

# Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



Universidad  
de Huelva

## Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:

**José Antonio Adame Carretero**

Fecha de lectura: junio de 2005

Bajo la dirección de los doctores:

Juan Pedro Bolívar Raya  
Benito Arturo de la Morena Carretero

**Huelva, 2009**

ISBN: 978-84-92679-98-0

D.L.: H 171-2009



**Universidad de Huelva**

Facultad de Ciencias Experimentales  
*Departamento de Física Aplicada*



**Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial**

Departamento de Observación de la Tierra,

Teledetección y Atmósfera

Área de Investigación e

Instrumentación Atmosférica.

*Estación de Sondeos Atmosféricos*

*“El Arenosillo”*

**Tesis Doctoral**

# **Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva**

**José Antonio Adame Carnero**

**Directores:**

**Dr. Juan Pedro Bolívar Raya**

**Dr. Benito Arturo de la Morena Carretero**

Prohibida la reproducción parcial o total de esta obra,  
ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión  
en cualquier forma o por cualquier medio, sea éste electrónico,  
mecánico, por fotocopia, por grabación u otros métodos,  
sin el permiso previo y por escrito del autor.

Impreso en Huelva. Año 2005.

Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva.  
ISBN: 84-689-3286-8.  
Depósito legal: H-185-2005.

# **Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva**

Memoria presentada por  
**José Antonio Adame Carnero**

Para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Físicas**

En el Departamento de Física Aplicada de la  
Universidad de Huelva

Huelva, junio de 2005

A mi hija Ana

## **Agradecimientos**

*El apartado de agradecimientos resulta siempre una labor compleja, puesto que es difícil resumir en unas líneas la contribución de otras personas al desarrollo de una Tesis.*

*Las dos personas a las que quiero dedicar estas primeras líneas son Benito y Juan Pedro, mis dos directores. A lo largo de estos años, he mantenido con ellos una relación que se inició con un carácter meramente profesional y con el paso del tiempo se ha convertido en mucho más. Nos hemos conocido no sólo en un plano puramente científico, sino que con el trato diario, en el personal y humano, llegando a tener una relación que me atrevería a calificar como de amistad. De tal forma, que cuando pienso en Juan Pedro y Benito no siento que sean mis directores de Tesis, sino mis amigos.*

*A nivel científico me han ofrecido todos sus conocimientos y experiencia, los cuales yo he aprovechado y de donde he aprendido. Sabiendo ellos como soy, podría escribir páginas y páginas agradeciéndoles todo lo que me han ayudado, pero creo que a veces un par de palabras pueden decir más que muchas páginas: “Sinceramente Gracias”*

*Quiero agradecer a M<sup>a</sup>. Jesús Gutiérrez de la Cámara y Manuel Gil Ojeda, jefes respectivamente del Departamento de Observación de la Tierra, Teledetección y Atmósfera y del Área de Instrumentación e Investigación Atmosférica del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, así como al Grupo de Física de Radiaciones y Medio Ambiente de la Universidad de Huelva, la oportunidad que me han dado de realizar esta Tesis, ya que sin su respaldo esta investigación nunca se hubiera podido realizar.*

*Para el desarrollo de esta Tesis ha sido necesario utilizar distintos parámetros atmosféricos, los cuales han sido proporcionados muy amablemente por diversos organismos e instituciones.*

*Durante los primeros meses la Delegación Provincial en Huelva de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, nos suministraron distintos datos. Posteriormente y hasta la actualidad, la citada Consejería puso a nuestra disposición su base de datos, desde su sede de Sevilla. Agradeciendo la ayuda y colaboración prestada especialmente por Andrés Leal, Juan Contreras y Antonio Lozano de la Dirección General de Protección Ambiental.*

*El Instituto Nacional de Meteorología, tanto desde su Centro Territorial en Andalucía Occidental con sede en Sevilla como desde su Observatorio Local en Huelva, nos ha proporcionado información de datos climatológicos y valores medios del período de estudio.*

*Agradezco también los datos que nos suministraron de la Red de Información Agroclimática de Andalucía, gestionada por la IFAPA, la cual inicialmente pertenecía a la Consejería de Agricultura y Pesca, y en la actualidad a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa. Especialmente a nuestra persona de contacto, Pedro Gavilán, con quien siempre hemos tenido un trato cordial y nos ha enviado de forma rápida los datos que le hemos solicitado.*

*A las empresas SIR y AFC por el apoyo técnico recibido y especialmente a Egmasa por el incondicional y afectivo trato recibido del grupo técnico, entre la que destaco a modo de agradecimiento colectivo a Dulce Troyano.*

*Los analizadores de ozono se instalaron en tres puntos de la provincia de Huelva. En el colegio Virgen del Pilar de la ciudad de Huelva se instaló uno de los analizadores, gracias a las gestiones realizadas por Francisco García de la Concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Huelva. A la dirección del colegio y a José Antonio Nacimiento, quien siempre estuvo dispuesto a echar una mano y se encargó de observar el correcto funcionamiento del analizador.*

*Al ayuntamiento de Cartaya tenemos que agradecerle que nos dejaran instalar uno de nuestros analizadores en la Finca Experimental Los Reventones, donde en la actualidad permanece, y al personal de la misma, quien siempre ha colaborado y ayudado cuando se le ha requerido.*

*Al ayuntamiento de Valverde del Camino, y especialmente a Daniel Bermejo, por dejarnos instalar uno de los analizadores de ozono en su depuradora de aguas, donde en la actualidad tenemos no sólo un analizador de ozono sino también otro de óxidos de nitrógeno. En especial a Alberto, por su amabilidad y predisposición a ayudarnos, así como a todos los operarios de la depuradora, con quienes en distintas ocasiones he coincidido y siempre se han mostrado muy amables e interesados por las medidas que allí realizábamos.*

*Al Centro de Experimentación de El Arenosillo, donde se ubica la Estación de Sondeos Atmosféricos, en la cual he desarrollado parte de mi Tesis, por el apoyo de todo el personal que allí trabaja y en especial al Laboratorio de Energías Alternativas por cedernos algunos de sus datos.*

*A lo largo de estos años he tenido la oportunidad de conocer distintas personas que trabajan en este apasionante mundo de la atmósfera, y de todas ellas he aprendido algo.*

*A Manuel Castro, por cedernos los analizadores de ozono, sin los que esta Tesis no hubiera sido posible, y por todas las respuestas e ideas que me ha dado, con quien espero seguir colaborando y trabajando en el futuro de forma más estrecha.*

*A Jesús de la Rosa, del Departamento de Geología, por estar siempre dispuesto a aclararme cualquier duda, a dejarme informes, presentaciones, artículos o cuanto material le he pedido.*

*A Federico Vaca, con quien compartí despacho en la Rábida, durante los primeros años de Tesis, gracias por estar siempre dispuesto a ayudarme en lo que sea.*

*A Encarna Serrano y Elvira Zurita, con quienes realicé aquel curso de doctorado en la Universidad Complutense de Madrid, donde aprendí de estadística y con quienes me gustaría trabajar en el futuro.*

*A los compañeros del Observatorio del Ebro les quiero agradecer la magnífica acogida que siempre me han dado, y el interés que han mostrado siempre en mi trabajo, así como su predisposición a trabajar juntos. Debo citar a su director Miquel Torta, quien me ha ofrecido la posibilidad de colaborar de forma estrecha una vez acabada esta Tesis. A Germán Solé y Josep Batlló por la posibilidad que me dieron de trabajar con las medidas de ozono de Landerer y su interés en seguir trabajando e investigando. A Juan José Curto, el padre Alberca y a María Genescà, quien siempre ha estado dispuesta a buscarme material en esa maravillosa biblioteca que tienen.*

*A Victoria Cachorro, Angel de Frutos, Carlos Toledano, Alberto Berjón y Ricardo Vergaz del Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid, con quienes he tenido la posibilidad de colaborar y en el futuro espero trabajar con ellos con el fin de relacionar el ozono con los aerosoles.*

*A Millán Millán, por darme la oportunidad de conocer el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo y a Enrique Mantilla, con quien compartí aquellas campañas de medidas aquí en Huelva, de quien tengo que decir que me ha enseñado mucho sobre el ozono y sobre la dinámica atmosférica de la región valenciana.*

*A Concha Dueñas y Sergio Cañete por aquellos días que pasé en Málaga, aprendiendo el mantenimiento del analizador de ozono.*

*A Manuel Pujadas del Ciemat, por sus comentarios sobre la instrumentación y a su compañero Javier Plazas, por su amabilidad mostrada al enviarme el trabajo que realizó sobre ozono en Madrid.*

*Gracias a mis compañeros de la ESAt, aquellos con los que comencé y ya no están, porque encontraron su camino en Italia o en la universidad, Gloria, Diego y Tomás. A los que siempre han estado, José Manuel, con quien compartí tantos años de despacho, Pilar y Federico. Y a los que han llegado en los últimos años, Mar, Nicolás, Carlos, Alonso, Manuel Boa y Paulina, así como a todos aquellos alumnos en prácticas que han ido pasando por la ESAt y han hecho que ésta vaya creciendo.*

*Gracias a mis compañeros del Departamento de Física Aplicada, a los que comenzaron siendo becarios y hoy algunos de ellos son profesores, Pepe Más, Juan Pedro Pérez, Esther y Ángel, o a los becarios más recientes, Paqui, Fernando, Curro y Carolina. A todos los profesores del Departamento de los que he aprendido, Antonio Gómez, Felipe Jiménez, Juan Luis Aguado, Enrique Gutiérrez, etc.*

*A mis padres Cayetano y Carmen porque sin ellos hoy no estaría terminando esta Tesis, siempre me han apoyado de manera incondicional y siempre han estado y están ahí. A mi hermana Carmen con quien he compartido tantas cosas. A Laura porque desde que la conocí me ha hecho volver a ver las cosas desde la perspectiva de un niño.*

*A Cinta, quien junto a mis dos directores, ha sido la persona que ha seguido más de cerca todo el desarrollo de esta Tesis. Por escucharme de forma tan paciente cuando te hablaba de las cosas de la Tesis, por darme tu visión tan particular, cuando te comentaba los resultados que iba obteniendo, con la brisa hemos tenido charlas inolvidables, por tus lecturas de esta memoria, por tus correcciones y por otras tantas cosas.*

*Muy especialmente a quien nació a la mitad de esta Tesis y que desde entonces no ha dejado de hacernos felices, mi hija Ana.*

*Al resto de mis familiares, en especial a mi prima Rosa, a mis amigos José Antonio y Cristóbal, así como a todos aquellos que no he citado que sepan que están ahí aunque la memoria me haya jugado una mala pasada.*

*Ha sido un largo camino, pero no por ello duro, porque he tenido la gran suerte de disfrutar haciendo esto que se llama Tesis Doctoral. He ido cogiendo piezas de este gran puzle que es la atmósfera y a veces llego a crearme que he llegado a unir alguna de ellas, pero son todavía muchas las que tengo encima de la mesa y lo más divertido es que ahora tengo muchas más de las que tenía hace unos años. Espero continuar en el futuro intentando unir las y mientras lo hago, seguir divirtiéndome como hasta ahora en este mundo de la Atmósfera.*

*Gracias a todos.*

*José Antonio Adame Carnero*

## Resumen

Los niveles de ozono han aumentado en la baja troposfera debido al desarrollo de actividades antropogénicas. El ozono no se emite a la atmósfera sino que se forma en ella a partir de unas sustancias conocidas como precursores. En aquellas zonas en las que se tienen precursores ( $\text{NO}_x + \text{COV}$ ) y unas condiciones meteorológicas determinadas (altas temperaturas, altos índices de radiación solar, régimen de brisas, velocidad del viento escasa, capa de mezcla bien definida, etc.) se favorecen las reacciones fotoquímicas que tienen como consecuencia la formación de ozono.

La provincia de Huelva presenta estas características, y por esta razón se decidió iniciar un estudio en el año 2000, que tenía como objetivo conocer los niveles y el comportamiento que presentaba el ozono superficial en esta zona. Se diseñó y puso operativa una red de medición de ozono, contando con cuatro estaciones de medida, tres situadas estratégicamente en la zona de la costa y otra en un punto interior.

Para poder realizar una correcta interpretación de las concentraciones de ozono era necesario conocer la dinámica atmosférica de la región. Se estudió las principales características climatológicas y meteorológicas de la región y se estudió con detalle su régimen de viento. Obteniéndose que en los meses de otoño e invierno predominaban los vientos sinópticos con componente norte y en la primavera y verano son los desarrollos mesoescales, régimen de brisas, los que dominaban los movimientos atmosféricos. Se han identificado tres patrones de brisa en función de las condiciones sinópticas, definiéndose la brisa de tipo 1 como aquella que se pudiera considerar como una brisa típica, la de tipo 2 como una brisa que se desarrolla con forzamiento sinóptico con componente norte y la brisa 3 con acople de viento sinóptico procedente del sur.

Se estudio además, los niveles que mostraban en la zona otras sustancias influyentes en las concentraciones de ozono, como el contenido total de ozono, el material particulado o los óxidos de nitrógeno.

Se ha realizado un estudio de las características que presenta el ozono superficial en cuanto a su variabilidad estacional y diaria. Los valores medios mensuales más altos se obtienen en los meses de julio y agosto, mientras que los mínimos se miden en los meses de diciembre y enero. La variación diaria de la concentración de ozono presenta una gran variabilidad dependiendo de la época del año y de la estación de medida. Las concentraciones máximas se obtienen entre las 14 y las 16 horas, con valores que en verano alcanzan  $100\text{-}120 \mu\text{g m}^{-3}$ . Los mínimos diarios tienen lugar entre las 6 y las 8 horas con concentraciones de entre  $30 \mu\text{g m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Se ha analizado la relación existente entre los niveles de ozono y varias variables meteorológicas (velocidad del viento, temperatura y humedad relativa), y de igual manera con otros parámetros atmosféricos (contenido total de ozono, material particulado y óxidos de nitrógeno). Se ha obtenido que en invierno un aumento de la velocidad del viento está relacionado con un aumento de la concentración de ozono, sin embargo en verano las concentraciones más altas de ozono se obtienen con velocidades bajas.

De la relación con la temperatura se ha obtenido que esta variable parece afectar al ozono con mayor intensidad en verano, asociándose un aumento de la temperatura con un aumento de la concentración de ozono. Se ha obtenido una correlación negativa entre la concentración de ozono y la humedad relativa.

Del análisis entre la concentración de ozono y el contenido total de ozono se deduce que la correlación entre ambos parámetros es baja en cualquier época del año. De los valores de NO<sub>x</sub> y de ozono se ha podido estimar un nivel de ozono de fondo de 64  $\mu\text{g m}^{-3}$  en invierno y de 81  $\mu\text{g m}^{-3}$  en verano, así mismo se ha podido evidenciar de la evolución diaria que presentan estos gases que los mínimos de NO y de NO<sub>2</sub> coinciden con los máximos de ozono y viceversa.

Cuando las concentraciones de ozono superan unos determinados umbrales definidos por la legislación, se considera a este como un peligroso contaminante. Se ha contabilizado el número de superaciones de los distintos umbrales definidos por la legislación, tanto para la protección de la salud humana como para la protección de la vegetación, obteniéndose que estos umbrales se superan con mayor frecuencia en los meses de primavera y verano, y en mayor número en las estaciones rurales que en las urbanas.

Se ha estudiado el comportamiento del ozono superficial bajo distintas condiciones atmosféricas. Bajo situaciones advectivas las concentraciones de ozono muestran ciclos diarios suaves con máximos que oscilan entre los 80  $\mu\text{g m}^{-3}$  y los 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Mientras que bajo condiciones de brisa costera las concentraciones dependerán del tipo de brisa que se desarrolle. Así con brisa de tipo 2 los ciclos diarios son suaves y los máximos no superan los 120  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que con brisa de tipo 1 o 3 las concentraciones de ozono alcanzan los niveles máximos, considerados como episodios, los cuales pueden superar los 180 o 200  $\mu\text{g m}^{-3}$  como valor horario.

Las situaciones episódicas de ozono se producen mayoritariamente en los meses de julio y agosto. Este tipo de eventos tienen lugar bajo procesos locales 1 ó 3, con una atmósfera no muy estable, elevadas temperaturas y baja humedad. La concentración de ozono aumenta porque la masa de aire recircula por la zona, trasladándose desde el sudoeste al nordeste durante el día por la brisa marina y en la misma dirección pero en sentido opuesto por la noche.

## Abstract

The development of anthropogenic activities have increased ozone levels in the low troposphere. Ozone is not emitted into the atmosphere, is produced from photochemical reactions involving oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) and volatile organic compounds (VOCs), and under determined meteorological conditions (high temperatures, high solar radiation, sea-land breeze, low wind speed, mixed layer well defined, etc.).

The province of Huelva presents these characteristics, and therefore it was decided to start a study in year 2000, to determine the levels and behaviour surface ozone. The network to measure ozone concentrations consists of four stations, three strategically located in the coast and the fourth 50 km far away from the sea.

In order to make a correct interpretation ozone concentrations, it was necessary to know atmospheric dynamic. For this reason, we have analysed the main meteorological parameters and specially the wind regime. We have observed that in autumn and winter months predominate synoptic winds, characterised by north component and in spring and summer atmospheric flows come governed by local processes. From the winds regime and after applying a criteria to extract breeze days of wind data, we have been able to study breeze regime. Sea-land breeze in Huelva does not present always the same behaviour and it depends on synoptic conditions, therefore we have been able to identify three breeze patterns. The breeze type 1 can be considered such a typical breeze in Huelva. The breeze type 2 is developed with a synoptic wind with North component and breeze 3 with a synoptic wind coming from the south.

We have analysed the levels in the zone of other related species with surface ozone, such as the total column ozone, particulate matter or nitrogen compounds.

We have made a study to know seasonal and daily variability surface ozone in this region. The maximum monthly average values have been obtained in July and August, and the minimum in December and January. Daily variation ozone concentration shows a great variability depending on the time year and the site characteristics. Daily maximum concentrations have been registered between 14 and 16 hours, with values that in summer reach 100-120  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Daily minimum takes place between the 6 and 8 hours with concentrations between 30  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

The relation between ozone concentrations and several meteorological variables such as temperature, wind speed and relative humidity, and other atmospheric parameters has been analysed. The study to relate the wind speed and ozone allowed us to know that in winter an increase of wind speed is related to an increase ozone concentration, however in summer the highest ozone concentrations are obtained with low speeds. From the relation with the temperature we have deduced that an increase of temperature is related with an increase ozone concentration. The results obtained indicate that the temperature affects ozone, with greater intensity in summer. The study to relate ozone concentration and the relative humidity shows that both parameters presents a negative correlation.

The results obtained to know the relation between ozone concentration and total column ozone allowed us to deduce that correlation between both is low at any time of the year. We have used  $\text{NO}_x$  concentrations and ozone to estimate background ozone in this regions with results of  $64 \mu\text{g m}^{-3}$  in winter and  $81 \mu\text{g m}^{-3}$  in summer. Daily evolution  $\text{NO}_x$  shows an opposite behaviour to diurnal ozone cycle.

When ozone concentrations exceed the thresholds defined by Real Decreto, 2004 for ozone in ambient air, surface ozone has a strong influence both on ecosystems and human health, and in this case we have a situation of air pollution by ozone. We have also evaluated the number of the exceedances of the different thresholds such as health protection and vegetation protection. We have concluded that the exceedances are more frequent in spring and summer, and in greater number in the rural stations that in the urban ones.

On the other hand, we have studied the behaviour surface ozone under different atmospheric conditions, thus under advection situations the ozone concentrations show small cycles with maximums between  $80 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ . Whereas under breeze conditions ozone concentrations depend on breeze type that is developed. Thus with breeze 2 daily variation ozone concentrations is small, with maximum values of  $120 \mu\text{g m}^{-3}$ . However with breeze 1 or 3 ozone concentrations reach the maximum levels. Under these breezes take place the episodes of air pollution by ozone, with maximum concentrations of  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  or  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Finally, ozone episodes occur mainly in July and August. These events take place under local processes 1 or 3, with not very stable atmosphere, high temperatures and low humidity. Ozone concentration increases because the air mass recirculates by the region, during the day sea breeze transports air mass with ozone from southwest in direction from sea towards land, whereas during the night land breeze transports this air mass in the same direction but in opposite sense. Ozone is increased day by day in this air mass, and after two or three days ozone concentrations reached are very high.

# Indice

---

<b>Capítulo I. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo II. Consideraciones generales sobre el ozono superficial</b>	<b>7</b>
2.1. Introducción.....	7
2.2. Recorrido histórico del ozono superficial.....	7
2.3. Métodos de medida.....	9
2.4. Dinámica del ozono troposférico. Precursores. ....	13
2.4.1. Oxidos de nitrógeno.....	14
2.4.2. Compuestos orgánicos volátiles.....	15
2.4.3. El radical hidroxilo.....	16
2.4.4. Mecanismos de formación y destrucción.....	16
2.5. Origen del ozono en la troposfera.....	19
2.6. Factores influyentes en el ozono superficial.....	20
2.7. Concentraciones de ozono superficial.....	22
2.7.1. Concentraciones de ozono en estaciones remotas.....	22
2.7.2. Concentraciones de ozono en zonas urbanas.....	25
2.7.3. Concentraciones de ozono en zonas rurales.....	26
2.7.4. Altas concentraciones de ozono. Episodios.....	27
2.8. Efectos causados por el ozono.....	28
2.9. Normativa referente a la contaminación por ozono.....	31
2.10. Antecedentes de la investigación sobre ozono en España.....	32
<b>Capítulo III. Instrumentación, estaciones de medida y bases de datos</b>	<b>35</b>
3.1. Introducción.....	35
3.2. Instrumentación.....	35
3.2.1. Analizadores de ozono.....	35
3.2.2. Principio de medida.....	36
3.2.3. Descripción física del instrumento.....	37
3.2.4. Método de medida de la concentración de ozono.....	40
3.2.5. Calibraciones.....	42
3.2.5.1. Sistema de calibración y procedimiento.....	42
3.2.5.2. Resultados de las calibraciones realizadas.....	44
3.2.6. Mantenimiento de los analizadores de ozono.....	48
3.2.7. Sistema de adquisición de datos.....	50
3.3. Diseño de la red de medición y descripción de las estaciones de medida.....	52
3.3.1. Estación de medida de El Arenosillo.....	53
3.3.2. Estación de medida de Cartaya.....	54
3.3.3. Estación de medida de la ciudad de Huelva.....	55
3.3.4. Estación de medida de Valverde.....	56
3.4. Series de datos y tratamiento de los mismos.....	57
3.4.1. Bases de datos.....	57
3.4.2. Proceso de depuración de datos.....	59

3.4.3	Valores estadísticos. Criterios de calidad.....	60
3.4.4	Tratamiento de los datos.....	61

## **Capítulo IV. Variables meteorológicas y otros parámetros atmosféricos que influyen en las concentraciones de ozono superficial** **63**

4.1	Introducción.....	63
4.2	Climatología y masas de aire.....	63
4.2.1	Características climatológicas.....	63
4.2.2	Tipos de masas de aire.....	64
4.3	Análisis de variables meteorológicas.....	66
4.3.1	La temperatura.....	66
4.3.2	Humedad relativa.....	68
4.3.3	Pluviometría.....	69
4.3.4	Presión.....	70
4.4	Radiación solar.....	72
4.5	Análisis del viento.....	73
4.5.1	Selección de la serie de datos, período de estudio y tipo de datos.....	74
4.5.2	Metodología de trabajo con los datos de viento.....	75
4.5.3	Rosas de direcciones y tablas de frecuencias de velocidades.....	76
4.6	La brisa costera. Características en la zona de Huelva.....	86
4.6.1	Introducción.....	86
4.6.2	La brisa en el Golfo de Cádiz y en el Valle del Guadalquivir.....	90
4.6.3	Criterios para establecer los días de brisa.....	91
4.6.4	Estadística del fenómeno de brisa. Tipos de brisa.....	93
4.6.5	Comportamiento de la brisa.....	98
4.7	Compuestos Atmosféricos de interés.....	117
4.7.1	Contenido total de ozono.....	117
4.7.2	Material particulado.....	119
4.7.3	Precursores de ozono.....	122
4.7.3.1	Inventarios de emisión.....	123
4.7.3.2	Oxidos de nitrógeno.....	124

