampedusa were obtained.

The results from these two five-year periods suggest a trend acceleration, with a ratio between their trends exceeding 2 in all three regions. The acceleration is most notable in the central Mediterranean, followed by the Southwestern Iberian Peninsula and North Atlantic regions. Indeed, in the central Mediterranean, the trend is tripling, and in the southwestern Iberian Peninsula, it is almost 2.5 times higher. Hence, a west-to-east gradient is observed. Perhaps, with increased influence from continental and anthropogenic emissions leads to a greater acceleration of the trend, a hypothesis to be explored in the future.

To identify the onset of the trend change, the annual growth rate was calculated from GOSAT observations (Section 2.4) in the three regions. Its temporal evolution is shown in *SI Appendix*, Fig. S4. Between 2019 and 2023, annual increases consistently exceeded 10 nmol mol⁻¹ year⁻¹, although the growth rate was steadily rising since 2017. The highlight of 2021 in the Southwestern Iberian Peninsula and the Atlantic

region, with 16 and 19 nmol mol⁻¹ year⁻¹ respectively, could be associated with the effects of emission reduction due to COVID-19; however, this phenomenon was not observed in the central Mediterranean region. Excluding 2021, 2023 exhibits the highest growth rate for the southwestern Iberian Peninsula and the Atlantic region. It was evident that the increment of CH₄ is accelerating in this extensive mid-latitude region of the Northern Hemisphere.

4. Discussion

To enhance our understanding of the spatial distribution and trend of CH₄ in the Atlantic-Mediterranean transition region, observations from the TROPOMI and GOSAT instruments were used. XCH₄ spatial distribution was analysed across the entire Iberian Peninsula for 2022 using TROPOMI observations. High mixing ratios were notable in the two main valleys and the southern sub-plateau, regions characterized by agricultural and livestock activities. Mention the scarcity of previous studies on CH₄ in these regions, except for a few specific cases in the Ebro Delta (Águeda et al., 2017).

In the marine region surrounding the Iberian Peninsula, XCH₄ levels were higher in the Mediterranean area than in the Atlantic, particularly notable in the western Mediterranean near the Strait of Gibraltar. The findings highlight that the Atlantic-Mediterranean transition region and the Guadalquivir Valley area are a hot-spot in the Iberian Peninsula with the highest XCH₄ levels observed in both continental and marine zones. Therefore, there is a corroborated interest in exploring CH₄ in detail in this Atlantic-Mediterranean transition region.

To understand the dynamics of CH₄ in this southwestern region, its seasonal distribution was analysed for the period 2018–2023. XCH₄ exhibits spatio-temporal variations, with higher values in the winter months in the continental area of the Guadalquivir Valley and lower values in the mountainous area. However, during the summer season, the highest XCH₄ mixing ratios were observed in the marine area on both sides of the Strait of Gibraltar.

The strength and influence of the high-pressure system, the Azores anticyclone, during the warm months would reduce the air exchange between the Atlantic and the Mediterranean, which could favour the accumulation of CH₄ on both sides of the strait. This CH₄ could result from the combination of emissions from the industrial areas of Algeciras (Spain) and Tangier (Morocco), emissions from ships, or even increased marine emissions associated with rising seawater temperatures (Ferrón et al., 2010), as well as CH₄ emitted and transported from the Western Mediterranean Basin. The distribution of XCH₄ observed in the Iberian Peninsula in 2022 revealed elevated levels of XCH₄ in the marine region off the Spanish Mediterranean coast. This finding could support the potential contribution of transported CH₄ from the western Mediterranean, associated, among other factors, with emissions from North Africa (Western et al., 2021). Were this hypothesis to be corroborated in the future, these regional processes could impact XCH₄ at a local scale.

Combining the seasonal distribution of XCH₄ with land cover data shown to be an effective strategy for understanding potential sources and linking them to their corresponding land use. In this context, a small local source, specifically an inland wetland, proved to be one of the major sources in the region, the high XCH₄ measurements by TROPOMI could be attributed to its emissions. The dynamics of this wetland make it the primary source in this area, even exceeding emissions from the nearby and larger metropolitan area of Malaga (40 km away). This result highlights how a local source, in this case, a wetland, could potentially have a regional impact. In contrast, the mountain range located north of the valley, characterized as a natural and semi-natural zone, exhibited the lowest mixing ratios.

Using the inland wetland as reference, the mountain range is located ~150 km to the northwest, while the maritime area of the Strait of Gibraltar is situated ~160 km to the southwest. Considering only the three defined continental zones, the average difference between the wetland and the mountainous area was 16.8 nmol mol⁻¹, and between

the inland wetland and the Strait of Gibraltar was $8.8 \text{ nmol mol}^{-1}$; whereas, between the inland wetland and the Guadalquivir Valley-Doñana it was $11.3 \text{ nmol mol}^{-1}$. These results highlight regional differences in CH_4 , which TROPOMI observations are capable of identifying. This is consistent with previous studies where TROPOMI has been used to investigate CH_4 from point sources (Sadavarte et al., 2021; Jacob et al., 2022). In our case, the highest XCH_4 measured in the two regions containing wetlands, Fuente de Piedra and Doñana.

A short-term trend study was carried out in four selected areas representative of different environments. The mountain range, with the lowest mixing ratio, exhibited the highest regional trend. These outcomes might be attributed to the fact that increasing temperatures cause vegetation in the mountain range to dry out, promoting CH_4 emission processes from decomposing organic matter. Conversely, the decline in precipitation over the past decades, coupled with higher temperatures, results in less flooding of the wetland and, consequently, reduces its emission potential. These hypotheses should be examined further in future studies specific to these areas.

The second highest trend was observed for the Strait of Gibraltar, a region notable for its mixing ratios in the summer. It is strongly affected locally, primarily driven by industrial emissions and maritime transport. An increase in maritime traffic through the strait could be contributing to this rise; one of the world's crucial routes, connecting regions such as Southeast Asia to central and Northern Europe through the Suez Canal with an exponential rise after the pandemic. Moreover, the medium to long-range CH_4 that could reach the Strait of Gibraltar from the Western Mediterranean Basin might also be contributing, suggesting a potential increase in CH_4 emissions over the Mediterranean Sea. Furthermore, the increase in industrial and port activity in Algeciras and Tangier should also be considered as hypotheses to explore in further studies. On the other hand, the highest XCH_4 mixing ratios were associated with the inland wetland of Fuente de Piedra, but its trend was the lowest among the four areas analysed.

Although the continental regional trends exhibit differences, they remain within the same range varying in magnitude between 10.9 y $6.4 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ year}^{-1}$. The most significant difference is observed for the mountain range, which is almost double, a ratio of 1.7, compared to the inland wetland.

It should be noted that the regional trends and their differences were obtained from a 5-year period, and their results should be taken with caution. Further analysis should be conducted in the future to understand how CH_4 evolves in these different environments.

To extend the trend analysis in this region and explore potential changes, GOSAT observations were employed, which offer a dataset covering the last 14 years, from 2009 to 2023. In this period, a regional long-term trend of $8.7 \pm 0.3 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ year}^{-1}$ was obtained. Comparable results were observed in regions at the same latitude in the Atlantic Ocean and central Mediterranean. By analyzing the trends in detail for the first and last five years of the series, an acceleration with a ratio of 2.3 was observed; these findings are in agreement with those recently found in other regions (Nisbet et al., 2019). A recent study concluded that the observed rise in atmospheric CH_4 during 2020 and 2021 is primarily linked to an increase in global emissions and a significant decrease in OH levels (Feng et al., 2023).

There could be an increase in biogenic emissions from wetlands, ruminants, and waste, as well as a rise in CH_4 emissions from the use of natural gas and oil, suggesting that both microbial and fossil fuel emissions have risen. Moreover, the oxidative capacity may be declining, thereby slowing CH_4 destruction. Both hypotheses, the increase in emissions and the decline in OH levels, could be correct and remain an ongoing area of research at present. Therefore, the causes of the acceleration in the CH_4 trend observed over the past five years remain unknown and are complex to explain, potentially involving multiple interconnected processes that feedback on each other. Our suggestion is that further studies should be necessary not only on a global scale but also regionally to enhance our understanding of CH_4

dynamics.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178006>.