## **Capítulo V. Caracterización del ozono superficial** **129**

5.1	Introducción.....	129
5.2	Concentraciones de ozono superficial. Diagrama de cajas.....	130
5.3	Relación de las concentraciones de ozono entre las diferentes estaciones de medida.....	134
5.4	Variación estacional del ozono superficial. ....	137
5.5	Variación diaria del ozono superficial l. ....	141
5.6	Análisis de los máximos de ozono. ....	155
5.6.1	Concentraciones máximas de ozono. ....	155
5.6.2	Hora de ocurrencia de los máximos. ....	158
5.7	Análisis de los mínimos de ozono. ....	159
5.7.1	Concentraciones mínimas de ozono. ....	159
5.7.2	Hora de ocurrencia de los mínimos. ....	162
5.8	Relación de diferentes componentes atmosféricos con las concentraciones de ozono superficial. ....	163
5.8.1	Contenido total de ozono y ozono superficial. ....	163
5.8.2	Ozono superficial y óxidos de nitrógeno. ....	167
5.8.3	Ozono superficial y material particulado. ....	172

5.8.4 Ozono superficial y variables meteorológicas. ....	174
5.8.4.1. Ozono superficial y velocidad del viento. ....	174
5.8.4.2. Ozono superficial y temperatura. ....	176
5.8.4.3. Ozono superficial y humedad relativa. ....	179
5.9. Superaciones de los umbrales establecidos por la legislación. ....	181
5.9.1 Umbrales de la salud. ....	181
Umbral de información y alerta a la población. ....	181
Umbral de protección a la salud. ....	182
5.9.2 Umbrales de la vegetación. ....	184
Umbral de protección a la vegetación. ....	184
Superaciones con el parámetro AOT40. ....	185
5.10 Análisis de persistencias. ....	186
5.10.1. Persistencia del umbral de protección a la salud. ....	187
5.10.2. Persistencia del umbral de protección a la vegetación. ....	188

## **Capítulo VI. Comportamiento del ozono superficial** **191**

6.1. Introducción. ....	191
6.2. Herramientas utilizadas para la interpretación del comportamiento del ozono superficial. ....	191
6.3. Comportamiento del ozono bajo situaciones advectivas. ....	193
6.3.1. Evolución del ozono bajo escenarios meteorológicos caracterizados por flujos con componente norte ....	193
Situaciones del noroeste. ....	193
Situaciones del noreste. ....	196
6.3.2. Escenarios meteorológicos caracterizados por flujos del tercer cuadrante. ....	199
Situaciones Atlánticas. ....	200
Intrusiones saharianas. ....	203
6.4. Análisis de máximos nocturnos. ....	208
6.4.1. Máximos nocturnos absolutos. ....	209
6.4.2. Máximos nocturnos relativos. ....	211
6.5. Comportamiento del ozono en condiciones de brisa costera. ....	213
6.5.1. Ozono bajo situaciones de brisa de tipo 1 y 3. ....	213
6.5.2. Ozono bajo situaciones de brisa de tipo 2. ....	214
6.6. Situaciones con elevadas concentraciones de ozono. Análisis de episodios. ....	217
6.6.1. Definición de episodio. ....	217
6.6.2. Estadística sobre las situaciones episódicas. ....	218
6.6.3. Etapas de un episodio y escenarios meteorológicos en dichas etapas. ....	220
6.6.4. Análisis de situaciones episódicas. Eventos. ....	223

## **Capítulo VII. Conclusiones y futuras líneas de investigación** **241**

### **Bibliografía** **247**

### **Anexos**

I. Propiedades del ozono y unidades de medida. ....	259
II. Cálculo de la Humedad específica y estimación de la estabilidad Atmosférica. ....	263
III. Episodios de ozono. Listado de eventos y descripción de los mismos. ....	271

*Capítulo I*

---

## **Introducción**

En la atmósfera se encuentran una serie de gases, algunos en concentraciones elevadas, como son los casos del oxígeno y el nitrógeno, pero otros están en concentraciones más pequeñas, este es el caso del ozono. Aunque su proporción respecto a otros gases es menor, no por ello es menos importante, ya que debido a sus propiedades físico-químicas juega un papel esencial en la atmósfera, siendo su existencia fundamental para la vida en el planeta, para la química atmosférica o para evitar la llegada a la superficie de radiaciones perjudiciales.

Este gas se puede encontrar en las dos primeras capas de la atmósfera, la troposfera y la estratosfera, si bien es en la región estratosférica donde alcanza sus mayores concentraciones, lugar donde se produce la absorción de la radiación ultravioleta por parte de esta molécula, evitando que dicha radiación alcance la superficie.

Debido fundamentalmente a las diferencias energéticas entre ambas capas, los procesos de formación y destrucción de ozono son distintos, en una región y otra. Mientras que en la zona estratosférica tiene esta faceta beneficiosa, en las capas bajas de la atmósfera no es así. La razón de que el ozono se considere una sustancia perjudicial en la troposfera se debe a su carácter oxidante, produciendo efectos negativos en la salud humana, la vegetación o los materiales. Ahora bien, estos efectos nocivos tienen lugar a partir de unos determinados niveles, en los que se puede considerar al ozono como una sustancia contaminante.

El ozono no es emitido directamente a la atmósfera, sino que se forma en la baja troposfera a partir de unas sustancias primarias, conocidas como precursores, siendo por tanto el ozono una sustancia secundaria. Para que se forme ozono se deben tener tres elementos: precursores, radiación solar que active las reacciones necesarias para que se forme y unas condiciones meteorológicas favorables.

Los precursores del ozono pueden tener un origen natural o antropogénico. Si las fuentes son biogénicas se tendrá ozono natural o también conocido como ozono de fondo. Cuando las emisiones de precursores no sólo se deben a fuentes naturales, las concentraciones de ozono se incrementan, pudiendo llegar a alcanzarse niveles perjudiciales. En este caso se tiene un tipo de contaminación conocida como fotoquímica, en la que es necesaria la intervención de la radiación solar. Dentro de la contaminación fotoquímica se engloba a un numeroso grupo de sustancias, sin embargo, cuando se habla de contaminación fotoquímica siempre se asocia al ozono, puesto que ésta es la sustancia mayoritaria en este tipo de contaminación.

En grandes zonas urbanas, en lugares con polígonos industriales, en regiones con altos índices de radiación solar y elevadas temperaturas, en zonas costeras con regímenes de viento de tipo recirculatorios, son los lugares que pueden registrar concentraciones de ozono superficial elevadas, siendo en muchos de éstos donde más se ha avanzado en el estudio del ozono por los problemas que genera. Así, por ejemplo, en el sudoeste asiático son numerosos los problemas que se tienen con el ozono, en la costa oeste de los Estados Unidos, mayoritariamente en la zona de los Angeles; en Europa, en la zona Mediterránea, donde los niveles de radiación solar son altos, por citar algunos.

Pero no sólo en estos lugares se investigan los niveles de ozono, sino en otros muchos tan dispares como Bulgaria (Donev et al., 2002), Argentina (Schlink et al., 1999), Zimbabwe (Jonnalagadda et al., 2001), el Amazonas (Kirchoff et al., 1988) o la zona árabe (Lal, 2001), por poner algunos ejemplos, contribuyendo cada uno de ellos a un mayor conocimiento del ozono superficial a escala planetaria.

### **Antecedentes de la investigación**

En el sudoeste de la Península Ibérica, a pesar de presentar niveles de radiación solar elevados, un gran número de horas de Sol al año, núcleos urbanos y complejos industriales de importancia, condiciones todas ellas favorables para la formación de ozono, es una región en la que escasamente se ha investigado sobre el ozono superficial.

Con todos estos indicios y algunos datos preliminares, se puede intuir que en esta zona las concentraciones de ozono pueden ser considerables, debido a la formación fotoquímica del mismo. Por ello, a finales del año 1999 el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) a través de la Estación de Sondeos Atmosféricos (ESAt) de El Arenosillo, decide comenzar un estudio sobre los niveles y comportamiento de este gas en la zona de Huelva, contando con el apoyo del Grupo de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA) de la Universidad de Huelva (UHU) y el Departamento de Física de la Tierra y Meteorología de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Anteriormente a esta fecha, concretamente desde el año 1997, en la ESAt de El Arenosillo se medía ozono en superficie, con un analizador de ozono cedido por la UCM. Pero no será hasta principios del año 2000 cuando se comienza a estudiar. En estas fechas se diseñó una red de monitorización de ozono superficial en la provincia de Huelva, contando para ello con cuatro analizadores de ozono, uno de ellos perteneciente al INTA y los otros tres de la UCM. En este momento se inició el diseño de la Tesis Doctoral que ahora se expone.

Se quiere indicar que esta línea de investigación se realizó partiendo prácticamente de cero, puesto que se desconocía desde el funcionamiento de los analizadores, al tratamiento de los datos o como se comporta el ozono a nivel superficial. Hubo por tanto, que iniciar esta investigación estudiando sobre la instrumentación utilizada, ponerla operativa y realizar un correcto mantenimiento que garantizara la fiabilidad de las medidas.

Debido al volumen de información que generaban estos analizadores (cuatro datos cada diez minutos, lo que equivale a 214.272 datos al año) hubo que diseñar unas herramientas informáticas, con hojas de cálculo, para la depuración, procesado y análisis de toda esta información.

Pero una correcta interpretación de las medidas de ozono superficial no se podía realizar únicamente con la información de los analizadores, sino que era necesario conocer el medio atmosférico donde se encontraba. Es decir, qué características presentaba la atmósfera, o lo que es lo mismo, determinar bajo qué situaciones meteorológicas se producían las distintas concentraciones de ozono.

Por ello, al mismo tiempo que se inició el estudio del ozono, también fue necesario realizar un estudio del régimen de vientos de la zona, ya que se carecía de éste, así como conocer a “grosso” modo los valores que tenían las variables meteorológicas más influyentes: temperatura, humedad relativa o presión (Adame, 2003).

De esta forma el campo de investigación se fue ampliando, teniendo dos pilares fundamentales: el conocimiento del propio ozono y el estudio de las variables meteorológicas influyentes en las concentraciones de ozono.

La información de estas variables meteorológicas se obtuvo de tres redes de medición, pertenecientes a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, al Instituto Nacional de Meteorología y a la Red de Información Agroclimática de Andalucía, inicialmente perteneciente a la Consejería de Agricultura y Pesca, y en la actualidad englobada en la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, también de la Junta de Andalucía.

Además de las variables meteorológicas, también se han utilizado otras fuentes de información, como los mapas de presión en superficie, mapas con el campo de vientos, retrotrayectorias de las masas de aire o imágenes de satélite.

### **Objetivo de la Tesis**

Teniéndose presente las consideraciones anteriores, el objetivo central de esta Tesis ha sido el estudio del comportamiento del ozono superficial en el sudoeste español (provincia de Huelva). Para ello ha sido necesario previamente cubrir otros objetivos: puesta a punto y calibración de la instrumentación utilizada en las medidas de ozono o la realización de un estudio de varias variables meteorológicas, especialmente el régimen de vientos, de la región de estudio.

### **Partes de las que consta la Tesis y capítulos de la misma**

Se finalizará esta introducción indicando las cuatro partes de las que consta la Tesis Doctoral, con el fin de facilitar el seguimiento del trabajo realizado.

□ *Primera parte.* Está formada por los capítulos II y III, contiene información general sobre el ozono, la instrumentación, las estaciones de medida y las bases de datos.

- **Capítulo II. Consideraciones generales sobre el ozono superficial.** En este capítulo se muestran diversos aspectos de este gas, así como la problemática ambiental que presenta en las capas más superficiales de la atmósfera. Se comienza haciendo un breve recorrido histórico, desde su descubrimiento hasta la actualidad. Se exponen los distintos métodos de medida. Seguidamente se presenta la química del ozono en la troposfera, centrándose en los precursores que lo originan, así como en los mecanismos de formación y destrucción.

Al comportamiento que presenta el gas según el tipo de estación de medida se le dedica el siguiente apartado, mostrando las principales características en estaciones remotas, urbanas o rurales. El ozono en superficie genera una serie de problemas ambientales debido a los efectos causados en la salud, la vegetación o los materiales, a esta temática se le dedica el siguiente punto. Como consecuencia de estos problemas se ha establecido una normativa, la cual se presenta a continuación. Para terminar se hace un breve recorrido por los estudios realizados sobre ozono en España.

- **Capítulo III. Instrumentación, estaciones de medida y bases de datos.** Se comienza el capítulo haciendo una descripción de la instrumentación utilizada, explicándose el principio físico y el método de medida de las concentraciones de ozono superficial, las calibraciones y el mantenimiento que se realiza a la instrumentación. Seguidamente se hace una descripción de las cuatro estaciones de medida de ozono, para terminar con una exposición de las bases de datos generadas, el proceso de depuración de datos, los criterios de calidad y el tratamiento realizado a los mismos.

- *Segunda parte.* Esta formada íntegramente por el capítulo IV, en el que se muestran los resultados obtenidos de la investigación llevada a cabo sobre las variables meteorológicas y otros parámetros atmosféricos influyentes en las concentraciones de ozono.
  - **Capítulo IV. Variables meteorológicas y otros parámetros que influyen en las concentraciones de ozono superficial.** Se expone, al inicio del capítulo, las principales características climatológicas y los tipos de masas de aire que barren la región de estudio. A continuación se muestran los valores de distintas variables meteorológicas, utilizándose para ello series de datos climatológicos (1971-2000) y seguidamente se presentan valores de radiación solar, mostrando los niveles de radiación solar total. Los dos siguientes apartados se dedican al estudio del régimen de viento, donde se hace un análisis del fenómeno de brisa costera. Para terminar, se exponen los niveles existentes en la zona de distintos compuestos atmosféricos relacionados con el ozono superficial como son: contenido total de ozono, el material particulado y los óxidos de nitrógeno.
  
- *Tercera parte.* Forma el núcleo central de esta Tesis, contiene los capítulos V y VI, ambos referentes al ozono superficial.
  - **Capítulo V. Caracterización del ozono superficial.** Para presentar de forma muy general las concentraciones de ozono, se muestran los valores de éste en forma de diagramas de cajas. Se estudia la relación de las concentraciones de ozono en las distintas estaciones de medida. Las variaciones que presenta el ozono tanto estacional como diariamente, se estudian en los dos siguientes apartados. A las concentraciones máximas y mínimas de ozono se les dedica un especial interés, estudiándose en dos apartados de este capítulo. Seguidamente, se presenta el estudio realizado para conocer la relación que presenta el ozono con distintos parámetros atmosféricos: contenido total de ozono, óxidos de nitrógeno, material particulado, velocidad del viento, temperatura y humedad relativa. Para terminar se muestra la superación de los umbrales de ozono establecidos por la legislación, así como las persistencias de superación de dichos umbrales.
  
  - **Capítulo VI. Comportamiento del ozono superficial.** En este capítulo se estudia el comportamiento que muestra el ozono superficial, bajo distintas situaciones meteorológicas. Se comienza analizando la concentración de ozono bajo situación de advección, ya sea con componente norte o sur. Se estudian los máximos nocturnos de ozono, que pueden presentar un carácter absoluto o relativo. El comportamiento que muestra el ozono bajo condiciones de brisa es un tema al que se le dedica el penúltimo apartado del capítulo. Para terminar el mismo, se estudia de forma detallada las situaciones con concentraciones elevadas de ozono, analizándose con detalle distintos episodios ocurridos durante el período de medida.
  
- *Cuarta parte.* Este último bloque de la Tesis contiene las conclusiones, la bibliografía y los anexos.
  - **Capítulo VII. Conclusiones y futuras líneas de investigación.** Se muestran las conclusiones más relevantes que se han obtenido, así como las líneas futuras de investigación.
  
  - **Bibliografía.** Se enumeran todas las referencias bibliográficas utilizadas en esta memoria de Tesis.

- **Anexos.** Se ha creído conveniente incluir en esta memoria tres Anexos. El primero de ellos versa sobre las propiedades físico-químicas que presenta el ozono, incluyéndose también unas notas sobre las distintas unidades de medida que se utilizan para medirlo. En el segundo anexo se ha incluido el procedimiento utilizado para calcular dos parámetros atmosféricos, que han sido utilizados en los capítulos IV y VI, el contenido de humedad y un parámetro para la estimación de la estabilidad atmosférica. El último anexo se dedica a las situaciones con alta concentración de ozono, en una primera parte se realiza una descripción de las situaciones meteorológicas bajo las que se han producido y a continuación se enumeran todas las situaciones episódicas acontecidas.

*Capítulo II*

---

**Consideraciones generales sobre el ozono superficial**

## 2.1 Introducción

En los últimos años ha crecido el interés por conocer con más detalle los niveles y el comportamiento del ozono en la capa más baja de la atmósfera, debido a la tendencia creciente de sus concentraciones, teniendo como consecuencia este hecho una serie de impactos, los cuales son necesarios conocer. De tal forma que el ozono puede producir alteraciones en la salud humana, puesto que el ozono ataca las mucosas provocando alteraciones respiratorias y oculares.

Igualmente afecta al clima, debido a las bandas de absorción en la región infrarroja, el ozono absorbe la radiación terrestre, contribuyendo significativamente al aumento de la temperatura media mundial, siendo considerado actualmente como uno de los principales gases de efecto invernadero. El ozono influye en la composición química de la atmósfera, puesto que reacciona con muchos gases presentes en la troposfera afectando a su tiempo de vida, siendo estos procesos fundamentales en las transformaciones químicas que se desarrollan en la troposfera.

Las elevadas concentraciones de ozono dañan enormemente a diferentes especies vegetales, repercutiendo negativamente en las actividades agrícolas y forestal, y de la misma forma el ozono ataca y oxida al recubrimiento superficial de diversos materiales contribuyendo al aumento de la corrosión de los mismos.

En este capítulo se muestra de forma general distintas facetas y aspectos del ozono troposférico, desde su descubrimiento o métodos de medida, hasta la normativa vigente. Se comienza haciendo un recorrido histórico de este gas, desde su descubrimiento hasta nuestros días, para seguidamente exponer también de forma cronológica, los diferentes métodos y técnicas de medida que se han utilizado desde el conocimiento de su existencia.

A continuación, se muestra la química de esta molécula en la troposfera, cuáles son sus precursores, así como los procesos que guían tanto a su formación como a su eliminación. Seguidamente, se indican las principales fuentes de ozono en la troposfera, siendo no menos importante determinar cuáles son los factores que influyen en su comportamiento, tema al que se le dedica el siguiente apartado.

Uno de los aspectos más interesantes consiste en determinar el nivel y la evolución que muestran las concentraciones de ozono según la localización de medida, con este propósito se exponen las principales características que tienen las concentraciones según se trate de una estación remota, urbana o rural.

A los efectos causados por el ozono se le dedica el siguiente apartado, exponiéndose de forma general los efectos que produce en la salud, la vegetación, el clima y los materiales. Para terminar, se hace referencia a la normativa existente sobre contaminación por ozono, y a los antecedentes de la investigación sobre ozono superficial en España.

## 2.2. Recorrido histórico del ozono superficial

Christian F. Schöbein, nació en Wurtemberg el 18 de octubre de 1799 y fue profesor de química en Basel. Cuando estudiaba la descomposición electrolítica del agua detectó un intenso olor que no podía identificar con ningún gas conocido en la época, publicándose las primeras referencias del mismo en 1839. Inicialmente fue considerado como un nuevo elemento halógeno electronegativo, pero posteriormente se clasificó como óxido de nitrógeno y finalmente, se concluyó que el ozono era una variedad alotrópica del oxígeno.

Después de constatar que era más denso que el oxígeno, fue experimentalmente demostrado que la molécula de ozono estaba formada por tres átomos de oxígeno.

En las décadas de 1850 y 1860 el ozono fue probablemente el tema más atractivo para muchos físicos, químicos y meteorólogos. Numerosas publicaciones se relacionaban con este gas con el fin de probar su existencia y descubrir sus funciones en la atmósfera, despertando un enorme interés su influencia en la salud humana, puesto que se consideraba que las atmósferas ricas en ozono tenían efectos beneficiosos para la salud.

Este hecho se debía a que poco tiempo después de su descubrimiento, los médicos descubrieron sus propiedades desinfectantes, atribuyéndose un importante papel en el control de epidemias, sobre todo de cólera. No entendiéndose todavía su relación causa-efecto, en esa época se consideró que los factores meteorológicos eran también parámetros determinantes para su impacto en la salud.

Con el propósito de identificar los lugares más saludables, fueron instalados a partir de mediados del siglo XIX estaciones de medida de ozono en lugares estratégicos, registrándose simultáneamente valores de presión atmosférica, temperatura, pluviometría, humedad, nubosidad y dirección y velocidad del viento.

A pesar de ser prestigiosos científicos los que realizaban las mediciones, la fiabilidad de los resultados obtenidos era cuestionada. De las numerosas estaciones instaladas, muy pocas se mantuvieron en funcionamiento durante un período significativo de tiempo. La falta de regularidad en las medidas, la pérdida de archivos, la escasez de información sobre las condiciones experimentales, hace que los datos de aquella época, que verdaderamente se pueden considerar fiables, tengan en la actualidad un enorme valor.

En las primeras décadas del siglo XX el interés por el ozono superficial disminuyó enormemente, debido a que todo el esfuerzo se centró en la investigación del ozono estratosférico. A este hecho habría que añadir el escaso desarrollo técnico obtenido para la medida de ozono troposférico, que impidió obtener una descripción precisa y detallada de las variaciones espaciales y temporales que presentaba.

A finales de los años 30 se conocía que la mayor parte del ozono se encontraba en la estratosfera y se consideraba que el ozono troposférico únicamente tenía un origen estratosférico. No obstante, a mediados de los años 40 se supo que el ozono también podía ser producido en la troposfera, después de analizar varios episodios contaminantes en la ciudad de los Angeles (USA), en los que se concluía que el ozono formado se presentaba en grandes concentraciones en el smog fotoquímico y que en estos casos su origen estratosférico podía ser prácticamente descartado (Middleton et al., 1950; Haagen-Smit, 1952).

Entre los años 40 y 60 se pensaba que la formación fotoquímica de ozono en las regiones más superficiales de la atmósfera, sólo tenía lugar en zonas muy contaminadas por las industrias y el tráfico, y en las que además se tenía radiación solar moderada o fuerte. En los años 60, y a la luz de los últimos descubrimientos en Estados Unidos y Europa, se conocía que los niveles de ozono medidos en la troposfera no podrían ser completamente atribuidos a los intercambios de ozono entre la estratosfera y la troposfera, y fue en este período en el que las teorías fotoquímicas cobraron gran importancia.

En los años 70 el interés por el ozono cobra mayor interés no sólo a nivel científico, sino también en los responsables de las políticas medioambientales, por el papel que juega como componente atmosférico de gran poder oxidante.

En los años 80 se tenía constancia que con la teoría fotoquímica no se podía explicar las concentraciones elevadas de ozono que se medían en observatorios remotos, alejados de las zonas de emisión de contaminantes primarios. Es entonces cuando aparecen las teorías del transporte de medio y largo recorrido, que permiten establecer un nexo de unión entre las fuentes y dichos emplazamientos (Levy et al., 1985).

En la actualidad, la explicación de los niveles de ozono se basa en la formación fotoquímica de ozono y en los procesos de transporte regionales e incluso globales (Derwent et al., 2004).

### 2.3. Métodos de medida

Prácticamente desde el descubrimiento del ozono a finales del siglo XIX se comenzaron a diseñar y desarrollar métodos para la medida de ozono en el aire. Las primeras medidas que se realizaron sobre este gas fueron a nivel del suelo, midiéndose por tanto, antes el ozono superficial que el estratosférico. Seguidamente se hará una breve descripción de los métodos de medida de ozono, desde los papeles ozonométricos utilizados a finales del siglo XIX, al uso de la espectrofotometría en el ultravioleta, la cual es la técnica de medida de ozono más extendida en la actualidad.

#### *Primeros métodos de medida*

Schöbein desarrolló un método para cuantificar el ozono en la atmósfera usando tiras de papel impregnadas de yoduro potásico y almidón (Bojkov, 1986). Estas tiras, protegidas de la luz solar y de la lluvia, eran expuestas durante varias horas en la atmósfera cuyo nivel de ozono se quería conocer. Estas lecturas se realizaban dos veces al día, a las 9 y a las 21 horas, con exposiciones que generalmente duraban 12 horas.

Después de esta exposición, las tiras eran humedecidas, volviéndose de un color azulado correspondiente a la formación de un complejo entre almidón y el yoduro, resultante de la reacción del ozono con el yoduro, con una tonalidad más intensa cuanto más yodo estaba presente en la atmósfera.

La coloración adquirida por las tiras de papel, se comparaba con una escala cromática graduada inicialmente de 1 a 10, siendo los colores más oscuros los correspondientes a los niveles de ozono más elevados. Las condiciones experimentales fueron definidas con rigor, de tal manera que a mediados de la década de 1860 ya se definía de forma precisa la metodología a usar en la medida de ozono con los papeles ozonométricos (Negretti y Zambra, 1864).

Los factores que más interferían en el método de Schöbein era la lluvia, y la humedad relativa, puesto que un papel se colorea más intensamente en atmósferas más húmedas. La variación del color también se veía influenciada por la presencia de otros compuestos oxidantes ( $H_2O_2$ , PAN,  $HO_2$  y  $NO_2$ ) y reductores ( $SO_2$ ,  $NH_3$ , HCHO) sin olvidar la influencia que pudieran tener variables como la temperatura y la velocidad del viento, así como las interferencias relacionadas con el tiempo y modo de exposición.

Con el fin de conocer los niveles aproximados de ozono en la era preindustrial, se han realizado muchos estudios para convertir los resultados obtenidos en estas primeras mediciones en concentraciones correspondientes a medidas realizadas con los métodos actuales.

Los primeros análisis realizados por la comunidad científica tenían un carácter esencialmente cualitativo, intentando establecerse qué comportamiento estacional mostraba este gas, así como qué relaciones cualitativas parecía presentar con otras variables (Voltz y Kley, 1988).

Un análisis de estas características se ha llevado a cabo recientemente con las medidas que se realizaron con papeles ozonométricos en el sur de Cataluña, en el año 1877 (Adame et al., 2004b), obteniéndose un comportamiento estacional que muestra valores más altos en primavera, resultados similares a los encontrados por otros autores (Anfossi et al., 1991; Voltz y Kley, 1988). Así mismo, se ha podido identificar gracias a la existencia de datos de viento tomados simultáneamente, la procedencia de las masas de aire con ozono en esta región.

En 1876 y de forma continuada durante casi 34 años, se realizaron medidas de ozono, en el Observatorio Municipal de París localizado en el Parque de Montsouris, utilizando simultáneamente el método de Schöbein y el desarrollado por el director de este observatorio, Albert Levy (Voltz y Kley, 1988), teniéndose como objetivo establecer una relación entre los dos métodos.

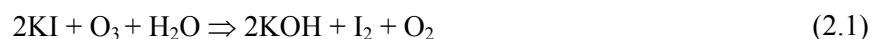
En la época actual, el establecimiento de correlaciones entre los dos métodos de medida y de los datos de las series antiguas y actuales, ha sido abordado por diversos investigadores (Bojkov, 1986; Linvill et al., 1980; Pavelin et al., 1999; Sandroni et al., 1992; Anfossi et al., 1991).

El más extendido ha sido el método diseñado por Linvill et al. (1980), el cual se basa en una tabla de conversión, construida con los resultados obtenidos a través de la reproducción del método de Schöbein y la monitorización de ozono por radiación ultravioleta. Estas determinaciones se realizaron para varios valores de humedad relativa, identificándose las interferencias que origina en los papeles ozonométricos esta variable. Posteriormente esta tabla ha sido modificada por Anfossi et al. (1991), ajustando la escala ozonométrica con valores de 0 a 10.

Evidentemente los resultados obtenidos a través del método de Schöbein a finales del siglo XIX son de menor confianza, que los obtenidos con las medidas actuales, pero son una valiosa información que puede ayudar a conocer los niveles aproximados de ozono superficial en la época preindustrial, aunque deben ser utilizados con prudencia.

### ***Técnica electroquímica***

Antes de la aparición en los años 70 de los analizadores de ozono basados en métodos espectroscópicos, la concentración de ozono se medía por técnicas electroquímicas, utilizando la capacidad que tiene el ozono para oxidar el yoduro potásico (KI), según la siguiente reacción:



Según esta reacción la concentración de ozono es proporcional a la cantidad de yodo liberado ( $\text{I}_2$ ), cuya determinación se hace electroquímicamente. La cuantificación del yodo molecular liberado se realiza a partir de la intensidad de la corriente eléctrica producida entre dos electrodos de platino introducidos en la disolución de yoduro potásico.

Ahora bien, como se puede deducir por el principio teórico mencionado, éste no es un método específico del ozono, ya que mide la cantidad neta de oxidantes y por tanto, incluye la presencia de otros oxidantes, como pudieran ser el peroxiacetilnitrato (PAN), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Así mismo, este método también presenta interferencias negativas con sustancias de carácter reductor, como con el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ).

### ***Técnica quimioluminiscente***

La quimioluminiscencia está basada en la medida de la intensidad de luz que se produce en las reacciones del ozono con ciertas especies orgánicas e inorgánicas. Haciendo uso de esta propiedad, Regener (1960) desarrolló un método utilizando inicialmente una sustancia denominada luminol, la cual fue sustituida más tarde (en 1964) por otra sustancia, la Rhodamina B. Posteriormente, Nederbragt (1965) desarrolló una técnica en fase gaseosa, basada en la reacción quimioluminiscente del ozono con el etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), con una longitud de onda de entre 300 a 600 nm, con un máximo en 435 nm.

En la actualidad la sustancia utilizada mayoritariamente para hacerla reaccionar con el ozono es el etileno, según la reacción (2.2).



donde M representa la desactivación colisional no quimioluminiscente por moléculas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

La muestra de aire antes de ser analizada debe atravesar de forma continua y a velocidad constante un filtro de partículas. Posteriormente fluye dentro de una cámara de reacción, donde se mezcla con exceso de etileno. El etileno y el ozono reaccionan instantáneamente y emiten luz, que es proporcional a la cantidad de ozono presente en la muestra, esta luz es medida en un tubo fotomultiplicador, que produce una corriente de salida que posteriormente es amplificada y procesada electrónicamente.

La reacción de etileno con ozono no está sometida a interferencias con ninguno de los contaminantes comunes en el aire, a presión atmosférica normal. Ahora bien, estos productos pueden acumularse en la línea de muestreo y si no son retirados pueden causar la destrucción del ozono.

A bajas presiones otros hidrocarburos también pueden producir quimioluminiscencia con ozono, pero el sistema etileno-ozono presenta la ventaja que la emisión de luz se produce con presiones cercanas a la atmosférica, lo cual permite simplificar el sistema de captación de la muestra.

El límite de detección de los analizadores que utilizan esta técnica viene dado por el ruido térmico del tubo fotomultiplicador, que necesita ser termostatzado a baja temperatura. Esta técnica de medida es adecuada para la medida de concentraciones de ozono de 1 ppb a 100 ppm y la respuesta es lineal en este rango, siempre que los caudales de muestra y etileno se mantengan constantes (Plaza et al., 2000).

### ***Técnica fotométrica***

Un método de análisis absoluto de la cantidad de ozono presente en una muestra de aire, se basa en su correspondiente registro espectrofotométrico. Se conoce que el ozono presenta una fuerte banda de absorción en la región del ultravioleta, con un máximo en 253.7 nm (véase Anexo A). Utilizando esta propiedad y la ley de Lambert-Beer de absorción de la radiación electromagnética, se obtiene de forma precisa la concentración de ozono en el aire.

Dadas las características de especificidad, objetividad y sensibilidad reunidos en el método por espectrofotometría en el ultravioleta, se considera en la actualidad como el estándar para la medida de ozono superficial y es recomendado por las agencias medioambientales tanto europea como americana, referenciándose además, como método a utilizar en las normativas europeas y nacionales sobre contaminación por ozono. La técnica fotométrica será explicada detalladamente en el capítulo III, puesto que los analizadores con los que se ha medido la concentración de ozono utilizan esta técnica.

Si se quiere monitorizar un área extensa, como pudiera ser una gran zona agrícola, o un bosque, no se pueden instalar un gran número de analizadores que cubran toda la zona de estudio, debido a la dificultad que esto entrañaría y a lo costoso de esta operación. En estos casos se aplican otros métodos de medida como son la utilización de bioindicadores y la instalación de captadores difusivos.

### ***Bioindicadores***

Desde hace varios años se ha comenzado a utilizar los bioindicadores para estimar el grado de contaminación en el aire. Se considera una planta como bioindicadora, o bioindicador, si ésta tiene la capacidad de presentar síntomas claros que indiquen la posible presencia de agentes contaminantes en el medio en el que se desarrollan. Estos síntomas pueden ser específicos, permitiendo una determinación cualitativa del contaminante, pero generalmente no proporcionan una identificación definitiva y la presencia de un contaminante debe ser contrastado en una fase posterior por otros medios adicionales.

Se pueden utilizar las plantas por la capacidad que presentan de acumular contaminantes en el tejido de la misma, también los efectos pueden producir alteraciones en el metabolismo o llegar incluso a modificar la información genética de la planta, como le ocurre al abeto que ve afectado sus cloroplastos por la contaminación de ozono. Otros efectos pueden ser percibidos directamente a través de la apariencia que muestra la propia planta, como el efecto inducido por el ozono en las plantas del tabaco y en algunas especies de pinos. Muy recientemente se ha realizado una campaña con plantas de tabaco (concretamente la variedad Bel-W3) para estimar los daños que el ozono produce en la vegetación del nordeste de la Península Ibérica (Ribas y Peñuelas, 2003), mostrándose éste ser un método muy efectivo para este tipo investigaciones.

### ***Captadores difusivos***

La determinación de contaminantes gaseosos con captadores difusivos se fundamenta en la difusión de moléculas de la sustancia contaminante a través del captador y su posterior retención en un extremo del dispositivo. Esta retención se produce en un medio de captación previamente impregnado con una solución o reactivo absorbente específico, que lo transforma en otro compuesto estable para su posterior análisis en el laboratorio, con las técnicas analíticas instrumentales adecuadas.

El ozono entra en el captador por difusión molecular y es retenido por el reactivo absorbente. No se requiere movimiento activo del aire a través del captador, es decir, que el paso de la sustancia se produce sin gasto de energía que fuerce la entrada de aire.

El captador está formado por un cilindro de plástico o metal que tiene un extremo abierto a la atmósfera y en el otro una solución capaz de absorber el ozono cuya concentración se desea determinar. El ozono se difunde en el tubo por la diferencia de concentraciones entre el aire ambiente exterior y el medio de captación implementado en el absorbente. Conociendo el coeficiente de difusión del ozono y aplicando la primera ley de Fick, se obtiene una relación lineal entre la concentración media de ozono y la cantidad absorbida en un tiempo de exposición conocido.

El captador se coloca durante un período de tiempo aproximado de dos semanas. La medida así obtenida es representativa de la concentración media que ha registrado el captador durante el tiempo de exposición.

La técnica para determinar las concentraciones de ozono está basada en la reacción de oxidación del nitrito ( $\text{NO}_2^\bullet$ ) por el ozono, para la producción de nitrato ( $\text{NO}_3^\bullet$ ). El ozono de esta manera se cuantifica de forma indirecta como nitrato por cromatografía iónica.

El principal componente reactivo absorbente es el nitrito, el cual en presencia de ozono se oxida a nitrato, siguiendo la siguiente reacción:



Los captadores difusivos son utilizados para recoger datos que representen grandes extensiones. Así, se han usado recientemente en campañas realizadas en el sudeste de Africa (Zunckel et al., 2004) y en zonas más cercanas como es la comunidad autónoma de Andalucía. La Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía ha utilizado esta técnica de medida para conocer los niveles de inmisión de distintos contaminantes, entre ellos el ozono, así como para optimizar la red de control de contaminación atmosférica (Lozano, 2004), realizando dos campañas de medidas en los años 2001 y 2003, con este tipo de captadores.

#### **2.4. Dinámica del ozono troposférico. Precursores**

El comportamiento químico de la troposfera difiere mucho del que se tiene en la capa inmediatamente superior, la estratosfera. De todas las sustancias que se emiten en la troposfera, aquellas que poseen vidas menores a un año se eliminan en la propia troposfera. Aunque la mayor parte de la radiación solar de mayor energía se absorbe en la estratosfera, a la troposfera llega radiación solar con longitud de onda superior a 300 nm, la cual tiene la capacidad de iniciar reacciones fotoquímicas.

La parte alta de la troposfera está constituida básicamente por  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  y gases nobles, siendo las especies trazas más abundantes el  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  y  $N_2O$ , aunque existen en concentraciones aun menores, moléculas tales como el  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  y  $O_3$ . Así mismo, también se encuentra una gran cantidad de agua en estado sólido y líquido con importantes gases traza disueltos en ella.

En la parte más baja de la troposfera, conocida también como capa límite planetaria, además de los gases ya citados, existen centenares de compuestos emitidos a la atmósfera por emisiones tanto biogénicas como antropogénicas. De entre estas especies se puede señalar el  $SO_2$ , los  $NO_x$ , los COV,  $CO$ ,  $CO_2$  y material particulado.

La troposfera se puede considerar un medio oxidante puesto que la tendencia natural de las especies que se encuentran en ella es la de reaccionar oxidándose, como ejemplo se puede indicar que los hidrocarburos se oxidan a aldehídos, estos a ácidos y finalmente terminan por formar  $CO_2$ .

Las principales especies químicas oxidantes presentes en la troposfera y que van a determinar su química, son el radical hidroxilo ( $OH^*$ ), el radical nitrato ( $NO_3^*$ ) y la molécula de ozono. El radical hidroxilo domina la química troposférica diurna. Durante la noche no es posible la formación fotoquímica de este radical pero actúa como oxidante principal el radical nitrato.

Se puede decir entonces, que la química en fase gaseosa de la troposfera corresponde a un proceso de oxidación de las sustancias ahí presentes, en presencia de óxidos de nitrógeno y bajo la acción de la radiación solar, donde uno de los principales productos, o contaminantes secundarios es el ozono.

En los últimos 30 años ha aumentado el interés en el estudio de este tipo de contaminantes secundarios, que comprenden además del ozono, aerosoles de pequeño tamaño y compuestos en fase gas o disueltos de naturaleza oxidante.

Estas especies se distinguen del resto de contaminantes primarios en que no son emitidos directamente a la atmósfera, sino que se forman en la propia atmósfera a través de una serie de reacciones químicas entre otros contaminantes, gases atmosféricos y radicales.

Con este tipo de sustancias secundarias se pierde la idea de dilución, pues los procesos fotoquímicos se desencadenan todos los días y la masa de aire se van enriqueciendo en contaminantes secundarios a medida que es advectada.

El término fotoquímico es aplicado a algunos contaminantes secundarios cuya formación esta directamente relacionada con la absorción de la radiación solar y posterior disociación de algunas moléculas estables. El ozono es el más importante e intensamente estudiado, pero existen otros compuestos que también se incluyen bajo esta denominación de fotoquímicos, como son el nitrato de peroxiacetilo (PAN) y el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ).

Por tanto, para la formación de ozono en la troposfera por vía fotoquímica es necesaria la presencia de radiación solar, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, los cuales se describirán a continuación.

#### **2.4.1. Óxidos de nitrógeno**

Se conocen ocho óxidos de nitrógeno diferentes, pero solamente dos tienen interés como contaminante, el óxido nítrico (NO), y el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). El primero es un gas incoloro, inodoro, no inflamable y tóxico, mientras que el segundo es de un color rojo pardo, tóxico y de un fuerte olor asfixiante. A la suma de estos dos óxidos de nitrógeno es a lo que se le conoce comúnmente por  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ).

Los  $NO_x$  proceden de diversas fuentes naturales entre las que destacan la emisión desde los suelos, los fenómenos tormentosos, las emisiones marinas, oxidaciones amoniacales en la atmósfera o las emisiones en los procesos volcánicos.

Entre las emisiones antropogénicas, las principales fuentes son los procesos de combustión, tanto de fuentes estacionarias (calefacciones, centrales térmicas), como de fuentes móviles (transporte). En las ciudades la principal fuente de  $NO_x$  es el tráfico. En los procesos industriales los óxidos de nitrógeno se forman por la oxidación del nitrógeno atmosférico, durante los procesos de combustión a temperaturas elevadas. El oxígeno y el aire reaccionan para formar NO, oxidándose éste último posteriormente para formar  $NO_2$  (reacción 2.5).



En las zonas rurales la emisión antrópica de  $NO_x$  pueden también deberse a la quema de biomasa, siendo ésta una de las principales fuentes de emisión de estos óxidos a la atmósfera.

Las variaciones estacionales de las fuentes naturales de los óxidos de nitrógeno son diferentes a las que presentan las fuentes antropogénicas. Así el 40% de las descargas eléctricas en el hemisferio norte suceden en verano, mientras que en invierno sólo se producen en un 5%. Las emisiones biogénicas desde los suelos también son mayores en verano que en invierno, al estar relacionadas éstas con la temperatura de la superficie terrestre. En cuanto a las emisiones de carácter antropogénico, si proceden de la combustión, son independientes de la estación del año, aunque pueden ser ligeramente más elevadas en invierno. Las que proceden de la emisión de la quema de biomasa se produce sobre todo en zonas tropicales y especialmente durante la estación seca (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Si se distinguen entre las zonas urbanas y rurales, las concentraciones de  $NO_x$  serán muy diferentes en uno y otro lugar y presentarán ciclos diarios muy marcados. Las mayores concentraciones se miden durante las primeras horas de la mañana en los entornos urbanos, debido a la mayor emisión por el tráfico. Al final de la mañana y el mediodía, la disminución del tráfico conlleva una reducción de los niveles, que vuelve a

aumentar a lo largo de la tarde, aproximándose a los valores que se alcanzan por la mañana. Por el contrario, en las zonas rurales las concentraciones de  $\text{NO}_x$  son mucho menores aunque detectables.

#### 2.4.2. *Compuestos orgánicos volátiles (COV)*

Muchos de los miles de compuestos orgánicos conocidos son volátiles (COV), de manera que pueden jugar un papel importante en química de la troposfera. Estos compuestos orgánicos pueden ser hidrocarburos de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_m$ , o pueden tener grupos funcionales, que generalmente contienen oxígeno, nitrógeno o azufre.

Las concentraciones de estos COV en la atmósfera viene determinada por las emisiones, que al igual que ocurre con los  $\text{NO}_x$  pueden tener un origen natural o antrópico. En el caso de fuentes biogénicas, es la vegetación la fuente mayoritaria, destacando las emisiones de isoprenos y terpenos. Las emisiones biogénicas suelen ser las más importantes, si exceptuamos los núcleos urbanos y ciertas áreas industriales.

Entre las fuentes antrópicas, destaca la emisión de los hidrocarburos alifáticos en los procesos de combustión de los carburantes y en la combustión de la biomasa. Contribuyen también a la emisión de este tipo de compuestos, la evaporación de los depósitos de combustible, lo cual ocurre en los procesos de transporte y distribución, así como la producción y consumo de pinturas, disolventes, barnices, sin olvidar las importantes emisiones de la industria petroquímica.

El metano es el más simple y abundante de los compuestos orgánicos volátiles, debido a su largo tiempo de vida se distribuye por la baja atmósfera y su química es importante a escala global. El resto de los COV, llamados habitualmente como compuestos orgánicos volátiles no metánicos, son más reactivos y tienen menores tasas de emisión, de manera que sus concentraciones atmosféricas son menores. Debido al gran número de especies distintas, es necesario agruparlas en clases de compuestos según su estructura molecular y grupo funcional. Los COV son gradualmente degradados hacia sus productos finales de oxidación,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Seinfeld y Pandis, 1997).

La oxidación atmosférica de los COV comienza normalmente con el ataque de alguno de los principales oxidantes atmosféricos, el radical hidroxilo, el radical nitrato, la molécula de ozono o el átomo de cloro. La reacción con el radical hidroxilo es generalmente el proceso más rápido, y controla los tiempos de vida de la mayoría de las especies orgánicas.

El paso inicial de la oxidación de COV casi siempre conduce a la formación de radicales peróxido orgánicos ( $\text{RO}_2^\bullet$ ) a través de la reacción con radicales hidroxilos:



El tiempo de vida de estos radicales es por lo general relativamente corto, del orden de segundos, pero puede llegar a minutos bajo condiciones relativamente limpias, ya que los radicales peroxilo ( $\text{RO}_2^\bullet$ ) no reaccionan apreciablemente con la mayoría de los gases atmosféricos más comunes, tales como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , hidrocarburos,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, sí que reaccionan con óxidos de nitrógeno y con otros radicales peroxilos.

La oxidación del NO por parte del  $\text{RO}_2^\bullet$  se produce según la siguiente reacción:



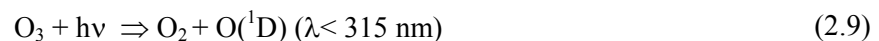
Esta reacción tiene como consecuencia una fotoquímica muy reactiva, ya que el radical alcoxilo correspondiente ( $RO^{\bullet}$ ), es una especie altamente reactiva, y además la conversión de NO a  $NO_2$  conduce a la producción de ozono, como se verá después. Los radicales alcoxilo ( $RO^{\bullet}$ ) al ser muy reactivos tienen un tiempo de vida menor a un segundo.

Se puede decir, que los COV emitidos a la atmósfera, tanto de origen natural como antrópico, son oxidados en la troposfera, en su mayor parte por el ataque del radical hidroxilo, conduciendo a la formación de otro radical hidrocarbonado que es oxidado por el oxígeno del aire, para formar un radical peroxilo, que reaccionará con NO, el cual formará  $NO_2$  y conducirá a la formación de ozono.

### 2.4.3. El radical hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ )

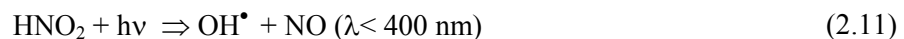
La alta reactividad del radical hidroxilo con una amplia variedad de especies, conduce a la oxidación y conversión química de la mayoría de los constituyentes traza que tienen un apreciable tiempo de vida troposférico. El papel que juega este radical en la troposfera es muy importante, a pesar de encontrarse en cantidades muy pequeñas. La razón de este hecho estriba en que actúa en un proceso en cadena en el que se regenera el radical, e incluso se generan radicales hidroxilos adicionales (Bailey et al., 2002).

Su fuente primaria en la troposfera es la disociación fotoquímica del ozono y la posterior reacción con el vapor de agua del átomo de oxígeno resultante:



Otras vías menores de producción de este radical, aunque importantes en atmósferas contaminadas son las siguientes:

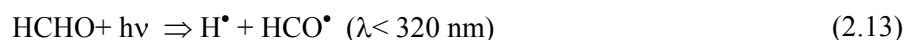
- a) la fotólisis del ácido nitroso.



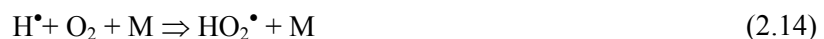
- b) la fotólisis del agua oxigenada.



- c) la fotólisis del formaldehído



y las reacciones inmediatas:



que produce el radical hidroperoxil ( $HO_2^{\bullet}$ ) que se convierte con rapidez en el radical hidroxilo:

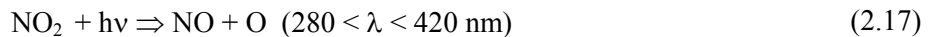


### 2.4.4. Mecanismos de formación y destrucción del ozono

Los procesos de formación y destrucción de ozono que se producen en una atmósfera urbana son de una gran complejidad, pues se ven afectados por numerosos factores (radiación solar, temperatura, tipo de precursores, etc.). Seguidamente se muestran las principales características de estos mecanismos.

*Procesos de formación*

Si se considera una atmósfera no contaminada, es decir en la que no haya precursores de ozono, tendríamos una concentración de ozono natural que se formaría a partir de la disociación del dióxido de nitrógeno en la que se produce un átomo de oxígeno y una molécula de óxido nítrico. El átomo de oxígeno reacciona con la molécula del mismo gas para formar ozono. Este último reacciona rápidamente con el óxido nítrico para formar de nuevo dióxido de nitrógeno (Seinfeld, 1989). Este ciclo de reacciones que llevan a la formación de ozono se expone a continuación:



Si en el medio atmosférico no hay más sustancias presentes, estas tres establecen rápidamente un estado fotoestacionario.