CRediT authorship contribution statement

Jose A. Adame: Writing – review & editing, Writing – original draft, Software, Methodology, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Ruben Padilla:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Robert J. Parker:** Writing – review & editing, Supervision, Investigation, Data curation. **Pablo J. Hidalgo:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank the ESA (European Space Agency) for the development of TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument), Copernicus for granting free access to the CH_4 products. We express our gratitude to the Japanese Aerospace Exploration Agency, National Institute for Environmental Studies, and Ministry of Environment for sharing the GOSAT data, and to the University of Leicester for their contributions to the GOSAT retrievals product. The authors extend their thanks to the Global Monitoring Laboratory of NOAA for providing the CH_4 data from the Azores and Lampedusa stations used in this study. This work received support from the INDALO (Scientific Infrastructures for Global Change Monitoring and Adaptation in Andalusia) project under grant LIFEWATCH-2019-04-AMA-01 and ‘Sustainable Horizons’ (HORIZON-WIDERA-2021-ACCESS-05, Horizon Programme, European Commission). Ruben Padilla is supported by the INTA predoctoral contract programme. Robert J. Parker acknowledges funding from the UK National Centre for Earth Observation (Grant: NE/W004895/1), the Natural Environment Research Council (Grant: NE/X019071/1, ‘UK EO Climate Information Service’) and a UKRI Future Leaders Fellowship (Grant: MR/X033139/1).

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Adame, J.A., Martínez, M., Sorribas, M., Hidalgo, P.J., Harder, H., Diesch, J.-M., Drewnick, F., Song, W., Williams, J., Sinha, V., Hernández-Ceballos, M.A., Vilà-Guerau de Arellano, J., Sander, R., Hosaynali-Beygi, Z., Fischer, H., Lelieveld, J., De la Morena, B., 2014. Meteorology during the DOMINO campaign and its connection with trace gases and aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2325–2342.
- Àgueda, A., Grossi, C., Pastor, E., Rioja, E., Sánchez-García, L., Batet, Ö., Curcoll, R., Ealo, M., Nofuentes, M., Occhipinti, P., Rodó, X., Morguí, J.A., 2017. Temporal and spatial variability of ground level atmospheric methane concentrations in the Ebro River Delta. *Atmos. Poll. Res.* 8 (4), 741–753.
- Apituley, A., Pedernana, M., Sneep, M., Pepijn, J., Loyola, D., Hasekamp, O., Delgado, A.L., Borsdorff, T., 2022. Sentinel-5 Precursor/TROPOMI Level 2 Product User Manual Methane Document Number: SRON-S5P-LEV2-MA-001.
- Balasu, N., Jacob, D.J., Lorente, A., Maasakkers, J.D., Parker, R.J., Boesch, H., Chen, Z., Kelp, M.M., Nesser, H., Varon, D.J., 2023. A blended TROPOMI+GOSAT satellite data product for atmospheric methane using machine learning to correct retrieval biases. *Atmos. Meas. Tech.* 16, 3787–3807.
- Butz, A., Guerlet, S., Hasekamp, O., Schepers, D., Galli, A., Aben, I., Frankenberg, C., Hartmann, J.-M., Tran, H., Kuze, A., Keppel-Aleks, G., Toon, G., Wunch, D., Wennberg, P., Deutscher, N., Griffith, D., Macatangay, R., Messerschmidt, J., Notholt, J., Warneke, T., 2011. Toward accurate CO_2 and CH_4 observations from GOSAT. *Geophys. Res. Lett.* 38, L14812. <https://doi.org/10.1029/2011GL047888>.
- Cael, B.B., Goodwin, P.A., 2023. Global methane pledge versus carbon dioxide emission reduction. *Environ. Res. Lett. Environ. Res. Lett.* 18 (10), 104015.