En la reacción 2.19 es necesario la molécula de ozono para generar una molécula de  $\text{NO}_2$  a partir de la molécula de  $\text{NO}$ . Ahora bien, si se tiene un camino para convertir  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  sin el consumo de ozono, esto permitirá por un lado el aumento de  $\text{NO}_2$  (sustancia con la que se inicia el ciclo) y por otro lado no se consumirá el ozono.

Este fenómeno se produce en atmósferas contaminadas, en las que hay presente COV, donde se produce la reacción con los radicales hidroxilo para generar radicales peroxilos (según las reacciones 2.6 y 2.7) estos oxidan al  $\text{NO}$  formándose  $\text{NO}_2$  (reacción 2.8). De esta forma el estado fotoestacionario, antes mencionado, se rompe en favor de la producción de ozono (Jenkin y Clemitshaw, 2000).

Se deduce que para que se produzca la formación de ozono es necesario la presencia de óxidos de nitrógeno y la oxidación de los COV por parte del radical hidroxilo. Sin embargo, no es ésta la única vía para oxidar a los COV, y producir radicales peroxilo, que posteriormente oxidarán al  $\text{NO}$ .

En los últimos años se está estudiando el papel que pueden jugar los átomos halogenados en la degradación en fase gaseosa de los COV. La mayor parte de los átomos de cloro troposférico, provienen de reacciones en las que participa el cloruro sódico ( $\text{NaCl}$ ) contenidas en las partículas de sal marina (Cuevas, 2004). Los átomos de cloro liberados pueden iniciar la oxidación de los COV de manera muy similar a como lo hacen los radicales hidroxilo, puesto que la constante de velocidad de la reacción del cloro con los COV es normalmente un orden de magnitud mayor que con el radical hidroxilo.

De esta forma, en regiones costeras contaminadas (como es el caso de la región de estudio) en las que existen altas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , los átomos del cloro pueden iniciar la cadena de reacciones de oxidación de COV de manera análoga a como lo hace el radical hidroxilo, acelerándose la formación de ozono troposférico. El proceso de formación de ozono a partir de los átomos de cloro viene descrito en las siguientes reacciones (Finlayson-Pitts, 1993).



No todos los COV se comportan de igual manera en las reacciones fotoquímicas, y por tanto, no todos contribuyen en el mismo grado a la formación de ozono. Su participación en estas reacciones y la importancia que adquieren en la formación de ozono dependerá de su estructura química y de su reactividad. Destacan las olefinas, que son altamente reactivas en la formación de oxidantes, mientras que los hidrocarburos aromáticos presentarán una reactividad intermedia y muy baja los alifáticos.

Una especie de COV que se encuentre en grandes concentraciones no será necesariamente un precursor de ozono si no es reactivo en la producción de radicales peroxilo y eficaz en la producción de ozono. Se pueden encontrar especies en concentraciones bajas que tienen alta reactividad y por tanto, ser muy importante en los procesos de formación de ozono. El metano (CH<sub>4</sub>) es el hidrocarburo más importante en la atmósfera, pero de importancia despreciable en la producción de ozono, a causa de su baja reactividad.

Entender los mecanismos de formación de ozono en atmósferas contaminadas es una labor compleja que ha sido y es analizada con la ayuda de experimentos de laboratorio y modelos fotoquímicos en los últimos 30 años (Stewart et al., 1977; Logan et al., 1981; Crutzen et al., 1999; Cuevas, 2004).

#### *Procesos de eliminación de ozono*

Los procesos de eliminación de ozono en la baja troposfera, pueden ser tanto químicos como físicos, y a su vez dentro de los procesos químicos se puede producir la eliminación de ozono por reacción directa con otras moléculas o radicales, o por fotodisociación (Schadkowski, 1999). A continuación se describirán cada uno de estos procesos.

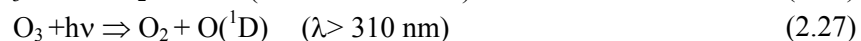
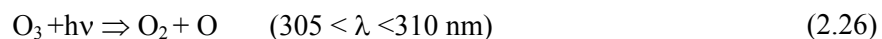
##### a) Procesos químicos y fotoquímicos.

Los procesos químicos de eliminación ocurren a través de las reacciones con monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) e hidrocarburos, según las siguientes reacciones.



Las reacciones de ozono con los óxidos de nitrógeno (mayoritariamente con NO) son una vía importante de eliminación de ozono, particularmente importante durante la noche en atmósferas urbanas.

Los procesos de eliminación mediante mecanismos fotoquímicos tienen lugar a través de las siguientes reacciones:



Igualmente se puede producir la eliminación de ozono por la acción de los radicales OH<sup>•</sup> y HO<sub>2</sub><sup>•</sup>



##### b) Proceso físico de eliminación por depósito.

El proceso físico de eliminación por depósito, es más eficaz que los distintos mecanismos químicos o fotoquímicos de eliminación de ozono, y puede tener lugar por vía húmeda o seca.

Debido a la escasa solubilidad del ozono, el proceso por vía húmeda no es significativo, por lo que prácticamente todo el ozono que se destruye por deposición lo hace por vía seca. Sobre la superficie terrestre la velocidad de deposición seca puede ser un orden de magnitud mayor que la que se produce sobre el océano.

El depósito seco se refiere al transporte hacia la superficie y la posterior adsorción/absorción de contaminantes en fase gas o en forma de pequeñas partículas. Se suele caracterizar a través del parámetro velocidad de depósito  $v_d$ , que multiplicado por la concentración de la especie S a una altura de referencia cercana al suelo, resulta el flujo F de la especie S hacia la superficie.

A modo de ejemplo, en la tabla 2.1 se muestran las velocidades de depósito calculadas sobre varias superficies y períodos de tiempo, los cuales son muy coincidentes con los encontrados durante la noche en verano en varias zonas rurales de Estados Unidos, donde se obtiene que bajo condiciones estables la velocidad de deposición oscila entre los 0.06 y 0.34  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Kelly et al., 1984). Los valores son bajos sobre el agua y nieve y altos sobre vegetación. Son mayores en verano que en invierno y de día que de noche, por el efecto de la actividad convectiva.

Superficie	Período de tiempo	$v_d$ ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Hierba corta	Verano, día	0.6
	Verano, noche	0.3
Pasto		0.1 – 1
Cultivos (maíz, soja)	Día	0.4 – 1.3
	Noche	0.1 – 0.3
Bosque	Día	0.2 – 1
	noche	0.05 – 1
Suelo		0.025
nieve		0.06
agua		0.01 – 0.05

**Tabla 2.1.** Velocidades de depósito seco de ozono (Garland y Penkett, 1976).

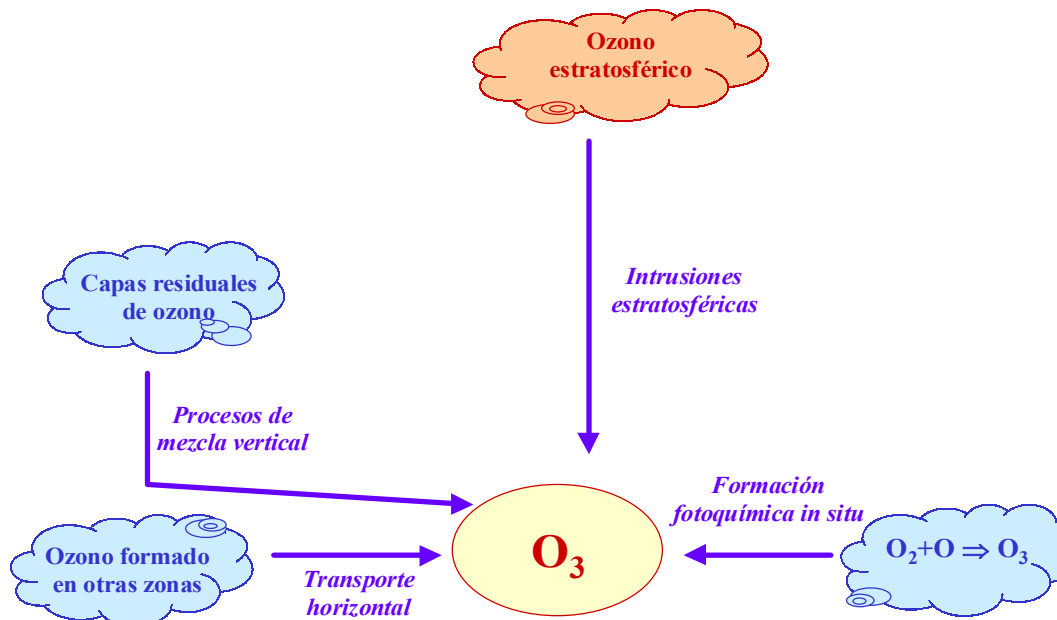
## 2.5. Origen del ozono en la troposfera

La concentración de ozono que se observa en una parcela de aire será el resultado de una serie de procesos químicos y dinámicos (Trainer et al., 2000). El valor de la concentración de ozono será el balance entre una serie de fuentes y sumideros.

Las fuentes de ozono que pueden contribuir a la concentración que se mida en una muestra de aire son las siguientes (figura 2.1):

- Ozono de origen estratosférico que se inyecta en las capas altas de la troposfera a través de las zonas de ruptura de la tropopausa (Liu et al., 1980). En un principio se pensaba que ésta era la mayor contribución de ozono en la troposfera y servía para explicar los niveles de ozono que se registraban en zonas remotas y alejadas de zonas industriales. En la actualidad se conoce que esta fuente de ozono troposférico influye en mayor medida en emplazamientos ubicados en zonas altas.
- Procesos de mezcla vertical, en los cuales el ozono que se almacena en capas residuales desciende hacia el suelo, generalmente por procesos convectivos.

- c) Advección horizontal, procesos por los que el ozono formado en otras regiones es transportado, o formado durante este traslado, hacia al lugar donde está el emplazamiento de medida.
- d) Procesos de formación fotoquímica “in situ”, por los mecanismos ya descritos a partir de los óxidos de nitrógeno y COV, en presencia de radiación solar.



**Figura 2.1.** Fuentes de ozono troposférico.

El tiempo de residencia del ozono en la troposfera varía significativamente dependiendo de la latitud, altitud y estación del año. La permanencia del ozono en la troposfera es menor en verano que en invierno, debido a la mayor radiación en verano, que produce mayor eliminación. Si se compara la vida media del ozono a diferentes alturas, es menor en la superficie que en niveles altos.

La latitud también es un factor influyente, así pues a 20° N se estima que el tiempo de permanencia del ozono a nivel de superficie es de 5 días en verano y 17 días en invierno, mientras que a 40° N esta permanencia aumenta a 8 días en verano y 100 días en invierno. A 20° N y 10 km de altura se estima una vida media en verano de 30 días y en invierno de 90 días, incrementándose por un factor de 6 los valores que se obtienen a nivel superficial (Logan, 1985).

## 2.6. Factores que afectan al ozono

Las concentraciones de ozono que se miden en una parcela de aire dependen de las emisiones y tipos de precursores, así como de las condiciones meteorológicas. Generalmente los niveles de ozono más elevados están asociados a la presencia de anticiclones, pero lo contrario no siempre es cierto. Las condiciones meteorológicas de un lugar que afectan directamente a los niveles de ozono están asociadas a la formación de una capa límite bien definida, a la existencia de inversiones de subsidencia o nocturnas, y relacionadas con la velocidad y dirección del viento, la temperatura e intensidad de la radiación solar (Colbeck y Mackenzie, 1994).

La intensidad y distribución del espectro de radiación solar tiene efectos directos en la actividad fotoquímica, puesto que la insolación varía con las estaciones y la latitud geográfica.

La radiación ultravioleta es importante en la formación de ozono, incrementándose ésta con la altura, por ello se encuentra una correlación elevada entre la concentración de ozono y la radiación solar en zonas de montaña.

El incremento de la temperatura favorece la velocidad de las reacciones químicas, las emisiones de los hidrocarburos biogénicos, así como la evaporación de los COV antropogénicos, siendo las condiciones meteorológicas que están asociadas a las temperaturas altas generalmente las anticiclónicas (Seinfeld y Pandis, 1997).

La influencia del viento es un factor determinante, puesto que vientos con velocidades fuertes causan la dilución de contaminantes, mientras que vientos débiles o calmas favorecen la acumulación de éstos, y por tanto, aumenta la posibilidad de que ocurran reacciones fotoquímicas y formación de ozono.

Las nubes juegan un papel importante en el transporte vertical de ozono y sus precursores, dependiendo éste del tipo y tamaño de la nube. En modelos fotoquímicos se ha estudiado la influencia de las nubes, demostrándose que en una situación en la que se acumula ozono durante condiciones de cielo despejado, tan pronto como se forman nubes el balance de ozono decrece en un factor de 2, dependiendo de las concentraciones de  $\text{NO}_x$  y del pH. Se producen dos efectos que causan esta disminución de ozono, uno directo debido a la rápida reacción que se produce en la fase líquida entre el ozono y ciertos radicales habiendo por tanto, un consumo del mismo; y otro indirecto que resulta de la mayor solubilidad de los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  (habiendo un gasto de los mismos) que de NO y  $\text{NO}_2$ , teniendo como consecuencia la bajada de eficiencia del ciclo de  $\text{NO}_x$  en la producción de ozono (Monod y Carlier, 1999).

En situaciones en las que la cobertura nubosa es muy grande y con lluvia, la formación fotoquímica de ozono en la capa límite planetaria es generalmente insignificante. Sin embargo, la ocurrencia de tormentas es frecuente en situaciones en las que se favorece la formación de ozono. Las tormentas pueden transferir grandes cantidades de contaminantes a la capa límite desde la troposfera libre en períodos de menos de una hora. Debido a ello el ozono puede aumentar por la presencia de rayos en las tormentas, ya que éstos son una fuente efectiva de óxidos de nitrógeno.

La actividad fotoquímica está asociada al calentamiento de la superficie terrestre, el cual producirá un sustancial gradiente de temperatura en la capa de mezcla, favoreciendo los procesos verticales de mezclado, los cuales propiciarán los procesos fotoquímicos y consecuentemente la formación de ozono. La profundidad de la capa de mezcla vendrá determinada por la combinación de factores tales como la velocidad del viento, la cobertura nubosa y la radiación solar.

La topografía de la zona de estudio es un factor muy influyente en los procesos de formación, destrucción y transporte de ozono, ya que determina los flujos de viento dominantes y el transporte de las masas de aire contaminadas. Así mismo, las características de la superficie determinará un mayor o menor calentamiento diurno del terreno, con la consiguiente formación de la capa de mezcla, y el enfriamiento nocturno la formación de inversiones nocturnas. Todo ello repercutirá en la actividad fotoquímica, en el transporte horizontal y en los procesos de mezcla vertical de las masas de aire contaminadas con ozono.

Se puede concluir diciendo que la formación de ozono está afectada por factores tales como:

- ✓ Las condiciones meteorológicas, tanto sinópticas como locales.
- ✓ La intensidad y distribución del espectro de radiación solar.
- ✓ La temperatura.
- ✓ La velocidad y dirección del viento.
- ✓ La nubosidad y las tormentas.

- ✓ La formación de la capa de mezcla.
- ✓ Las características topográficas del terreno.

## **2.7. Concentraciones de ozono**

La concentración de ozono superficial que se mide en un emplazamiento difiere mucho dependiendo de las características de éste y de la época del año. Seguidamente se van a exponer las características más relevantes que presentan las concentraciones de ozono, según se trate de una estación remota, urbana o rural. Incluyéndose información, a medida que se va desarrollando, sobre los ciclos estacionales, las diferencias interhemisféricas, el transporte intercontinental, la evolución que experimenta la masa con ozono en su traslado desde las zonas rurales a urbanas, entre otros aspectos.

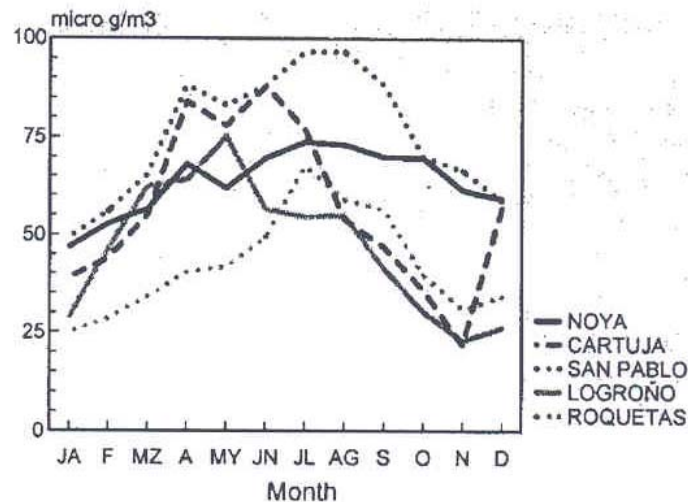
### ***2.7.1. Concentraciones de ozono en estaciones remotas***

Hay numerosas estaciones remotas repartidas por diversos puntos del planeta, caracterizándose por estar alejadas de focos de emisión de contaminantes primarios. Existen programas para la medida de ozono en estaciones remotas, siendo uno de los más extendidos y conocidos el de la Organización Mundial Meteorológica (OMM) desarrollado a través de su programa de Vigilancia Atmosférica Mundial (en inglés Global Atmosphere Watch – GAW). Dentro de este programa se analizan los gases considerados como de efecto invernadero, para ello se tienen una serie de estaciones repartidas por todo el planeta donde se miden diversas sustancias entre ellas el ozono. En España existen cinco estaciones remotas que participan en este programa: San Pablo, ubicada en los Montes de Toledo, en el centro de la Península; La Cartuja, ubicada en Sierra Nevada (Granada); Roquetes, ubicada en la zona del bajo Ebro, al sur de Tarragona; Logroño, a 40 km de la ciudad del mismo nombre y Noia, a 50 km de la ciudad de Santiago de Compostela.

A nivel europeo existe otro programa conocido por las siglas EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) que tiene como objetivo la vigilancia continuada y la evaluación del transporte de larga distancia de los contaminantes atmosféricos en Europa. En España se tienen 16 estaciones que pertenecen a esta red: Toledo, La Cartuja, Roquetes, Logroño, Noia, Mahón, Viznar, Niembro, Campisabalos, Cabo de Creus, Barcarrota, Zarra, Penausende, Els Torms, Risco Llano y O Saviñao. A través del análisis de los ciclos estacionales que se obtienen en cada una de ellas, se puede determinar el origen del ozono que llega a estos emplazamientos.

Las concentraciones máximas mensuales de ozono se pueden encontrar tanto en verano como en invierno, la variación anual de la concentración de ozono, depende de múltiples factores, tales como la proximidad a las fuentes precursoras, la localización geográfica o factores meteorológicos (Monks, 2000). A modo de ejemplo se muestran en la figura 2.2, los ciclos estacionales de cinco estaciones EMEP de España. Estas estaciones se caracterizan, como ya se ha mencionado, por estar enclavadas en entornos rurales o alejados de grandes núcleos de población o de otras fuentes precursoras.

Se puede observar que en todas las estaciones, excepto en la de Roquetes, se obtiene un máximo primaveral, el cual se extiende y se hace más intenso hacia los meses de verano en San Pablo y Noia. Por el contrario, en Logroño y Cartuja el máximo de verano es más pequeño que el máximo relativo registrado en primavera, y por último, Roquetes muestra un claro máximo en verano (Gimeno et al., 1999a).



**Figura 2.2.** Variación estacional de ozono en diferentes estaciones españolas (Gimeno et al., 1999a).

Como ya se ha mencionado, al inicio del presente capítulo, en las primeras series de ozono de Montsouris (1876-1886), se encontraron las concentraciones máximas en primavera. Este mismo comportamiento temporal muestra el máximo de ozono que se mide en zonas remotas, y en la actualidad se considera la ocurrencia del máximo primaveral como un fenómeno ampliamente extendido. Pero, por el contrario, en zonas suburbanas y rurales del hemisferio norte el máximo en la concentración de ozono se encuentra durante los meses estivales, asociado a la producción fotoquímica de ozono.

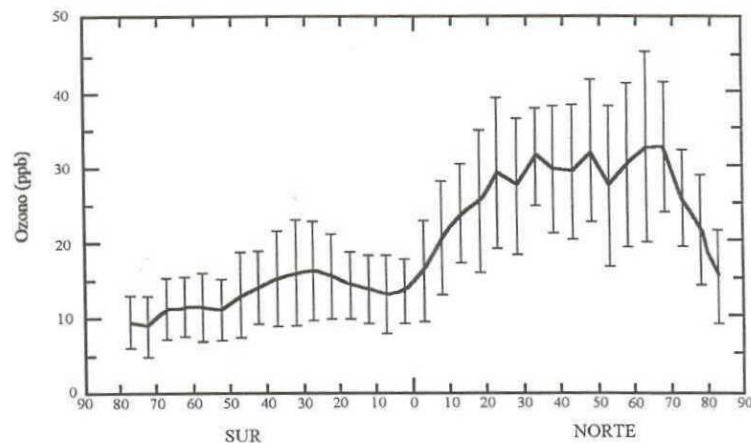
Por tanto, se pueden encontrar máximos absolutos en verano o en primavera, pero también se registran máximos absolutos en verano y relativos en primavera, aunque en determinados emplazamientos el máximo relativo primaveral puede llegar a ser del orden del máximo absoluto de verano.

En el hemisferio norte la ocurrencia de este máximo primaveral ha dado lugar, y es hoy en día, un tema de debate entre la comunidad científica. En la literatura de estos últimos años se puede encontrar estudios con resultados contradictorios relativos al origen de éste. La hipótesis más extendida es el intercambio entre la estratosfera y la troposfera, aunque también se consideran factores geográficos locales o incluso se apunta a que el transporte intercontinental de ozono contribuye al máximo primaveral del mismo modo o incluso puede ser mayor de lo que pudiera ser el intercambio entre la estratosfera y la troposfera (Derwent et al., 2004). Del trabajo realizado por Derwent se obtiene que la contribución al ozono superficial medido en Europa por los intercambios estratosfera-troposfera, sólo representan un 18% del total, mientras que el transporte de ozono desde Norteamérica contribuye en un 20% y el que se transporta desde Asia y llega a Europa contribuye en un 11%, deduciéndose de estos datos que el transporte intercontinental parece ser un factor más importante que los mencionados intercambios entre la estratosfera y la troposfera, y que la contribución de este transporte no es nada despreciable en este tipo de estaciones remotas.

A mencionar son las hipótesis planteadas por Millán et al., (2000) para explicar los máximos estacionales en el levante español. Según este autor, en primavera, con el incremento de la insolación, se producen circulaciones de brisa durante el día, aunque con energía insuficiente para desarrollar circulaciones de retorno en altura. Las estaciones próximas a las fuentes de emisión y a la costa, pudieran registrar concentraciones más elevadas en primavera. Aquellos años en los que en las estaciones del interior también se registran máximos primaverales, son años con primaveras especialmente secas y con gran insolación.

En las estaciones situadas en el interior el máximo primaveral es secundario o no tan intenso, como en las zonas costeras, registrándose el máximo principal durante los meses centrales del año, coincidiendo con un aumento en la insolación, y por tanto con un aumento en la frecuencia e intensidad de las circulaciones de brisa.

Como ya se ha citado anteriormente, tradicionalmente se consideraba que el ozono tenía un único origen, el intercambio de aire entre la estratosfera y la troposfera. Estos procesos tienen igual magnitud en ambos hemisferios, por lo que no debería haber grandes diferencias en la concentración de fondo de la troposfera. Sin embargo, existen evidencias experimentales de un gradiente hemisférico en la concentración de ozono, como se muestra en la figura 2.3, con concentraciones mayores en el hemisferio norte.



**Figura 2.3.** Concentración superficial de ozono según la latitud media a lo largo del océano Atlántico (Winkler, 1988).

A finales de los años 70 ya se apuntaba que existían diferencias entre las concentraciones de ozono registradas en el hemisferio norte y en el hemisferio sur, siendo menores en éste último. Especulándose con la influencia que pudieran tener las actividades humanas en la producción fotoquímica de ozono (Fishman et al., 1979).

La hipótesis de la formación fotoquímica de ozono, tanto en la capa límite planetaria como en la troposfera libre, la cual contribuye a aumentar la concentración de ozono de fondo en la troposfera del hemisferio norte, se apoya efectivamente a que en esta zona se miden concentraciones mayores de sus precursores a nivel troposférico. Otro argumento incide en la distribución entre agua y tierra en ambos hemisferios, ya que en el hemisferio norte la pérdida de ozono superficial por deposición debería ser tres veces mayor que en el hemisferio sur, y aun así la concentración observada es mayor.

A finales de los años 60, Aldaz (1969) estimó que deberían existir diferencias entre el hemisferio norte y sur, teniendo éste último menor superficie de tierra, por tanto, la destrucción de ozono sería también menor y los niveles registrados mayores. Se estimó la deposición en superficie de ozono en la tierra y en el mar en los dos hemisferios, obteniéndose que la mayor deposición se produce sobre la tierra y en el hemisferio norte, siendo la zona comprendida entre los 30° y 60° latitud norte en la que el flujo es mayor ( $41.2 \cdot 10^{10}$  moléculas/cm<sup>2</sup>·s).

De todo lo que se ha expuesto anteriormente, se deduce la importancia que tienen estas estaciones remotas, ya que pueden ofrecer valiosa información sobre diversos aspectos del ozono superficial, como son:

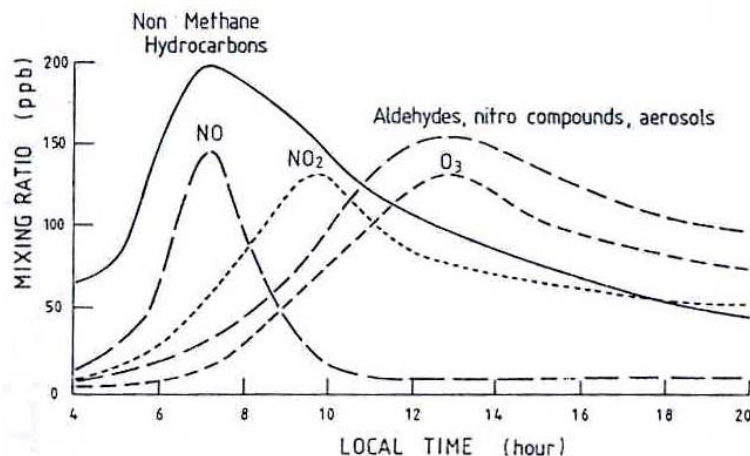
- Los niveles de ozono en la troposfera libre.
- El origen de los máximos de ozono primaverales.
- La contribución del ozono con un origen estratosférico al ozono medido en estas estaciones remotas.
- La influencia de los fenómenos de transporte desde zonas contaminadas o incluso el transporte intercontinental.
- Las diferencias interhemisféricas en las concentraciones de ozono en superficie.

### 2.7.2. Concentración de ozono en zonas urbanas

La química troposférica de una zona contaminada difiere mucho de la de una limpia. En esta última, las concentraciones de ozono serán naturales, pero los precursores de ozono que se emiten en áreas urbanas e industriales son las causantes de que la formación y acumulación de ozono incremente las concentraciones por encima de estos niveles naturales.

La formación de ozono en una zona urbana dependerá de factores tales como la localización, características y niveles de los precursores, dispersión y cercanía a los focos de emisión, niveles de radiación solar o condiciones meteorológicas.

En zonas urbanas contaminadas, en las que existe este tipo de contaminación fotoquímica, las concentraciones de ozono, óxidos de nitrógeno y otros contaminantes secundarios siguen un patrón de comportamiento similar a lo largo del día (figura 2.4).



**Figura 2.4.** Evolución diaria del  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  y COV en una atmósfera urbana contaminada (Colbeck y Mackenzie, 1994).

Las emisiones de hidrocarburos no metánicos y monóxido de nitrógeno son elevadas a primeras horas de la mañana (entre las seis y las ocho horas) como resultado de las emisiones del tráfico. Estas emisiones destruirán parte del ozono residual que todavía quede del día anterior. El  $NO_2$  también aumenta su concentración, alcanzándose su máximo algo más tarde que el  $NO$ , cuando la atmósfera ha alcanzado la suficiente capacidad oxidativa para oxidar al  $NO$  sin el total consumo de ozono.

Desde primeras horas de la mañana, debido a la presencia de estos precursores y al aumento de la radiación solar, la concentración de ozono se va incrementando alcanzándose los valores máximos al mediodía, entre las 12 y las 16 horas, cuando la insolación es elevada y la razón entre  $NO_2/NO$  es grande, es decir, con bajos niveles de  $NO$  que pudieran consumir ozono. Estos ciclos diarios de ozono difieren dependiendo de la época del año y de las características de los emplazamientos urbanos.

Ciertas ciudades presentan unas condiciones meteorológicas muy favorables para la producción de ozono, entre ellas se pueden incluir Atenas (Güsten et al., 1988; Lalas et al., 1987), Los Angeles (Tiao et al., 1975), o Tokyo (Wakamatsu et al., 1999) entre otras. Estas zonas se caracterizan por estar enclavadas en lugares costeros en los que tienen lugar procesos de advección horizontal y recirculación de las masas aéreas contaminadas con ozono. Sobre el mar el ozono y sus precursores encuentran unas condiciones de mayor estabilidad atmosférica, inhibiéndose los procesos verticales y disminuyéndose los procesos de destrucción, de esta manera estas sustancias pueden ser transportadas a otros lugares sin sufrir dispersión o transformación, o bien formar capas residuales, las cuales son transportadas de nuevo tierra adentro por movimientos atmosféricos de escala local. En el caso de Los Angeles y Atenas, la permanencia casi constante de una inversión de subsidencia por debajo de los 1000 m de altura, asociada al desarrollo de la brisa de mar diurna, limita enormemente el volumen de mezcla de los contaminantes emitidos en el área y produce concentraciones de ozono por encima de los  $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

En estos emplazamientos costeros sometidos a circulaciones de brisa, es posible encontrar un máximo secundario por la noche, cuando las masas de aire transportadas tierra adentro durante el día retornan con la brisa de tierra.

Si el emplazamiento es típicamente urbano o está situado muy próximo a vías de circulación, la concentración de ozono observada viene limitada por la de NO emitida, siendo ésta la razón por la que normalmente no se alcanzan altas concentraciones en estaciones de medida urbanas, ya que el NO destruye al ozono.

### ***2.7.3. Concentraciones de ozono en zonas rurales***

El ozono puede ser transportado a distancias largas, aunque generalmente se le asocia con el transporte de escala regional. Originalmente se creía que la contaminación por ozono se restringía a zonas urbanas donde se ubicaban los focos de emisión de precursores. Sin embargo, gracias a la monitorización en zonas no urbanas, se ha conocido que no es un problema de contaminación urbana, sino más bien de escala regional. De hecho, las regiones rurales presentan mayoritariamente concentraciones de ozono más elevadas que las que se registran en las zonas urbanas.

Cuando se ha monitorizado el ozono en zonas rurales situadas a sotavento de zonas urbanas y en las que se puede considerar que las fuentes de precursores locales son irrelevantes, se sugiere que las concentraciones de ozono medidas en estos emplazamientos tienen su origen en el transporte. La vida media del ozono a lo largo dicho transporte viene determinada por la deposición seca en la superficie terrestre. Como ya se ha mencionado en invierno la vida media del ozono es mucho mayor que en verano y puede acumularse gradualmente, a pesar de la baja producción fotoquímica que se produce en esta época. La vida media del ozono en los meses de verano es mucho más corta, por lo que la contaminación fotoquímica más aguda la sufren en estos meses las regiones industrializadas y sus alrededores (Janach, 1989).

Desde una zona urbana el aire se traslada hacia las zonas rurales cargado con contaminantes primarios, a medida que se transporta se va formando ozono, mientras ella contenga óxidos de nitrógeno y COV. Según la masa de aire se aleja de la zona urbana la razón COV/NO<sub>x</sub> aumenta (debido a que los NO<sub>x</sub> son consumidos en los primeros kilómetros) y las concentraciones de ozono aumentan. Inicialmente el aumento de la concentración de ozono se debe a los hidrocarburos más reactivos que pueden actuar durante las primeras horas, posteriormente los menos reactivos serán los encargados de contribuir a la formación de ozono (Colbeck y Mackenzie, 1994).

Con la llegada de la noche la producción fotoquímica cesa y el aire rico en ozono puede quedar atrapado por encima de la capa de inversión nocturna. El ozono en la capa estable es eliminado por deposición seca, mientras que el que se encuentra en la capa superior no sufre estos procesos de eliminación. A la mañana siguiente los niveles de ozono subirán de forma rápida, cuando esta capa de inversión se rompa y el ozono residual llegue a la superficie gracias a los procesos de mezclado.

La forma que presenta la curva diaria de ozono dará mucha información sobre los fenómenos de transporte, formación y eliminación de ozono en un lugar, de tal manera que se podrá conocer si el ozono allí presente tiene un origen local o regional.

La variación diaria de ozono en áreas rurales muestra diferencias significativas según la época del año. Durante el verano las concentraciones de ozono suelen presentar un sistemático ciclo diario y por el contrario, durante los meses de invierno las concentraciones pueden permanecer casi constantes a lo largo del día.

En Europa la concentración de ozono cerca de la superficie en las zonas rurales se ha incrementado en un factor de dos en los últimos cien años (Volz y Kley, 1988). Este incremento ha tenido lugar preferentemente en los meses de verano, aunque en los últimos años también se ha visto reflejado en los niveles invernales (Janach, 1989).

Las concentraciones medias diarias de ozono en verano están entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en las zonas rurales de los Estados Unidos y Europa, mientras que las concentraciones máximas varían entre  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Logan, 1985). Sin embargo, se han encontrado valores muy superiores a estos en zonas rurales del este de Estados Unidos, donde se alcanzan valores de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , llegando a obtenerse estos niveles en regiones muy extensas, siendo muy frecuente alcanzar los  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Logan, 1989).

#### **2.7.4. Altas concentraciones de ozono. Episodios**

Se considera la ocurrencia de un episodio de ozono a concentraciones elevadas de este gas durante un tiempo prolongado en una zona determinada. Estos niveles elevados de ozono se forman a partir de las ya mencionadas reacciones fotoquímicas, bajo una serie de condiciones meteorológicas favorables. De forma general se va a presentar cuales son las condiciones meteorológicas idóneas para la formación de este tipo de situaciones (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):

- a) La intensidad de la radiación solar incidente debe ser alta, pues es la que inicia las reacciones fotoquímicas, estas se tienen con cielos despejados y ángulos solares elevados.
- b) La temperatura debe ser elevada (superior a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), lo cual favorece la velocidad de muchas reacciones y aumenta la tasa de emisión por evaporación de muchos compuestos orgánicos volátiles, tanto biogénicos como antropogénicos.
- c) La velocidad del viento debe ser baja, sobre todo en las zonas urbanas e industriales, es decir en las zonas de emisión, pues de esta manera se favorece la escasa dispersión horizontal y las masas de aire presentes en la zona se enriquecen bien de contaminantes primarios.
- d) Una capa de mezcla bien delimitada, de forma que los contaminantes tanto primarios, como los secundarios que se están formando por las reacciones fotoquímicas, estén confinados en dicho volumen, favoreciendo las reacciones fotoquímicas.

Las condiciones que se han expuesto están generalmente asociadas con situaciones anticiclónicas, típicas de los meses de primavera y verano, y que persisten durante algunos días.

## 2.8. Efectos causados por el ozono

Debido al carácter oxidante del ozono, en la capa superficial la presencia de éste tiene una serie de implicaciones ambientales, afectando a la salud humana, la vegetación, los materiales o incluso teniendo repercusión en el clima. Seguidamente se van a presentar los hechos más destacables de estos efectos.

### *Efectos en la salud*

El ozono debido a su gran capacidad oxidante, se conoce que es un gas muy irritante desde finales del siglo XIX. La investigación de los efectos que causa la contaminación por ozono en humanos se ha centrado mayoritariamente en analizar los efectos causados por exposiciones agudas.

Lippman (1989) resume la naturaleza y características de la respuesta del sistema respiratorio ante exposiciones a ozono, demostrando que se producen alteraciones de tipo funcional y bioquímico, encontrándose como principales síntomas la aparición de tos y dificultades para respirar.

Aparte de estudios individualizados, también se han realizado estudios epidemiológicos sobre los efectos causados por el ozono. Uno de los primeros que se realizó fue en los Angeles (Hammer et al., 1974), donde se observaron diariamente los síntomas de un grupo de estudiantes. Estos síntomas se relacionaban con los datos diarios de contaminantes ambientales, que registraba una estación de medida cercana. La irritación de ojos, tos y molestias en el pecho se incrementaban coincidiendo con los máximos horarios de ozono, observándose la misma tendencia con los dolores de cabeza.

A continuación se resume cuáles son los principales efectos y síntomas que causa el ozono en la salud.

*Irritación del sistema respiratorio.* Los síntomas de esta irritación se manifiestan con la aparición de tos, irritación de garganta y/o experimentación de sensación extraña en el pecho. Estos síntomas pueden perdurar unas horas después de la exposición al ozono.

*Reducción de la función pulmonar.* La reducción de la función pulmonar se refiere a la disminución del volumen de aire que se inhala cuando se hace una inspiración profunda y la velocidad a la que se exhala. El ozono puede hacer que se vuelva más difícil respirar profundamente.

*Empeora el asma.* Con niveles de ozono elevados las posibilidades de sufrir ataques de asma es mayor, este hecho se debe a que el ozono hace que se aumente la sensibilidad a los alérgenos, los cuales son los agentes más comunes que producen los ataques de asma.

*Inflamación y daños en el recubrimiento del pulmón.* El ozono daña las células que recubren los espacios de aire del pulmón. Pasados unos días de la exposición, las células dañadas son repuestas y las células muertas se descartan. Si este tipo de daño ocurre repetidamente, el pulmón puede cambiar permanentemente de manera que puede causar efectos a largo plazo en la salud.

### *Efectos en la vegetación*

Los fotooxidantes y especialmente, el ozono, han sido considerados como dañinos para la vegetación desde los años 80, aunque en California ya se detectaron sus efectos en los años 50 (Haagen-Smit, 1952). Sin embargo, durante las últimas dos décadas es cuando el ozono se ha convertido en un tema de preocupación en Europa, debido a las evidencias que indican que las concentraciones de ozono que se presentan habitualmente en nuestro continente puedan causar diversos efectos negativos sobre la vegetación, incluyendo daños visibles en las hojas, reducciones en el crecimiento y en la reproducción.

El ozono tiene efectos muy diversos sobre los organismos vivos, que abarcan desde daños celulares hasta efectos en el crecimiento si la dosis es lo suficientemente alta como para sobrepasar la capacidad de reparación de la planta (Sanz et al., 2001).

El grado de resistencia de la planta a la acción del ozono está controlado por factores internos, como sus características genéticas y estado de desarrollo. Y por factores externos, como las condiciones climáticas y edafológicas. Se ha comprobado que la temperatura aumenta la sensibilidad de la planta al ozono y que tanto la luz, como la humedad relativa inducen una mayor absorción, al favorecer la apertura estomatal.

Los síntomas producidos en las plantas dependen de la variedad de la planta, la concentración, la duración de la exposición y la presencia de otros contaminantes. De forma resumida, en la tabla 2.2 se exponen los daños más típicos que se observan en las hojas de las distintas plantas.

Planta	Síntomas en las hojas
judía	oscurecimiento y clorosis
pepino	puntos blancos
uva	puntos rojos y negros
cebolla	manchas negras y las puntas secas
patata	manchas grises y clorosis
soja	oscurecimiento y clorosis
tabaco	manchas blancas y grisáceas
sandía	manchas grises

**Tabla 2.2.** Síntomas más típicos observados en plantas que más comúnmente son afectadas por ozono.

Se ha mostrado que el ozono es el mayor contaminante fotoquímico para los bosques a nivel global. Los modelos globales de previsión de ozono indican que el 4 % de los bosques están expuestos a concentraciones de ozono superiores a los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , valor que se incrementará al 50% para el 2100 (Fowler et al., 1999).

### *Efecto en materiales*

Los daños producidos por el ozono en los materiales se está estudiando desde hace varios años. Los materiales son susceptibles de ser oxidados por una sustancia tan oxidante como el ozono, atacando preferentemente materiales formados por elastómeros, fibras textiles o pinturas. Con el fin de protegerlos de esta agente oxidante, se utilizan antioxidantes, para minimizar los efectos producidos y reducir los costes que supone la reposición de estos materiales.

Pero no sólo preocupa los efectos causados por el ozono en materiales expuestos al aire libre, sino también los que se encuentran en lugares interiores, ya que se ha demostrado que el ozono puede atacar material fotográfico, ser el responsable del deterioro de libros o de pinturas.

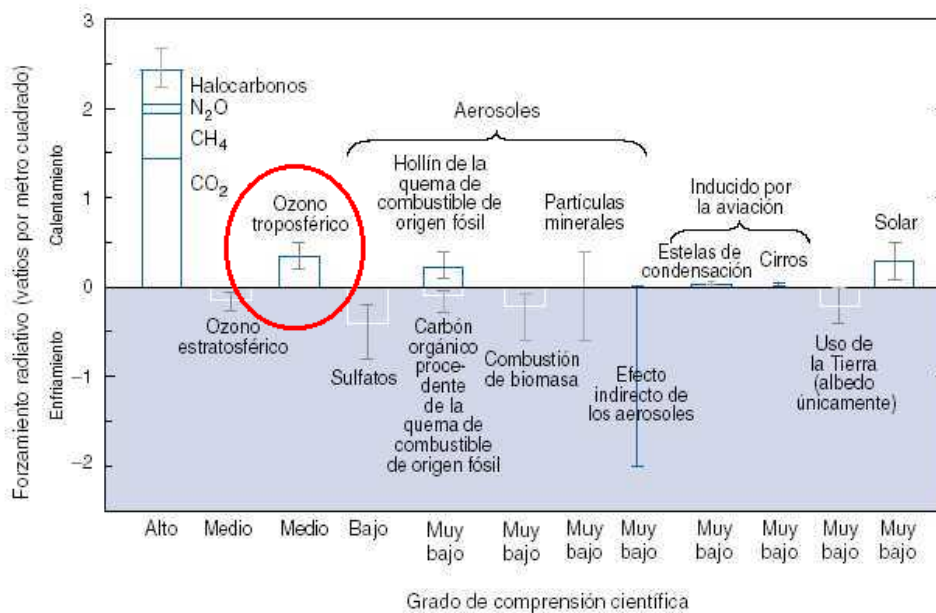
Como consecuencia de ello, son numerosas las galerías de arte, archivos y bibliotecas, así como muchos museos que tienen establecidos unos valores límite de concentraciones de ozono (Colbeck y Mackenzie, 1994).

### *Efecto en el clima*

El ozono, al igual que el CO<sub>2</sub> es un gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento de la superficie terrestre. Sin embargo, a diferencia de otros gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o N<sub>2</sub>O) no se distribuye uniformemente en la atmósfera, ni espacial ni temporalmente. El ozono tiene unas bandas de absorción fuertes en el rango del ultravioleta, visible e infrarrojo (Anexo I) contribuyendo al calentamiento global del planeta.

Los estudios realizados a finales de la década de los 70 apuntaban la influencia que pudiera tener en el clima el aumento de los niveles de ozono en el hemisferio norte, estimándose con los modelos de la época, que si se duplicaba las concentraciones de ozono que se medían en aquellos años, la temperatura se podía incrementar en término medio un grado, aunque el aumento sería mayor en el hemisferio norte que en el sur debido a la diferente distribución de este gas en los dos hemisferios (Fishman et al., 1979).

Según el último informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) del 2001, el ozono muestra un forzamiento radiativo positivo, es decir contribuye al calentamiento, según se puede apreciar en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Forzamiento radiativo medio anual del sistema climático del año 2000 con respecto a 1750 (IPCC, 2001).

Según se indica en el citado informe: “Se calcula que la cantidad total de ozono en la troposfera ha aumentado un 36% desde 1750, principalmente a causas de las emisiones antropogénicas de diversos gases que contribuyen a la formación de ozono, lo cual correspondería a un forzamiento radiativo de 0.35 W·m<sup>-2</sup>. El forzamiento no varía considerablemente de una región a otra y responde mucho más rápidamente a los cambios en las emisiones, que los gases de efecto invernadero de larga duración, como el CO<sub>2</sub> (IPCC, 2001)”.

## 2.9. Normativa referente a la contaminación por ozono

Debido a los efectos perjudiciales que sobre las plantas, la salud y los materiales tienen la contaminación por ozono, las autoridades han promovido y dictado una serie de normas con el fin de proteger y disminuir los problemas que genera este tipo de contaminación. En materia de contaminación por ozono la Unión Europea ha dictado dos directivas:

- Directiva 92/72/CE. Relativa al ozono en el aire ambiente, la cual fue derogada por la del 2002.
- Directiva 2002/3/CE. Relativa al ozono en el aire ambiente.

Estas directivas fueron adoptadas por el ordenamiento jurídico español en los siguientes Reales Decretos:

- Real Decreto 1494/1995, del 8/9/1995. Relativo al ozono en el aire ambiente (BOE 230 de 26 de septiembre de 1995), el cual fue derogado por el de 2003.
- Real Decreto 1796/2003 de 26 de diciembre. Relativo al ozono en el aire ambiente (BOE de 13 de enero de 2004)

La normativa vigente corresponde a este último Real Decreto de 2004. En dicho decreto se establecen una serie de umbrales para la protección de la población y otros para la vegetación.

- Umbrales de protección a la salud humana.
  - Umbral de protección a la salud:  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como máximo de las medias octohorarias.
  - Umbral de información a la población:  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como promedio horario.
  - Umbral de alerta a la población:  $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como promedio horario.
- Umbrales de protección a la vegetación.
  - Protección de la vegetación  $\text{AOT}_{40} = 6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ , como suma de los valores horarios acumulados de mayo a julio
  - Protección de los bosques  $\text{AOT}_{40} = 20000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ , como suma de los valores horarios acumulados de abril a septiembre.

Este parámetro  $\text{AOT}_{40}$ , expresado  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ , será la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ , a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores medios entre las 8 y las 20 horas (GTM). El objetivo de utilizar este coeficiente es conocer no sólo la exposición aguda y de corta duración, sino la exposición al contaminante en períodos largos de tiempo, con el fin de conocer mejor los daños que el ozono produce sobre las especies vegetales.

Además, se definen una serie de valores objetivo, que deberán cumplirse en 2010 y unos valores objetivo a largo plazo los cuales se deberán cumplir en 2020.

- Valores objetivo para 2010.
  - Valor objetivo para la protección de la salud humana. No se deberá superar más de 25 días al año, como valor promedio en un período de tres años, los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como máximo de las medias octohorarias del día.

- Valor objetivo para la protección de la vegetación. No se deberá superar los  $18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$  de promedio en un período de cinco años del parámetro AOT40, calculado con los valores horarios de mayo a julio.
- Valores objetivo a largo plazo, para el 2020.
  - Objetivo a largo plazo para la protección de la salud humana. No se deberá superar los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como máximo de las medias octohorarias del día en un año civil.
  - Objetivo a largo plazo para la protección de la vegetación. No se deberá superar el parámetro AOT40 en un valor de  $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$  calculado a partir de los valores horarios de mayo a julio.

## 2.10. Antecedentes de la investigación sobre ozono en España

Los primeros estudios que se realizaron sobre el ozono en España datan del año 1944, en los que Baltá y Catalá publican una monografía titulada “El problema de la ozonosfera”. Unos años más tarde, en 1960 Catalá y Calvo realizaron en el Observatorio Meteorológico de Valencia los primeros ozonosondeos de España (Cisneros y Manzano, 1997). A principios de los años 70, concretamente en el 1973, Catalá comenzó las medidas de ozono superficial en la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, utilizando luminiscencia en etileno. Estas investigaciones continúan durante la segunda mitad de esta década, teniéndose como objetivo estudiar las variaciones temporales de la concentración de ozono en Madrid e investigar acerca de su posible formación fotoquímica en la ciudad (Zurita, 1979).

A principios de los años ochenta el interés sobre el ozono superficial continúa, estudiándose la influencia de las variables meteorológicas en los niveles máximos de ozono (Serrano, 1985). Además, se quiso conocer qué impacto pudiera tener éste en zonas rurales y agrícolas, diseñándose un método para medirlo sin necesidad de recurrir a los analizadores de ozono habitualmente utilizados. Este método consistió en utilizar el agrietamiento del caucho como índice de la exposición al ozono (Serrano, 1989).