- Cheng, C.-H., Redfern, S.A.T., 2022. Impact of interannual and multidecadal trends on methane-climate feedbacks and sensitivity. *Nat. Commun.* 13, 3592.
- CLC, 2018. Copernicus. <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover>. Accessed 05 June 2023.
- Feng, L., Palmer, P.I., Zhu, S., Parker, R.J., Liu, Y., 2022. Tropical methane emissions explain large fraction of recent changes in global atmospheric methane growth rate. *Nat. Commun.* 13, 1378.
- Feng, L., Palmer, P.I., Parker, R.J., Lunt, M.F., Bösch, H., 2023. Methane emissions are predominantly responsible for record-breaking atmospheric methane growth rates in 2020 and 2021. *Atmos. Chem. Phys.* 23 (8), 4863–4880.
- Fernández-Duque, B., Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2017. Temporal patterns of CO₂ and CH₄ in a rural area in northern Spain described by a harmonic equation over 2010–2016. *Sci. Total Environ.* 593–594, 1–9.
- Ferrón, S., Ortega, T., Forja, J.M., 2010. Temporal and spatial variability of methane in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *J. Sea Res.* 64, 213–223.
- Gialesakis, N., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Ramonet, M., Lopez, M., Kwok, C.Y., Narbaud, C., Daskalakis, N., Mermigkas, M., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2023. A twenty year record of greenhouse gases in the eastern Mediterranean atmosphere. *Sci. Total Environ.* 864, 161003.
- Hamazaki, T., 2017. Greenhouse gases observation from space: Overview of TANSO and GOSAT. In: Costeraste, J., Armandillo, E., Karafolas, N. (Eds.), *International Conference on Space Optics — ICSO 2008*, vol. 10566. SPIE, p. 1056621.
- Hasekamp, O., Lorente, A., Hu, H., Butz, A., aan de Brugh, J., Landgraf, J., 2021. Algorithm Theoretical Baseline Document for Sentinel-5 Precursor methane retrieval. available at: <https://sentinel.esa.int/documents/247904/2476257/Sentin5-SP-TROPOMI-ATBD-Methane-retrieval>.
- IPCC, 2021. The earth's energy budget, climate feedbacks, and climate sensitivity. in climate change 2021: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge, United Kingdom and New York, USA.
- Jacob, D.J., Varon, D.J., Cusworth, D.H., Dennison, P.E., Frankenberg, C., Gautam, R., Guanter, L., Kelley, J., McKeever, J., Ott, L.E., Poulter, B., Qu, Z., Thorpe, A.K., Worden, J.R., Duren, R.M., 2022. Quantifying methane emissions from the global scale down to point sources using satellite observations of atmospheric methane. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 9617–9646.
- Kuze, A., Suto, H., Nakajima, M., Hamazaki, T., 2009. Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the greenhouse gases observing satellite for greenhouse gases monitoring. *Appl. Optics* 48, 6716–6733.
- Lan, X., Mund, J.W., Crotwell, A.M., Crotwell, M.J., Moglia, E., Madronich, M., Neff, D., Thoning, K.W., 2023. Atmospheric Methane Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1983–2022. Version: 2023-08-28.
- Li, Y., Xie, H., Scarratt, M.G., Damm, E., Galbraith, P.S., Lambert, N., Geng, L., Wallace, D.W.R., 2022. Dissolved methane in the World's largest semi-enclosed estuarine system: the estuary and Gulf of St. Lawrence (Canada). *J. Geophys. Res. Oceans* 127, e2022JC018850.
- Lorente, A., Borsdorff, T., Butz, A., Hasekamp, O., aan de Brugh, J., Schneider, A., Wu, L., Hase, F., Kivi, R., Wunch, D., Pollard, D.F., Shiomi, K., Deutscher, N.M., Velasco, V. A., Roehl, C.M., Wennberg, P.O., Warneke, T., Landgraf, J., 2021. Methane retrieved from TROPOMI: improvement of the data product and validation of the first 2 years of measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 665–684. <https://doi.org/10.5194/amt-14-665-2021>.
- Maasakkers, J.D., Varon, D.J., Elfarsdottir, A., McKeever, J.D., Jervis, D., Mahapatra, G., Pandey, S., Lorente, A., Borsdorff, T., Foorthuis, L.R., Schuit, B.J., Tol, P., van Kempen, T.A., van Hees, R., Aben, I., 2022. Using satellites to uncover large methane emissions from landfills. *Sci. Adv.* 8 (31), eabn9683.
- Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Iversen, N., Høgh, N., De Wilde, H., Helder, W., Seifert, R., Christof, O., 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59 (1–2), 95–119.
- Nisbet, E.G., Manning, M.R., Dlugokencky, E.J., Fisher, R.E., Lowry, D., Michel, S.E., Myhre, C.L., Platt, S.M., Allen, G., Bousquet, P., Brownlow, R., Cain, M., France, J.L., Hermansen, O., Hossaini, R., Jones, A.E., Levin, I., Manning, A.C., Myhre, G., Pyle, J. A., Vaughn, B.H., Warwick, N.J., White, J.W.C., 2019. Very strong atmospheric methane growth in the 4 years 2014–2017: implications for the Paris agreement. *Glob. Biogeochem.* 33, 318–342.
- Padilla, R., Adame, J.A., Hidalgo, P.J., Bolívar, J.P., Yela, M., 2024. Short-term trend and temporal variations in atmospheric methane at an Atlantic coastal site in southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 333, 120665.