A principios de la década de los noventa, los estudios sobre ozono en España comenzaron a ser más numerosos. La zona centro de la Península Ibérica sigue siendo una de las regiones más interesadas en esta problemática, debido a los problemas de contaminación fotoquímica que se generan en una ciudad de las características de Madrid.

Entre los años 1992 a 1995, el Ciemat realizó un trabajo destinado a profundizar en el conocimiento de los procesos físico-químicos que gobiernan la formación y el transporte de ozono en la cuenca aérea de Madrid (Plaza et al., 2000).

El área de estudio se amplía y comienzan a realizarse trabajos sobre este tema en el levante español (Martín et al., 1991; Millán et al., 1997), en la zona noroeste de la Península (Peña et al., 1999) donde se estudia la influencia que tiene la central térmica de As Pontes (La Coruña) en las concentraciones de ozono. Sin olvidar, que se realizan varios trabajos para conocer los niveles de ozono que se tienen en distintos puntos de la geografía española, con ayuda de los datos suministrados por las estaciones EMEP (Gimeno et al., 1999 a,b,c,d) o con los niveles medidos en diferentes estaciones pertenecientes a diversas comunidades autónomas (Velázquez, 1997).

A mediados de la década de los 90, se realizó un interesante trabajo en la zona de Tenerife, concretamente con los niveles medidos en el Observatorio de Izaña, en el que se utilizó el ozono como trazador para conocer la dinámica atmosférica de la región subtropical del Atlántico Norte (Cuevas, 1995).

En el año 2000, la monitorización de ozono en España se realiza de forma continuada en multitud de puntos, gracias a la operatividad de las Redes de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire que se distribuyen por diferentes comunidades autónomas. Sin embargo, cuatro son las zonas que se dedican principalmente a profundizar sobre el ozono superficial, la zona centro, el levante, la zona norte (concretamente la zona de Bilbao) y las Islas Canarias, aunque se realizan trabajos puntuales en otros lugares.

La zona centro al ser la región donde antes se comenzaron este tipo de investigaciones, en la actualidad los trabajos que se realizan van dirigidos hacia temas de modelización fotoquímica (San José et al., 2005; Palacios et al., 2002).

En las Islas Canarias se dispone de medidas de ozono en distintos niveles, pudiendo determinarse las concentraciones de ozono en la capa de mezcla (Rodríguez y Guerra, 2001) o en la troposfera libre, así como utilizarse como trazador de las masas de aire. Llegando a evidenciarse las intrusiones de ozono con un origen estratosférico o el transporte de ozono desde Europa o Norteamérica (Rodríguez et al., 2004).

La zona noroeste de España, concretamente en la zona de Bilbao, se producen importantes episodios contaminantes de ozono, originados por las emisiones industriales, el transporte y por unas condiciones meteorológicas muy características, que hacen que se desarrollen procesos locales de origen térmico que causan estas concentraciones altas (Gangoiti et al., 2002). Además, en los últimos años se está constatando la importancia que tiene el transporte de ozono a escala regional, puesto que el ozono que se mide en Bilbao puede ser atribuido al que se transporta desde el sudoeste de Francia, a través del Mediterráneo, entrando en la Península Ibérica por el levante y actuando el valle del Ebro como canal natural de transporte, hasta llegar éste al Cantábrico (Alonso et al., 2000).

La zona del levante español lleva liderando varios años la investigación sobre contaminación fotoquímica en el Mediterráneo occidental. La Comisión Europea ha financiado a finales de los años 80 y principio de los 90 varios proyectos dirigidos a esta problemática. El estudio de las circulaciones atmosféricas en la región nororiental de la Península Ibérica se llevó a cabo durante el proyecto MECAPIP (Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula), desarrollado entre los años 1988 a 1991, a este le siguieron otros como el RECAPMA (Regional Cycles of Air Pollutants in the Western Mediterranean Area), desarrollado entre 1990 y 1992 (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001).

Gracias a estos estudios se ha podido conocer que el transporte y los ciclos de los contaminantes fotoquímicos en el sur de Europa y regiones del Mediterráneo, son muy distintos a las del norte y centro del continente. A destacar son los resultados obtenidos en la zona del levante español, donde se indica que en condiciones de alta insolación y durante el desarrollo de la brisa diurna los contaminantes como el ozono son transportados tierra adentro, y debido a la existencia de zonas montañosas, éstas actúan como chimeneas orográficas, creándose una serie de flujos de retorno en altura que producen una serie de estratos de reserva. Este sistema de estratos de reserva puede llegar hasta los 3 ó 4 km de altura. Con el cese de la actividad solar, estos procesos decaen y cesan al anochecer, de tal forma que estos estratos ya formados descienden, encontrándose a primeras horas del día siguiente a una altura de entre 1 a 1.5 km (Millán et al., 2000).

En la zona sur de la Península, han sido muy escasos los estudios sobre ozono, sin embargo a finales de los años 90 se realizó en Málaga una investigación destinada a conocer las concentraciones de ozono en un lugar urbano y en uno rural, con las medidas realizadas en el período de 1996 a 1999, estudiándose estas concentraciones y la influencia que tienen sobre ellas las variables meteorológicas, y las inyecciones estratosféricas utilizando medidas simultáneas de  $^7\text{Be}$ . (Cañete, 2000).

De lo anteriormente expuesto se deduce que la zona de estudio, como es la provincia de Huelva, enmarcada en el sudoeste de la Península Ibérica es una de las regiones que presenta unas condiciones más favorables para la formación de ozono y por el contrario, no se ha realizado ninguna investigación de estas características. De ahí lo necesario e interesante de este trabajo, que en forma de Tesis, pretende arrojar algo de luz a la problemática que presenta el ozono superficial en esta región.

*Capítulo III*

---

**Instrumentación, estaciones de medida y  
bases de datos**

### 3.1. Introducción

Se dedica el primer apartado de este capítulo a la instrumentación utilizada. Se indica el principio físico en el que se fundamenta la medida, realizándose una descripción física del instrumento, así como el método por el que el analizador obtiene las concentraciones de ozono; seguidamente se exponen las calibraciones y el mantenimiento que se ha hecho a los analizadores de ozono, para terminar con una breve descripción del sistema de adquisición de datos.

A continuación se describen las principales características de las cuatro estaciones de medida: El Arenosillo, Cartaya, Huelva y Valverde. El último apartado se dedica a la base de datos utilizada, exponiéndose el proceso de depuración de datos que se ha realizado, cómo se han obtenido los distintos estadísticos y qué criterios de calidad se han aplicado, para finalizar mostrando las herramientas diseñadas para el tratamiento de los datos.

### 3.2. Instrumentación

Seguidamente se expone de forma detallada las principales características de la instrumentación utilizada para la medida de las concentraciones de ozono superficial, el principio y el método de medida, las calibraciones, el mantenimiento y el sistema de adquisición de datos.

#### 3.2.1. Analizadores de ozono

En el capítulo II ya se han descrito las diferentes técnicas de medida de la concentración de ozono superficial. Para la realización de este trabajo, la concentración de ozono se ha medido con instrumentos de la marca y modelo Dasibi 1008 RS (figura 3.1). Los cuatro analizadores utilizados en los cuatro emplazamientos son del mismo modelo, tres de los cuales fueron cedidos por el Departamento de Física de la Tierra y Meteorología de la Universidad Complutense de Madrid. Por esta razón, y con objeto de identificarlos, se les ha denominado UCM1 (instalado en la estación de Valverde), UCM2 (instalado en la estación de Cartaya) y UCM3 (instalado en la estación de Huelva). El analizador instalado en la Estación de Sondeos Atmosféricos (ESAt) de El Arenosillo es propiedad del INTA y se le ha denominado INTA.

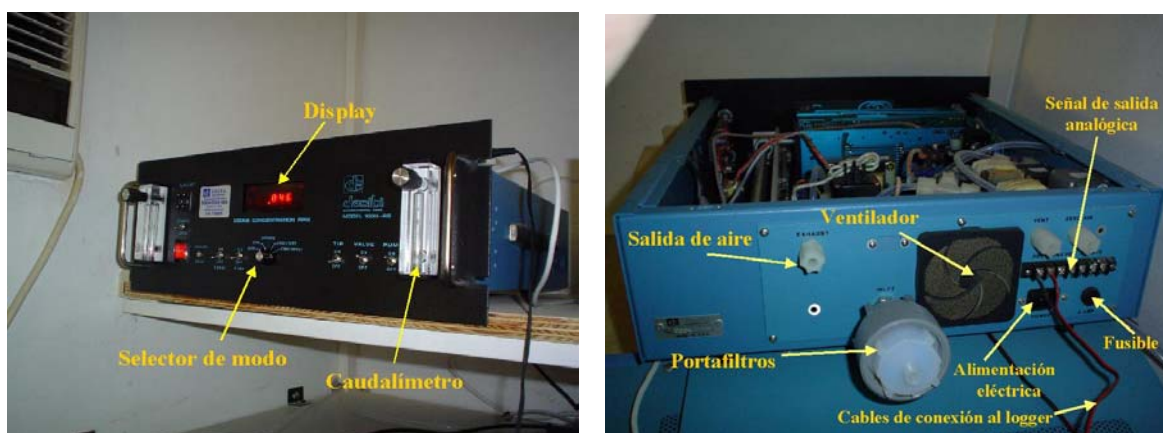


Figura 3.1. Parte frontal y trasera de los analizadores de ozono Dasibi 1008.RS.

Las características técnicas y especificaciones de estos instrumentos se exponen en la tabla 3.1.

Especificaciones	Rango	Especificaciones	Rango
Intervalo de medida	1 ppb – 1 ppm	Temperatura	0 – 45 °C
Precisión	1ppb	Presión	0.66 – 1.20 atm
Caudal	2 L/m	Offset	0 – 9 ppb
Ciclo de medida	10 s		

**Tabla 3.1.** Características técnicas del Dasibi 1008. RS.

### 3.2.2. Principio de medida

Para la medida de la concentración de ozono, el analizador utiliza la técnica de absorción en el rango ultravioleta, que como indica su nombre consiste en la absorción que la molécula de ozono realiza en este rango de radiación ultravioleta de una determinada longitud de onda, teniendo su fundamento físico en la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la concentración de ozono con la intensidad de la radiación medida.

$$I = I_0 e^{-LC\alpha} \quad (3.1)$$

donde,

$I_0$ : es la intensidad de la radiación transmitida por la muestra de aire sin ozono, después de atravesar la celda de absorción.

$I$ : es la intensidad de la radiación transmitida por la muestra de aire con ozono, después de atravesar la celda de absorción.

$\alpha$ : coeficiente de absorción del ozono en condiciones estándar de presión y temperatura, con un valor de  $\alpha = 308 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ , a una longitud de onda de 253.7 nm.

$L$ : longitud del camino óptico.

$C$ : concentración de ozono en condiciones estándar (1 atm, 0 °C).

El parámetro que interesa conocer es “ $C$ ” que se obtiene despejando de la ecuación (3.1).

$$C = \frac{1}{L\alpha} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.2)$$

La concentración de ozono así expresada viene dada como la presión parcial de ozono en unas condiciones de presión y temperatura determinadas. Para obtener la concentración de ozono en unidades convencionales como ppb (la conversión a  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  se expone en el Anexo I) y en condiciones estándar hay que aplicar un factor de corrección definido por la letra  $K$ .

$C$  y  $c$  están relacionadas linealmente por  $K$  y se requieren los diferentes valores cuantitativos de  $K$  para cada una de las unidades deseadas de interés de  $C$ . Por tanto, utilizando el factor de proporcionalidad, la relación entre  $c$  y  $C$  viene dada por:

$$c = KC \Rightarrow C = \frac{c}{K} \quad (3.3)$$

El factor  $K$  está compuesto de dos elementos, un factor de conversión a condiciones estándar de temperatura y presión,  $K_{STP}$  y un factor de corrección de temperatura y presión,  $CF_{TP}$ , de forma que  $K$  se puede escribir de la siguiente forma:

$$K = K_{STP} CF_{TP} \quad (3.4)$$

Donde  $K_{STP}$  es el factor de conversión de atmósferas a ppm y el factor  $CF_{TP}$  es el de la corrección de la concentración por cambio en la densidad del aire por temperatura y presión del aire ambiente distinto de 1 atm y 0° C. El valor de  $K_{STP}$  para expresar la concentración en ppm es  $10^6$  ppm/atm. Para corregir  $K$  de condiciones ambientes a condiciones estándar de presión y temperatura, se debe utilizar las leyes de los gases ideales. A causa de la definición de condiciones estándar de 0 °C y 1 atm, para el coeficiente de absorción, estas se definen como 1 atm y 273.15 K, de tal manera que el factor de corrección de temperatura y presión es:

$$CF_{TP} = \frac{T}{(273.15)P} \quad (3.5)$$

Combinando las expresiones (3.4), (3.5) y la (3.2) se obtiene la concentración de ozono expresadas en ppm, con las correspondientes correcciones de presión y temperatura.

$$c = \frac{10^6 P_0 T}{L P T_0 \alpha} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3.6)$$

donde,

$P_0$ : es la presión estándar, 1 atm.

$P$ : es la presión de la muestra de gas en la celda de absorción (la cual es algo superior a la presión del laboratorio donde se encuentra el analizador, por efecto de aspiración del aire de la bomba).

$T_0$ : es la temperatura estándar (273 K)

$T$ : es la temperatura del gas de muestra en la celda de absorción. Generalmente son unos 10-12 K más que la temperatura del laboratorio, por el calentamiento del instrumento.

En la expresión (3.6) todos los parámetros son conocidos excepto  $I$  e  $I_0$ , que son las dos intensidades medidas en cada ciclo de medida. De esta forma a partir de estos dos valores de intensidad se podrá determinar la concentración de ozono.

### 3.2.3. Descripción física del instrumento

El analizador de ozono Dasibi 1008. RS se divide en tres sistemas: sistema óptico, neumático y electrónico (figura 3.2), cuyas funciones se describen a continuación (Dasibi, 1990).

#### *Sistema óptico*

El sistema óptico está compuesto por una lámpara de ultravioleta, un banco óptico o celda de absorción, y un detector (figura 3.3). La función que tiene el sistema óptico es determinar cuantitativamente la luz que atraviesa el banco óptico, por lo que a este conjunto de elementos (banco, lámpara y detector) se le conoce como fotómetro.

La lámpara es una fuente de radiación ultravioleta de vapor de mercurio a baja presión, con el 92 % de su salida concentrada en la línea de emisión de 253.7 nm, donde la absorción por la molécula de ozono es máxima (Anexo I). Las emisiones a longitudes de onda más cortas quedan eliminadas por un filtro óptico situado alrededor de la fuente, evitándose de esta forma cualquier emisión a 185 nm, longitud de onda a la que se produce la generación de ozono.

El banco óptico, o celda de absorción, es una cámara de 71 cm de longitud formada por dos tubos de pyrex y ventanas de cuarzo que aíslan físicamente el gas de la lámpara y los detectores, y espejos de cuarzo en un bloque óptico triangular que reflejan la luz ultravioleta con un ángulo de 180°. El banco óptico es una cámara sellada, para contener y aislar físicamente la muestra del gas.

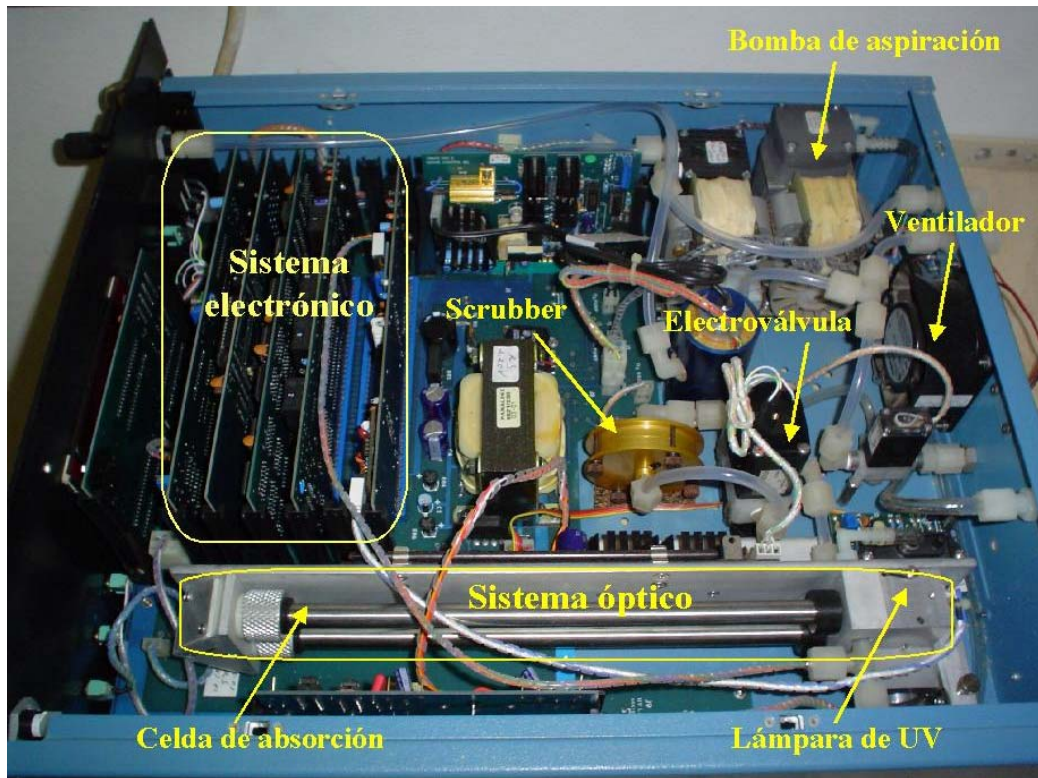


Figura 3.2. Interior del analizador de ozono Dasibi 1008. RS.

Se tiene una ventana de cuarzo que permite que el haz de luz ultravioleta atraviese la cámara desde la lámpara al detector. Para aquellos detectores con largo recorrido del haz óptico, éste debe ser doblado para entrar en el instrumento, en este caso las ventanas de cuarzo están instaladas en un bloque óptico triangular.

El detector es un diodo de telurio de cesio, sin respuesta a la luz visible, con un paso de banda ancho centrado cerca de 253.7 nm. La selectividad óptica total de la lámpara y el detector juntos es tal que más del 99.5 % de la corriente del detector se debe a los 253.7 nm de luz.

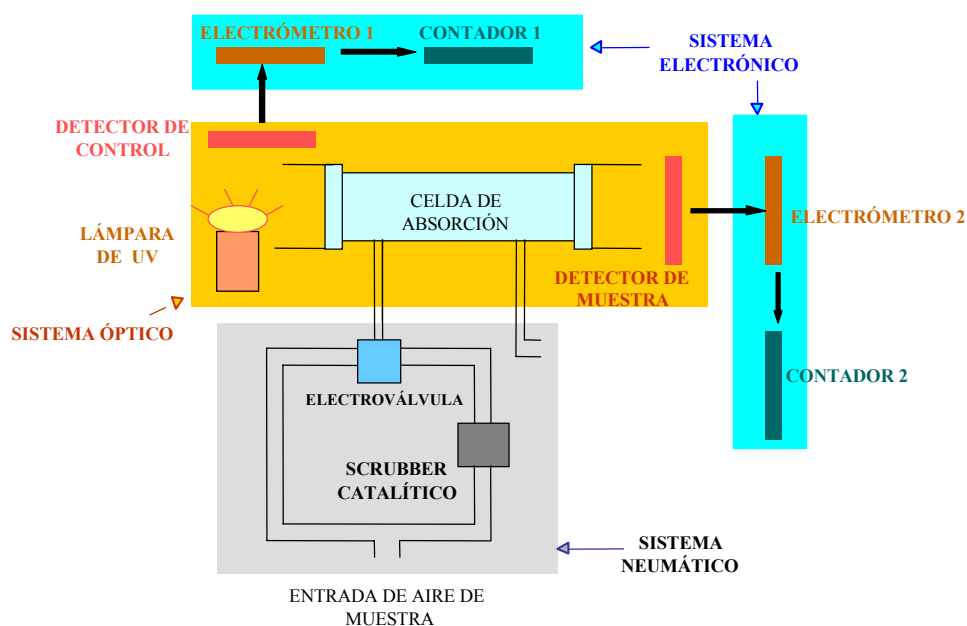


Figura 3.3. Sistemas óptico, neumático y electrónico.

El detector proporciona una señal eléctrica que es directamente proporcional a la cantidad de radiación ultravioleta que incide sobre la superficie. Por otra parte, la intensidad de la radiación ultravioleta que atraviesa el banco óptico es atenuada por el ozono presente en la muestra del gas durante el ciclo de medida de acuerdo con la ley de Lambert-Beer.

#### *Sistema neumático*

El sistema neumático está compuesto por una electroválvula, un caudalímetro, una bomba, el “scrubber” de ozono, y una serie de conexiones y tuberías (figura 3.2 y 3.3).

La válvula de gas, o electroválvula, es una válvula de diafragma de teflón de doble entrada y una sola salida. Se activa por un solenoide que se conecta y desconecta por una señal procedente del sistema electrónico.

El caudalímetro, que se ubica en la parte frontal del instrumento (figura 3.1), está montado entre la puerta de la salida del banco óptico y la salida de evacuación del instrumento. La tasa de caudal viene determinada por los requerimientos del “scrubber” de ozono, y la medida de ozono es independiente del caudal. El límite inferior de la tasa de caudal es 1.5 L/min y el superior de 3.5 L/min. El límite superior de la tasa de caudal viene definido por la conversión del ozono a oxígeno diatómico en el “scrubber”, ya que a caudales más elevados no se tiene tiempo a que esta reacción se produzca y por tanto, a que el “scrubber” realice su función.

El sistema neumático contiene una bomba de tipo veleta rotatoria cuya función consiste en empujar la muestra de gas al sistema.

El “scrubber”, o limpiador de ozono, es un dispositivo formado por un bloque de aluminio de dos piezas que contienen un cartucho sustituible, formado por una serie de mallas cubiertas de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ). La función que tiene el  $MnO_2$  es la de catalizar la reacción de ozono a oxígeno diatómico. No reaccionando con el  $MnO_2$ , por tanto, la muestra que entra en el sistema a través de la celda de absorción después de pasar por este filtro se conserva intacta, excepto en el ozono que ha sido eliminado.

Todas las conexiones y tuberías que están en contacto con la muestra de aire que contiene ozono, son de teflón o kynar, con el fin de mantener la integridad de la muestra y que no haya pérdidas de ozono por reacción con algún elemento no inerte al ozono. El kynar es un fluoroplástico de color blanquecino con propiedades químicas similares a las del teflón, pero superior en cuanto a resistencia mecánica.

#### *Sistema electrónico*

La parte electrónica del equipo está formada por dos electrómetros, dos contadores, un baritransmisor y un termómetro, así como una serie de tarjetas electrónicas (figura 3.2 y 3.3).

Los dos electrómetros, denominados de control y de muestra, proporcionan una frecuencia fija de salida el primero y el segundo convierte la energía eléctrica proveniente del fotodetector en pulsos de frecuencia.

La salida de corriente de bajo nivel del detector de muestra es medida por la tarjeta de canal de muestra, que contiene un circuito eléctrico llamado electrómetro. El electrómetro convierte la corriente del detector de un nivel extremadamente bajo en una frecuencia que es directamente proporcional al valor de esta corriente.

Esta frecuencia es aplicada como una cadena de pulsos a la entrada de un contador, cuya función es contar los pulsos obtenidos durante los ciclos de muestreo y de referencia. A través del número de pulsos acumulados en el contador se obtiene la concentración de ozono y se presenta en el “display” alfanumérico del panel frontal. Además, el instrumento la convierte en un voltaje analógico, disponible en los terminales de salida del panel trasero.

La temporización de los ciclos de medida de gas de muestra y gas cero viene proporcionada por la tarjeta de canal de control. Para este propósito se utiliza generalmente un contador de frecuencia fija. La frecuencia del canal de control puede estar generada por una tarjeta que contiene un electrómetro que funciona casi igual al electrómetro del canal de muestra. La corriente de entrada de este electrómetro de control viene proporcionada por un detector de control. La fuente de radiación ultravioleta para el detector de control es la misma lámpara de ultravioleta del banco óptico empleada para el canal de muestra. Sin embargo, para este detector de control, la radiación no es atenuada por los gases absorbentes, porque su posición es distanciada respecto al banco óptico y en visión directa de la lámpara de ultravioleta (figura 3.3), respondiendo sólo a cambios en la radiación debidos a la misma lámpara.

Los dos contadores de control de tiempos y de muestra, cuentan el número de pulsos que provienen de los electrómetros, y por tanto, realizan la función de integrar la señal durante un tiempo dado.

El barotransmisor y el termómetro están unidos a sus correspondientes tarjetas electrónicas y su función es proporcionar la información necesaria para realizar las correcciones de presión y de temperatura.

La tarjeta electrónica que incluye un microprocesador, es la encargada de realizar todos los cálculos que llevan a la presentación en pantalla de la concentración de ozono expresada en ppb referida a condiciones normales de presión y temperatura, y a la salida analógica en tensión entre 0 – 1 voltios.

#### **3.2.4. Método de medida de la concentración de ozono**

El proceso de medida de la concentración de ozono se realiza en dos ciclos. En un primer ciclo el aire de muestra que entra en la celda de absorción ha pasado previamente por el “scrubber”, por tanto, es un aire sin ozono, por lo que a este ciclo se le denomina de “gas cero”.

En un segundo ciclo la electroválvula deja pasar aire directamente proveniente del exterior, conteniendo las moléculas de ozono que se quieren medir, a este segundo ciclo se le conoce como de “gas de muestra”.

##### *Ciclo de “gas cero”*

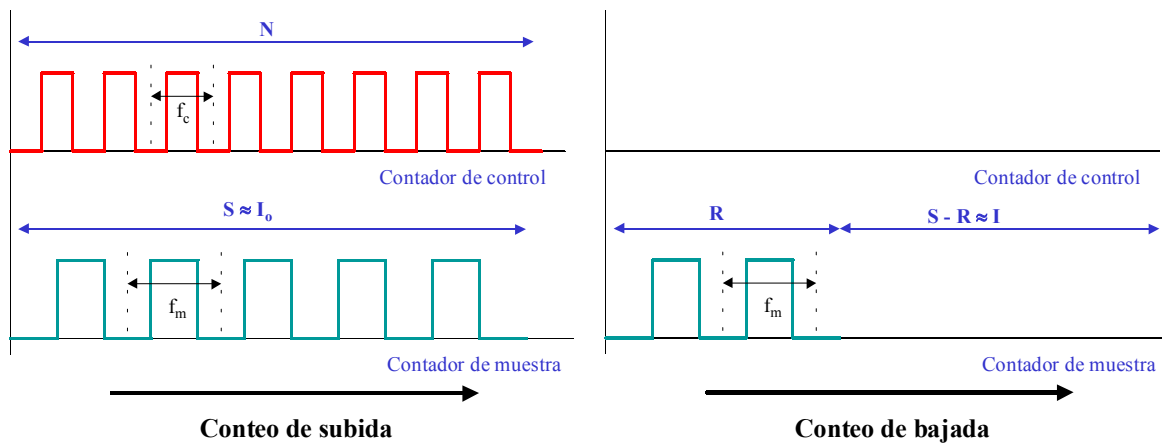
Comienza este ciclo abriéndose la electroválvula que deja pasar aire sin ozono (previo paso por el “scrubber”) y comienza a entrar en la celda de absorción. Se deja un tiempo para que esta muestra de “gas cero” limpie la muestra de aire del ciclo anterior. Los contadores de control y de muestra se ponen a cero. Comienza a transmitirse la radiación ultravioleta procedente de la lámpara, a través de la celda de absorción. Esta radiación incide en el detector de muestra, la cual se convierte en una corriente eléctrica que pasa al electrómetro y la transforma en una serie de pulsos (con una frecuencia determinada, frecuencia de muestreo). Estos pulsos son contados por el contador de muestra hasta que alcanzan un valor prefijado  $S$ , conocido como “Span”. Este número de pulsos será proporcional a la intensidad  $I_0$ .

Simultáneamente a todo este proceso, la misma luz procedente de la lámpara de ultravioleta incide (sin pasar por la celda de absorción) en el detector de control, que convierte la radiación en una corriente, que pasa al electrómetro de control y que a su vez la convierte en una serie de pulsos de frecuencia fijada, frecuencia de control. Estos pulsos son contados por el contador de control llegando a un valor N, deteniéndose cuando se detiene el contador de muestra. Todo este ciclo de “gas cero” se esquematiza en la parte izquierda de la figura 3.4.

*Ciclo de gas de muestra*

En este segundo ciclo se introduce aire que contiene ozono en la celda de absorción, el ozono absorberá parte de la radiación inicial, por lo que la intensidad medida I será menor que la I<sub>0</sub> que se ha medido en el ciclo anterior. El procedimiento es el mismo que el descrito para el ciclo de “gas cero”, con la diferencia que ahora los contadores cuentan los pulsos hacia atrás. El contador de control cuenta desde N pulsos hasta llegar a cero, de esta forma se asegura que se ha utilizado el mismo tiempo de medida para ambos ciclos, actuando el contador de control como un reloj.

El contador de muestreo también cuenta hacia atrás, comenzando en S y llegando a un valor que se le denomina R (figura 3.4). Este valor será la diferencia entre las cuentas de subida (ciclo de “gas cero”) y de bajada (ciclo de “gas de muestra”).



**Figura 3.4.** Esquema de los ciclos de “gas cero” y de “gas de muestra”.

Si no se tuviera ozono en la muestra, no habría absorción de la radiación y la luz transmitida que llegaría a los detectores en ambos ciclos sería la misma, por lo que las cuentas de subida y de bajada serían iguales. Sin embargo, si se tiene ozono en la muestra, las cuentas de bajada serán inferiores a las de subida, porque el ozono ha atenuado la radiación durante el ciclo de “gas de muestra” y R tiene un valor positivo. La cantidad de radiación incidente I en este ciclo será proporcional a S-R, que es el número de pulsos que le ha llegado al detector de muestra en este segundo ciclo.

La diferencia de intensidad medida en el primer y segundo ciclo indicará la radiación absorbida por el ozono y dado que la frecuencia de la señal (los pulsos) generados por el electrómetro son proporcionales a la intensidad de la radiación, se puede reescribir de nuevo la ley de Lambert-Beer, en función del número de cuentas. La ecuación (3.6), tomaría por tanto la forma de la expresión (3.8).

$$c = \frac{10^6 P_0 T}{L P T_0 \alpha} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{K}{L \alpha} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ donde } K = \frac{10^6 P_0 T}{P T_0} \quad (3.7)$$

$$c = \frac{K}{L\alpha} \ln\left(\frac{S}{S-R}\right) \quad (3.8)$$

Con esta expresión el instrumento puede calcular la concentración de ozono a partir de parámetros conocidos, S que es un valor fijado y R que es el parámetro que cambia en cada medida.

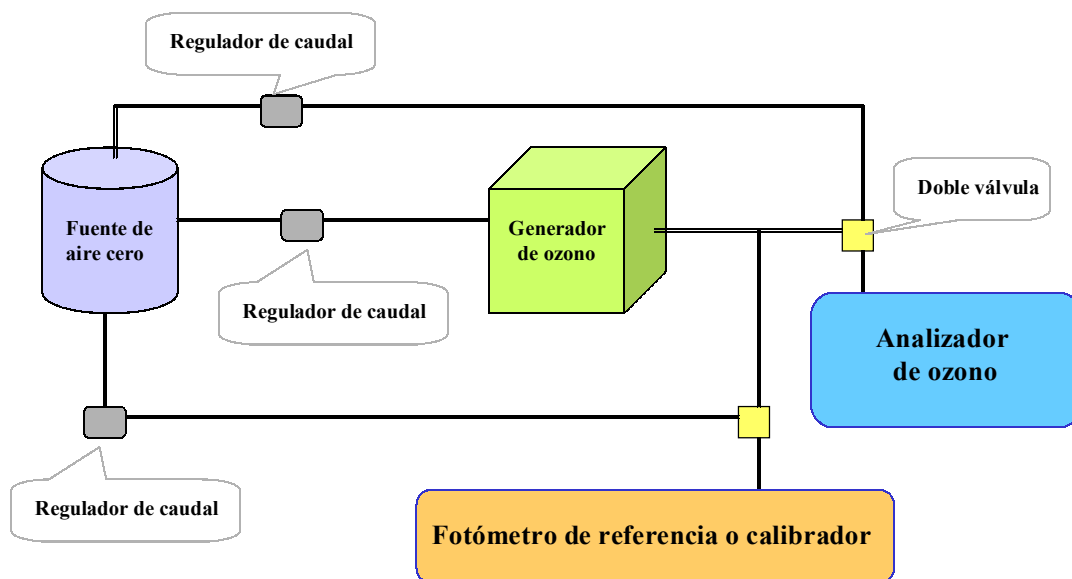
A partir de la expresión (3.8) el microprocesador del analizador calcula la concentración de ozono en ppm en condiciones normales, produciendo una salida en tensión analógica proporcional a dicha concentración en un rango de 0-1 V, ajustado a un rango de concentraciones de 0 a 1 ppm.

### 3.2.5. Calibraciones

En este apartado se describe de forma resumida cual es el procedimiento de calibración que se aplica a este tipo de analizadores, y seguidamente se muestran los resultados obtenidos en las calibraciones llevadas a cabo en los años 2001 y 2003.

#### 3.2.5.1. Sistema de calibración y procedimiento

Un sistema de calibración de ozono (figura 3.5) está formado por los siguientes elementos: una fuente de aire cero, un generador de ozono, un calibrador o fotómetro de ultravioleta de referencia (patrón secundario) y una serie de compuestos diversos como tubos de teflón, filtro de partículas, reguladores de caudal, conectores múltiples para dirigir los diferentes flujos de gases, etc.



**Figura 3.5.** Elementos que forman un sistema de calibración de ozono.

La fuente de aire cero es un sistema que permite producir un caudal de aire (del orden de 15 L/min) con muy baja humedad relativa y concentraciones máximas de 1 ppb de contaminantes, como el NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y O<sub>3</sub>, los cuales pudieran causar interferencias en la respuesta del analizador.

El aire ambiente que toma la fuente del aire cero, pasa previamente por un filtro de partículas, su contenido en vapor de agua disminuye (hasta obtener como máximo un 30% de humedad relativa) por compresión y pasa a través de un filtro de coalescencia.

Después el aire es preozonizado para convertir todo el NO que contiene a NO<sub>2</sub>, y tras pasar por un filtro de carbón activo se elimina todo el exceso de O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub>.

El ozono es una especie térmicamente inestable que no se puede almacenar en botellas, como se hace con otros gases, sino que debe ser generada “in situ” durante el procedimiento de calibración. La obtención de muestras de aire, ricas en ozono, se puede obtener por métodos fotolíticos, descargas eléctricas o con métodos radioquímicos.

La técnica más utilizada para generar aire rico en ozono es mediante la fotólisis del oxígeno molecular.



donde M puede ser una molécula de N<sub>2</sub> o de O<sub>2</sub>.

Los generadores fotolíticos utilizan lámparas de descarga de vapor de mercurio, cuya radiación ultravioleta se hace incidir sobre un caudal previamente regulado de aire. La concentración de ozono se puede controlar regulando la luz emitida por la lámpara, variando la intensidad de la corriente o actuando sobre el caudal del aire. La estabilidad de la concentración de ozono producida por estos generadores depende de la estabilidad de los caudales, del voltaje de la lámpara, de la temperatura y de la presión.

Otro elemento del sistema de calibración es el fotómetro de referencia o también conocido como “calibrador”. Los fotómetros de ultravioleta utilizados para calibraciones utilizan el mismo principio que el ya descrito para el analizador de ozono. Los fotómetros de laboratorio usados para calibraciones tienen un paso óptico de entre 1 a 5 m, y su complejo sistema electrónico permite la medida de pequeñas absorbancias. Los fotómetros de ultravioleta comerciales pueden ser usados como patrones de transferencia, siempre que sólo sean dedicados a este objeto en condiciones controladas de medida, y siendo previamente calibrados frente a un fotómetro primario.

El fotómetro de calibración primario es un fotómetro que está previamente referenciado a uno NIST (National Institute of Standards and Technology). Un patrón de transferencia es calibrado frente a uno primario al menos una vez al año y es usado para calibrar analizadores. En España el patrón nacional de ozono se encuentra en el Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III.

El proceso de calibración se inicia produciendo un flujo de aire cero, el cual pasa a la entrada del generador de ozono y a cada una de las entradas de las válvulas que están conectadas al calibrador y al analizador. Con este “aire cero” el generador de ozono produce una concentración estable de ozono, que es guiada a través de los tubos de teflón, tanto al calibrador como al analizador. Ambos instrumentos determinan simultáneamente la concentración de ozono presente en la muestra de aire procedente del generador. Este proceso se repite con diferentes concentraciones, realizándose de esta forma la calibración multipunto, en el rango de concentraciones de interés.

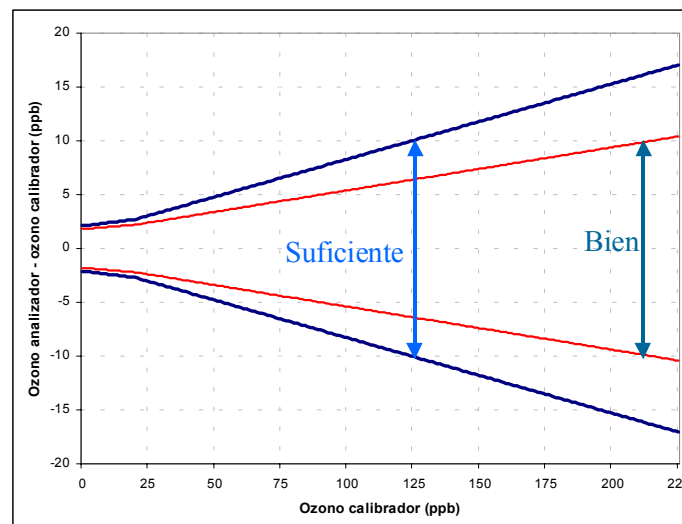
Dentro del programa GAW (Global Atmospheric Watch) perteneciente a la WMO (World Meteorological Organization), se definen ocho centros mundiales de calibración (WCCs – World Calibration Centres), para cada uno de los gases de interés de este proyecto GAW, como son el N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ozono total, etc. En el caso del ozono superficial el Centro Mundial para la Calibración de Ozono superficial, Monóxido de Carbono y Metano (World Calibration Centre for Surface Ozone, Carbon Monoxide and Methane) se encuentra en Dübendorf (Suiza), en el Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), <http://www.empa.ch/gaw>.

Este centro establece unos criterios de calidad para las calibraciones de ozono en superficie, a partir de las diferencias absolutas obtenidas entre las medidas realizadas por el calibrador y el analizador. Las expresiones y rangos que definen estos criterios se muestran en la tabla 3.2.

	Suficiente	Bien
$\leq 20$ ppb	$Y = 2.1 + \frac{3}{100} X$	$Y = 1.8 + \frac{2}{100} X$
$> 20$ ppb	$Y = 1.3 + \frac{7}{100} X$	$Y = 1.4 + \frac{4}{100} X$

**Tabla 3.2.** Ecuaciones de las rectas que definen los criterios de calidad establecidos por el Centro Mundial de Calibración de Ozono Superficial y monóxido de Carbono (EMPA).

La coordenada Y representa las diferencias absolutas de concentración de ozono entre el analizador y el calibrador y la coordenada X la concentración de ozono medida por el calibrador. La representación gráfica de estos criterios se muestra en la figura 3.6.



**Figura 3.6.** Representación gráfica de los criterios de confianza establecidos por el Centro Mundial de Calibración de Ozono Superficial y Monóxido de Carbono (EMPA).

De tal forma que si se representan las rectas de regresión lineal de las diferencias absolutas entre el analizador y el calibrador, junto con los citados criterios de confianza se puede conocer el grado de incertidumbre que tiene nuestra calibración según este criterio. Si la calibración realizada está dentro del criterio definido como “suficiente” esto indica una incertidumbre del analizador de entre el 13 y el 21% para concentraciones menores e iguales que 20 ppb y menores al 13% para concentraciones superiores a 20 ppb. Si la calibración presenta el criterio de “bien”, el analizador tendrá una desviación de entre el 11 y el 18% para concentraciones menores o iguales a 20 ppb y una desviación menor al 10% para concentraciones superiores a 20 ppb.

### 3.2.5.2. Resultados de las calibraciones realizadas

A los cuatro analizadores que forman la red de medición de ozono superficial en la provincia de Huelva se le han realizado dos calibraciones durante el período de medida. Las calibraciones se llevaron a cabo en la ESAAt, para ello el día antes de la calibración los analizadores fueron trasladados desde su ubicación hasta las dependencias de la ESAAt.

El proceso de calibración tuvo una duración de un día, una vez finalizado, al día siguiente los analizadores fueron llevados de nuevo a sus estaciones de medida y puestos operativos.

La primera calibración fue realizada el 21 de febrero de 2001 por la empresa SIR y la segunda fue llevada a cabo por la empresa AFC el 27 de mayo de 2003.

En ambas calibraciones se han comprobado y en algunos casos corregidos, una serie de parámetros, como son el caudal, la frecuencia de muestreo, de control, el offset, etc. Los resultados de estas comprobaciones y correcciones se muestran en la tabla 3.3 en el caso de la calibración de 2001 y en la tabla 3.4 para la calibración de 2003.

Parámetros	UCM2-Cartaya		UCM3-Huelva		UCM1-Valverde		INTA-Arenosillo	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Caudal (L/m)	2	2	2	2	2	2	2.1	2
Frecuencia de control (Hz)	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000
Frecuencia de muestreo (Hz)	31010	43707	28390	45230	41814	42646	30596	47103
Offset	2	0	3	0	3	3	5	1
Caudal del generador (L/m)	5	5	5	5	5	5	5	5
Temperatura (°C)	23.7	24.0	22.0	23.9	23.8	24.0	26.3	25.0
Presión (mb)	1049	1020	1050	1020	1020	1020	1010	1020

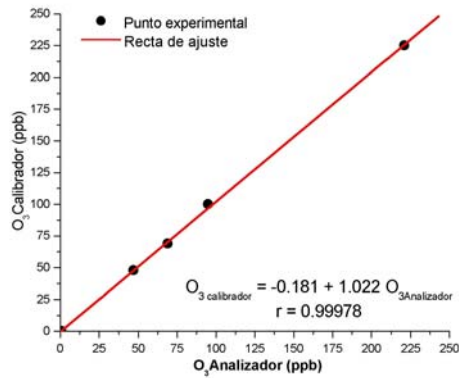
**Tabla 3.3.** Parámetros de los analizadores de ozono antes y después del chequeo. Calibración de 2001.

Parámetros	UCM2-Cartaya		UCM3-Huelva		UCM1-Valverde		INTA-Arenosillo	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Caudal (L/m)	2	2	2	2	2	2	2	2
Frecuencia de control (Hz)	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000
Frecuencia de muestreo (Hz)	41018	44428	41488	43782	36667	42337	36859	36859
Offset	1	0	3	1	3	2	4	0
Temperatura (°C)	23.4	23.4	22.9	22.9	27.1	25.4	25.4	25.5
Presión (mb)	1010	1011	1010	1003	1007	1034	1006	1007

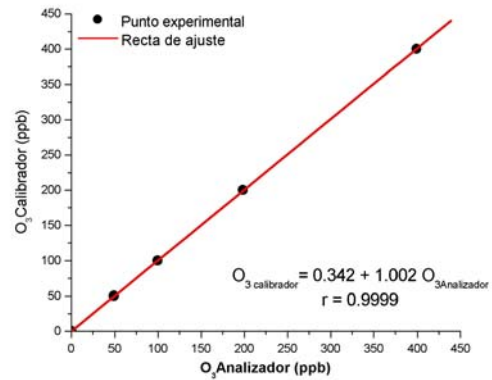
**Tabla 3.4.** Parámetros de los analizadores de ozono antes y después del chequeo. Calibración de 2003.

El procedimiento de calibración multipunto consiste en medir la señal de cero al introducir aire cero a los analizadores, y a continuación las medidas correspondientes a varios puntos de concentración conocidas. Estas concentraciones son medidas simultáneamente por el analizador de referencia y por el que se está calibrando. En la figura 3.7 y 3.8 se han representado las medidas tomadas por los analizadores y el calibrador, es decir, los “puntos experimentales” junto a la recta de regresión lineal de los analizadores respecto al calibrador, así como la ecuación de calibración. Todo ello para los cuatro analizadores calibrados y en las dos calibraciones realizadas.

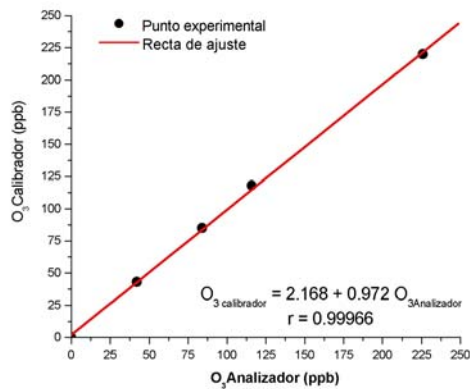
En todas las rectas de calibración se obtienen pendientes cercanas a la unidad y el coeficiente de correlación lineal es del orden de 0.999 en todos los analizadores, lo cual muestra el perfecto ajuste lineal entre las medidas de los analizadores y del calibrador, lo que garantiza un correcto funcionamiento de los analizadores durante el período de estudio.



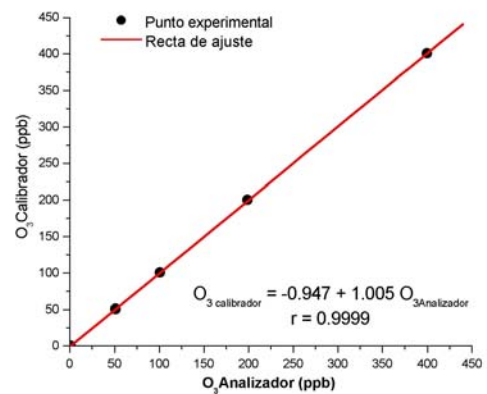
El Arenosillo. Calibración 2001



El Arenosillo. Calibración 2003

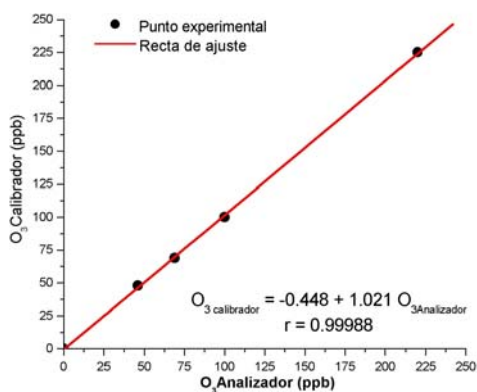


Cartaya. Calibración 2001

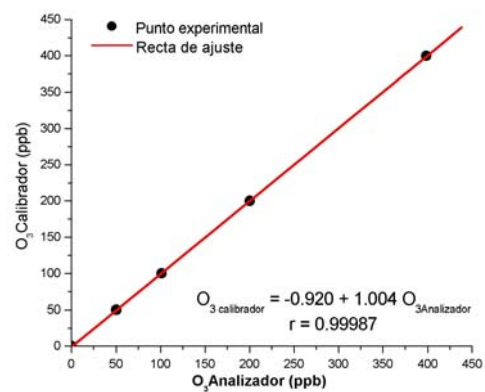


Cartaya. Calibración 2003

**Figura 3.7.** Puntos experimentales, rectas de regresión lineal de los analizadores respecto al calibrador y ecuaciones de calibración de los analizadores de El Arenosillo y Cartaya.

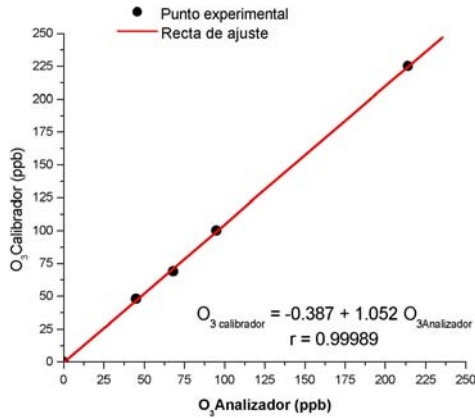


Huelva. Calibración 2001

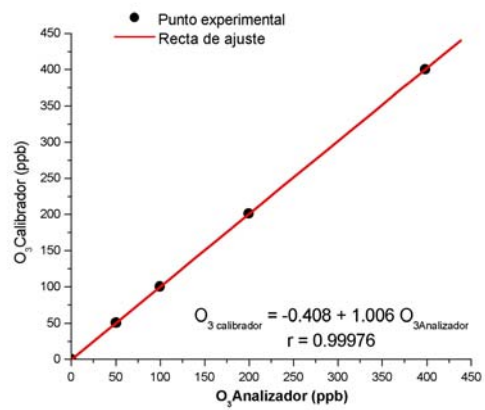


Huelva. Calibración 2003

**Figura 3.8.** Puntos experimentales, rectas de regresión lineal de los analizadores respecto al calibrador y ecuaciones de calibración del analizador de Huelva.