- Parker, R.J., Webb, A., Boesch, H., Somkuti, P., Barrio Guillo, R., Di Noia, A., Kalaitzi, N., Anand, J.S., Bergamaschi, P., Chevallier, F., Palmer, P.I., Feng, L., Deutscher, N.M., Feist, D.G., Griffith, D.W.T., Hase, F., Kivi, R., Morino, I., Notholt, J., Oh, Y.-S., Ohyama, H., Petri, C., Pollard, D.F., Roehl, C., Sha, M.K., Shiomi, K., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., Velasco, V.A., Warneke, T., Wennberg, P.O., Wunch, D., 2020. A decade of GOSAT proxy satellite CH₄ observations. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 3383–3412.
- Rosentreter, J.A., Borges, A.V., Deemer, B.R., Holgerson, M.A., Liu, S., Song, C., Melack, J., Raymond, P.A., Duarte, C.M., Allen, G.H., Olefeldt, D., Poulter, B., Battin, T.L., Eyre, B.D., 2021. Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nat. Geosci.* 14, 225–230. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00715-2>.
- Sadvarte, P., Pandey, S., Maasakkers, J.D., Lorente, A., Borsdorff, T., Denier van der Gon, H., Houweling, S., Aben, I., 2021. Methane emissions from superemitting coal mines in Australia quantified using TROPOMI satellite observations. *Environ. Sci. Technol.* 55 (24), 16573–16580.
- Sánchez-Rodríguez, J., Díaz, T.O., Padilla, A.S., Durán, M.M., Alonso, R.P., Fernández-Puga, M. del C., Pajares, J.F., 2024. Distribution, reactivity and vertical fluxes of methane in the Guadalquivir estuary (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 907, 167758.
- Saunio, M., Stavert, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Patra, P.K., Ciais, P., Arora, V.K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D.B., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P.M., Covey, K., Curry, C.L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M.I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K.M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., Laruelle, G.G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., McNorton, J., Miller, P.A., Melton, J.R., Morino, I., Müller, J., Murguía-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R.J., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W.J., Rosentreter, J.A., Segers, A., Simpson, I.J., Shi, H., Smith, S. J., Paul Steele, L., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F.N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T.S., van Weele, M., Van Der Werf, G.R., Weiss, R. F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Qing, Zhu, Qian, Zhuang, Q., 2020. The global methane budget 2000–2017. *Earth Syst. Sci. Data* 12, 1561–1623.
- Sen, P.K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *J. Amer. Statist. Assoc.* 63, 1379–1389.
- Voulgarakis, A., Naik, V., Lamarque, J.F., Shindell, D.T., Young, P.J., Prather, M.J., Wild, O., Field, R.D., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Daloren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G.A., Horowitz, L. W., Josse, B., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., Plummer, D.A., Righi, M., Rumbold, S. T., Stevenson, D.S., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G., 2013. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (5), 2563–2587.
- Wells, N.S., Chen, J.J., Maher, D.T., Huang, P., Erler, D.V., Hipsey, M., Eyre, B.D., 2020. Changing sediment and surface water processes increase CH₄ emissions from human-impacted estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 280, 130–147.
- Western, L.M., Ramsden, A.E., Ganesan, A.L., Boesch, H., Parker, R.J., Scarpelli, T.R., Tunnich, R.L., Rigby, M., 2021. Estimates of North African methane emissions from 2010 to 2017 using GOSAT observations. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8 (8), 626–632.
- Williams, J., Crowley, J., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Petäjä, T., Rinne, J., Bäck, J., Boy, M., Dal Maso, M., Hakala, J., Kajos, M., Keronen, P., Rantala, P., Aalto, J., Aaltonen, H., Paatero, J., Vesala, T., Hakola, H., Levula, J., Pohja, T., Herrmann, F., Auld, J., Mesarchaki, E., Song, W., Yassaa, N., Nölscher, A., Johnson, A.M., Custer, T., Sinha, V., Thieser, J., Pouvesle, N., Taraborrelli, D., Tang, M.J., Bozem, H., Hosaynali-Beygi, Z., Axinte, R., Oswald, R., Novelli, A., Kubistin, D., Hens, K., Javed, U., Trawny, K., Breitenberger, C., Hidalgo, P.J., Ebben, C.J., Geiger, F.M., Corrigan, A.L., Russell, L.M., Ouwersloot, H.G., Vilà-Guerau de Arellano, J., Ganzeveld, L., Vogel, A., Beck, M., Bayerle, A., Kampf, C.J., Bertelmann, M., Köllner, F., Hoffmann, T., Valverde, J., González, D., Riekkola, M.-L., Kulmala, M., Lelieveld, J., 2011. The summertime boreal forest field measurement intensive (HUMPPA-COPEC-2010): an overview of meteorological and chemical influences. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 10599–10618.
- WMO, 2022. WMO Greenhouse Gas Bulletin, No. 18, 26 October 2022. ISSN 2078–0796. https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=11352.