Valverde. Calibración 2001

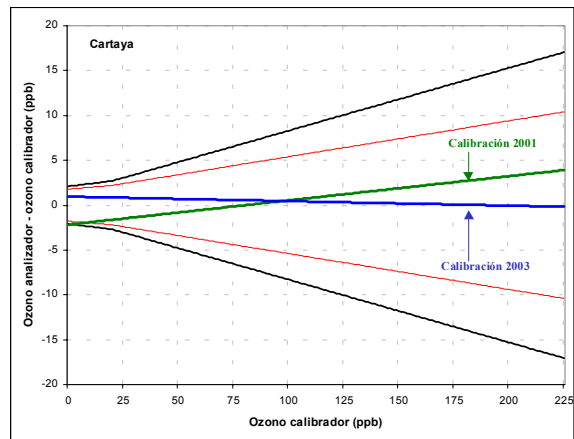
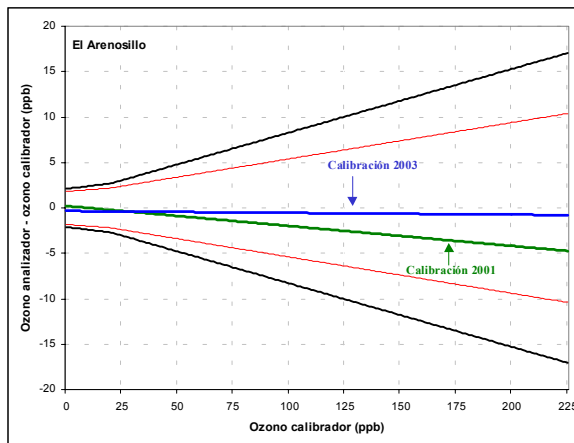


Valverde. Calibración 2003.

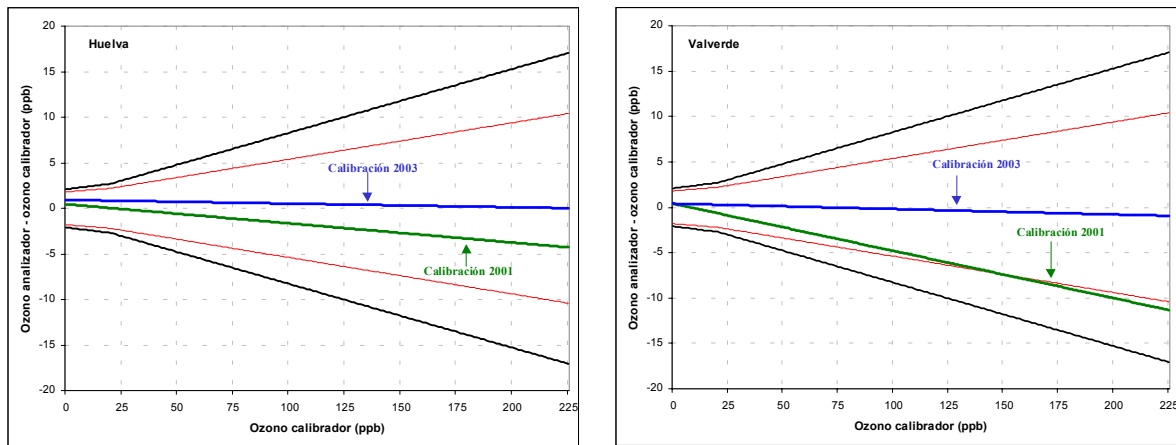
**Figura 3.8 (continuación).** Puntos experimentales, rectas de regresión lineal de los analizadores respecto al calibrador y ecuaciones de calibración del analizador de Valverde.

Con objeto de conocer si los analizadores de ozono cumplen los criterios de confianza establecidos por el Centro Mundial de Calibración de Ozono Superficial, se han representado en la figura 3.9 las rectas de regresión lineal de las desviaciones de los analizadores frente al calibrador, junto con los criterios de confianza.

La conclusión que se obtiene después de analizar la figura 3.9 es que todos los analizadores y en las dos calibraciones realizadas, se cumplen los criterios de confianza como “buenos” dentro del rango de concentraciones utilizado, lo que aumenta el grado de fiabilidad de las medidas.



**Figura 3.9.** Recta de regresión lineal de las desviaciones de los analizadores frente al calibrador, junto a los criterios de confianza.



**Figura 3.9 (continuación).** Recta de regresión lineal de las desviaciones de los analizadores frente al calibrador, junto a los criterios de confianza.

### 3.2.6. Mantenimiento de los analizadores de ozono

El correcto funcionamiento de los analizadores de ozono requiere de un mantenimiento que se podría dividir en preventivo y correctivo. El mantenimiento preventivo no es más que seguir una serie de precauciones que aseguren el correcto funcionamiento de los instrumentos, mientras que el mantenimiento correctivo consiste en controlar y/o ajustar una serie de parámetros que hacen que el instrumento funcione correctamente.

#### *Mantenimiento preventivo*

- Siempre que sea posible los instrumentos se deben conectar a un sistema SAI (sistema de Alimentación Ininterrumpida) con el fin de evitar daños a los equipos en el caso de subidas o cortes de tensión.
- Para evitar la entrada de partículas de polvo en las celdas de absorción de los analizadores, los instrumentos llevan unos filtros de teflón en un portafiltro situado en la parte trasera del instrumento. Es recomendable cambiar estos filtros con una periodicidad mensual. En todas los instrumentos se ha cambiado el filtro una vez al mes y en muchas ocasiones cada tres semanas. Al mismo tiempo que se cambiaba el filtro de partículas, se limpiaba la rejilla situada en la parte posterior del equipo, para evitar la entrada de polvo en el interior.
- Los tubos de teflón que conducen el aire a los analizadores deben estar limpios interiormente. Para ello cada seis u ocho meses en algunos casos se han cambiado estos tubos de muestra y en otros se ha limpiado, utilizando para esta tarea un compresor que introducía aire a gran presión en el interior del tubo, expulsando la posible suciedad.
- El flujo de aire que entra en el analizador debe ser de 2 L/m, para ello se ha vigilado que el caudal fuera el correcto, ajustándose a este valor en las pocas ocasiones que se ha encontrado una mínima bajada del mismo.

### *Mantenimiento correctivo*

Los parámetros que se han controlado y/o ajustado son los siguientes:

- *Frecuencias de control y de muestreo*

Como ya se ha mencionado, los analizadores de ozono basados en la técnica de absorción en el ultravioleta, requieren de la medida de dos intensidades para el cálculo de la concentración de ozono. La radiación ultravioleta que incide en los detectores produce a una diferencia de potencial que se transforma por medio de un convertidor de voltaje en frecuencia, originándose una señal cuya frecuencia es proporcional a la intensidad de la radiación. Puesto que para obtener la concentración de ozono no son necesarios valores absolutos de intensidad, sino los cocientes entre las intensidades, es permisible un amplio rango en los valores de dichas frecuencias.

La frecuencia de control es aconsejable que se encuentre lo más cercana a 50 kHz. En el mantenimiento realizado en los cuatro instrumentos, a lo largo del período de medida, nunca se ha encontrado un valor distinto a éste.

La frecuencia de muestreo debe estar comprendida entre 35 y 40 kHz. En varias ocasiones ha sido necesario ajustar esta frecuencia, puesto que este parámetro experimenta bajadas. Ante la detección de frecuencias excesivamente bajas, éstas pueden ser atribuidas a suciedad en las celdas de absorción, procediéndose en primer lugar a limpiar los tubos de las celdas de absorción. Si después de haber realizado esta operación la frecuencia de muestra sigue siendo baja, entonces el problema se pudiera deber a una baja intensidad de la lámpara de ultravioleta. Se puede aumentar la intensidad girando la lámpara de ultravioleta en el interior de su alojamiento; si aun así la frecuencia de muestreo permanece baja, sería necesario sustituir la lámpara.

- *Control de presión y de temperatura*

Los analizadores disponen de unos sensores de presión y de temperatura instalados en la celda de absorción, los cuales pueden ser chequeados con el fin de conocer si el instrumento trabaja dentro de las especificaciones necesarias de presión y temperatura. En todos los chequeos realizados, no ha sido necesario modificar ni ajustar estos sensores.

- *Chequeo del "Span"*

Las lecturas de ozono son proporcionales al número de "Span" programado electrónicamente en el instrumento, mediante los conmutadores del selector de "Span". El número de "Span" recomendado es  $308.3 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Durante el período de medida y en todos los chequeos realizados nunca se ha encontrado modificaciones de este parámetro.

- *Chequeo del cero*

En cada chequeo realizado a los analizadores se le ha hecho una comprobación del cero. El cero está diseñado para permitir al usuario trabajar con el equipo con un offset fijo si se desea. El offset es ajustable de 0 a 9 ppb, en pasos de 1 ppb. El ajuste de este parámetro no afecta al "Span" o a la linealidad, sino que simplemente añade un número fijo a todas las lecturas. No se han encontrado modificaciones de este parámetro en todos los chequeos realizados.

- *Test de fugas*

El test de fugas se realiza para comprobar que no hay intercambios de aire entre el exterior y el interior del equipo, para ello se desconecta la entrada de aire y se taponan las salidas de aire. Realizando esta operación el flujo de aire debe caer a cero. En todos los chequeos realizados el caudal siempre ha caído a cero, por lo que se estima que no ha habido fugas en el interior de los equipos.

- *Limpieza del sistema óptico*

Si las frecuencias de control o de muestra no están dentro de los valores o rangos permitidos, la primera causa que se puede atribuir este hecho es a la suciedad en el sistema óptico, y para ello se deberá proceder a su limpieza. Esta tarea comienza con la limpieza de los tubos que componen la celda de absorción, y posteriormente las ventanas de cuarzo en la parte tanto de la fuente de radiación como de los detectores. No ha sido nunca necesario limpiar los espejos situados en la mitad del recorrido de la celda de absorción, puesto que si se realiza esta tarea es necesaria una calibración posterior, la limpieza de estos espejos se ha realizado únicamente cuando se han realizado calibraciones. La limpieza del sistema óptico se ha realizado con una periodicidad aproximada de 3 a 6 meses.

Generalmente, se han realizado visitas a las estaciones de medida con una periodicidad temporal de entre tres semanas a un mes. Cuando se realizaba una visita se rellenaba una ficha, como la que aparece en la figura 3.10, en la que se anotaban no solo los valores de los diferentes parámetros del analizador sino las posibles incidencias que acontecían: limpieza de filtro, de tubos, del sistema óptico, descarga de datos, limpieza del sistema de adquisición de datos, etc. De esta forma se ha elaborado un fichero, a través del cual se puede conocer toda la historia de cada instrumento.

Equipo	U6001	Estación	Ustverde		
Fecha	14/12/01	Hora	6:05		
Caudal	2	Span	30'803	Zero	0'000
Frec. Control	50'000	Frec. Muestreo	4'837		
Temperatura	27'200	Presión	0'968		
Fugas en el sistema	No tiene	Fugas en la electroválvula			
Comentarios	Cambio de filtro. limpieza de rejilla. descarga de datos. se hace un setup.				

**Figura 3.10.** Ejemplo de fichas que se han utilizado para el control de los analizadores.

### 3.2.7. Sistema de adquisición de datos

El sistema de almacenamiento y adquisición de datos tiene dos partes bien diferenciadas. Por un lado el dispositivo físico y por otro lado el software con el que se puede programar el dispositivo, y realizar la descarga de datos desde el sistema de almacenamiento a un ordenador.

El sistema de adquisición de datos utilizado es conocido como “SmartReader Data Loggers” (figura 3.11). Este sistema tiene como función convertir la señal analógica que sale del analizador de ozono en una señal digital, la cual se envía mediante una conexión puerto serie a un ordenador portátil.



Figura 3.11. Sistema de almacenamiento de datos “SmartReader Data Loggers”.

Este sistema de adquisición de datos está formado por un chip de memoria con capacidad para almacenar 32.768 lecturas, un microprocesador con un convertidor analógico-digital de 8 bits, que convierte las señales analógicas en valores digitales y con siete canales de entrada.

Para la conversión de la señal analógica a digital, el “SmartReader” utiliza una serie de expresiones que debe introducir el usuario. En nuestro caso dependiendo del canal al que estaba conectado el analizador se ha tenido que programar una ecuación de conversión u otra.

The screenshot shows the 'TrendReader' software window. The main window title is 'SR-7 S/N69390'. It contains a table of channel settings and a configuration panel.

#	ON	Description	Eqn	Low	Mid	High	Realtime (running)
0	YES	Internal temperature	45	0	0	0	20.6 °C
1	NO	10 V channel #1	17	0	-0.8594	0	Inactive
2	NO	5 V channel #2	18	0	-0.7031	0	Inactive
3	NO	5 V channel #3	18	0	-0.7031	0	Inactive
4	NO	2.5 V channel #4	7	0	-0.7031	0	Inactive
5	YES	200 mV channel #5	102	0	-0.9766	0	45.5 ppb
6	NO	25 mA channel #6	6	0	-1.523	0	Inactive
7	NO	25 mA channel #7	6	0	-1.523	-5	Inactive

Sample Rate: 10 minutes 11:58:12  
 Delay Logger Start  
 Stop taking readings when logger memory is Full.  
 Activate the Logger's battery switch?  
 Logger contains 28 days, 23 hours, 40 minutes worth of data as of 11:49:32.  
 Realtime Mode

Buttons: Back Up, Edit Setup, Save Setup, Close

Logger attached: 69390.

Figura 3.12. Software del “Data logger Smart Reader”.

El software utilizado para manejar este “logger” es conocido como “Trend Reader”. En la figura 3.12 se puede ver una imagen de la pantalla general que muestra este programa. Se observa en esta imagen que los canales activos son el 0 y el 5 de 200 mV, que se estaba midiendo en esos momentos 45.5 ppb, el intervalo de muestreo “sample rate” es de 10 minutos y que se tenían 28 días de datos almacenados. Con la opción de “Back up” se descargan los datos y con la de “Edit Setup” se permite limpiar el “logger”.

En definitiva, este software dispone de diversas funciones que permiten un fácil manejo y descarga de los datos de ozono.

### **3.3. Diseño de la red de medición de ozono superficial y descripción de los emplazamientos de medida**

Con el propósito de caracterizar el comportamiento del ozono en la provincia de Huelva se instalaron medidores de ozono en puntos estratégicos, de forma que a partir de las medidas de ozono se pudiera extraer información significativa para cubrir el objetivo de estudio.

Es conocido que una de las direcciones predominantes del viento en Huelva proviene del sudoeste, la cual coincide también con la dirección del flujo de la brisa marina, y teniéndose en cuenta que las zonas de emisión de precursores (polígonos industriales y ciudad de Huelva) se ubican en la costa, se supuso que el principal transporte de las masas que contienen ozono iría desde la zona de la costa hacia el interior.

Con esta idea, y con objeto de comparar las medidas de ozono de diferentes puntos de la zona de la costa y del interior, se instalaron tres sensores de ozono en la zona de costa; en concreto en la ciudad de Huelva, El Arenosillo y Cartaya, y uno en el interior, Valverde (figura 3.13).

El primer punto de medida de la red de ozono superficial de la provincia de Huelva, era la propia ESAt de El Arenosillo, el segundo punto de medición elegido se encontraba en la localidad de Cartaya, la cual se encuentra aproximadamente a unos 27 km al oeste de la ciudad de Huelva, aunque el analizador se instaló a principios del año 2000, no estuvo operativo hasta el verano de este mismo año.

Las gestiones para la implantación de los otros dos analizadores se retrasó unos meses más, se seleccionó la ciudad de Huelva como otro punto de interés y allí se puso operativo uno de los instrumentos en octubre de 2000.

El cuarto y último analizador se pretendía emplazar en un lugar interior, con el propósito de conocer el fenómeno de transporte que presentaba este gas, con este fin se seleccionó la localidad de Valverde del Camino, situada a unos 45 km de la costa, la selección concreta de este punto se realizó con la colaboración del personal del Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) y del Instituto Jaume Almera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), con quienes se colaboró en varias campañas de medida, que se realizaron por esta época. A principios del 2001 el analizador de ozono de Valverde comenzó a tomar medidas de forma continuada.

De esta manera en los primeros meses del año 2001 se tenía la red de medición de ozono operativa, formada por cuatro estaciones de medida, tres en la costa (Cartaya, Huelva y El Arenosillo) y un punto interior (Valverde). Red que en el año 2004 pasaría a integrarse en la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, en la que desde el INTA se colabora mediante un acuerdo para el análisis e interpretación de los datos registrados.



Figura 3.13. Distribución de las estaciones de medida de ozono superficial en la provincia de Huelva.

### 3.3.1. Estación de medida de El Arenosillo

El analizador de ozono de El Arenosillo se ubica en la Estación de Sondeos Atmosféricos (ESAt) (37.1 N – 6.7 W, 40 m snm), véase la figura 3.14, perteneciente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), y ubicado en el Centro de Experimentación de El Arenosillo (CEDEA). Esta estación de medida se encuentra a unos 10 km de la localidad de Mazagón, a 35 km de la ciudad de Huelva en dirección sudeste y a escasamente un kilómetro de la línea de costa.

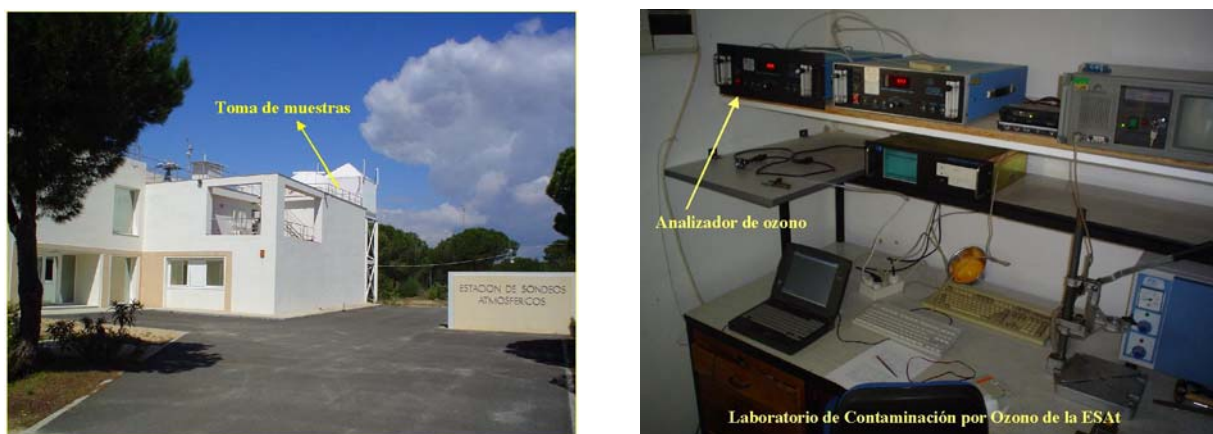


Figura 3.14. Imágenes de la Estación de Sondeos Atmosféricos. El Arenosillo.

La ESAt es un observatorio que se dedica a la investigación e instrumentación atmosférica desde el año 1969, estando integrada en la “*Ionosphere International Network*” con el código EA-036, y en el “*World Data Centre*” de ozono y ultravioleta con el número 213. Sus cerca de 300 días de sol anuales, albedo uniforme, variada instrumentación e infraestructura, hacen de ésta una plataforma excepcional para realizar observaciones de parámetros atmosféricos por métodos ópticos.

La zona se caracteriza por un ecosistema dunar reforestado con pinos en la zona conocida como preparque, muy cercana al Parque Nacional de Doñana. En la figura 3.14 se pueden ver imágenes de la ubicación de la ESAt, la localización de la toma de muestras y el interior del laboratorio donde se encuentra el analizador de ozono. La toma de muestras se ubica en la terraza de la ESAt, a unos 5 m del suelo, consistiendo en un embudo de aluminio invertido, por el que se aspira el aire.

### 3.3.2. Estación de medida de Cartaya

La localidad de Cartaya está situada a unos 22 km al oeste de la ciudad de Huelva y aproximadamente a 9 km de la costa. Con una población de 14000 habitantes y un parque automovilístico de 4500 vehículos (IEA, 2004), tiene como principales actividades económicas la agricultura (cultivos de fresa, sandía, naranjos y almendros) y el turismo.

El emplazamiento de medida se encuentra a unos 3 km de la localidad, en una finca experimental del Ayuntamiento de Cartaya, conocida con el nombre de “Los Reventones” ( $37.3^{\circ}$  N –  $7.15^{\circ}$ W, 33 m snm), y a unos 70 m de la carretera que une Cartaya con Tariquejo (figura 3.15).



Figura 3.15. Imágenes de la Estación de medida de Cartaya.

En esta finca se realizan actividades de octubre a mayo, dirigidas a la experimentación de nuevas variedades de fresa y a la realización de talleres formativos. Con objeto de conocer si alguna de las actividades que se realizan, pudiera influir de alguna forma en las medidas de ozono, se ha solicitado a los responsables de la misma un calendario de sus labores. De las tareas realizadas, durante una semana a finales de verano se realizan labores de arado, con el posible levantamiento de polvo, lo cual pudiera causar la disminución de la concentración de ozono, por tanto, los datos registrados durante este corto período no se han considerado como válidos. El resto de actividades no se ha creído influyentes en los registros de ozono.

El instrumento está instalado en el interior del edificio, en la planta baja del mismo (figura 3.15) la toma de aire se ubica en la segunda planta, aproximadamente a unos 6 m del suelo, al igual que en el resto de estaciones de medida consiste en un tubo de teflón, conectado a un embudo de aluminio invertido, posición que impide la entrada de agua de lluvia al interior del analizador. Con una frecuencia de tres a cuatro semanas se ha visitado el emplazamiento para realizar las tareas de mantenimiento y chequeos de rutina así como la descarga de datos.

El analizador ha sido observado por personal del Ayuntamiento de Cartaya que acudía habitualmente al edificio, de forma que si se observaba algo extraño lo indicaban de inmediato, y se visitaba ese mismo día el lugar para conocer el estado del equipo.

### 3.3.3. Estación de medida de la ciudad de Huelva

La ciudad de Huelva, con una población de 145000 habitantes y un parque automovilístico de unos 60000 vehículos (IEA, 2004), es una de las ciudades más industrializadas de España. A continuación se describirá de forma breve las características principales de los tres polígonos industriales, que en la actualidad forman el complejo industrial que se ubica en las cercanías de la ciudad de Huelva, y posteriormente se describirá el emplazamiento de medida de ozono.

Desde los años 60 la ciudad de Huelva y sus alrededores ha sufrido una gran industrialización, implantándose una gran cantidad de industrias químicas, petroquímicas y metalúrgicas (Bolívar, 1995). En la actualidad existen en la ciudad y sus inmediaciones tres complejos industriales (figura 3.16). El polígono industrial de Punta del Sebo, situado en dirección sur a tan sólo 2 km de la ciudad. El polígono industrial de Nuevo Puerto, en dirección sudeste y a unos 5 km de la ciudad y el polígono industrial de Tartessos, ubicado al nordeste a unos 6 km de la ciudad (figura 3.16).

El polígono industrial de Punta del Sebo acoge industrias transformadoras de fosfatos, fundición de cobre, producción de energía eléctrica, entre otras. Las industrias transformadoras de fosfatos se basan en la transformación de fosforita (procedente del norte de Africa) en ácido fosfórico, que es la materia prima para la producción de toda la variedad de fertilizantes fosfatados existentes en el mercado. La industria de ácido fosfórico procesa anualmente unos 2 millones de toneladas de fosfato roca, que genera alrededor de  $3 \cdot 10^6$  Tm de fosfoyeso, subproducto almacenado en una zona que cubre unas 1200 hectáreas de la antigua marisma del margen derecho de la desembocadura del río Tinto.

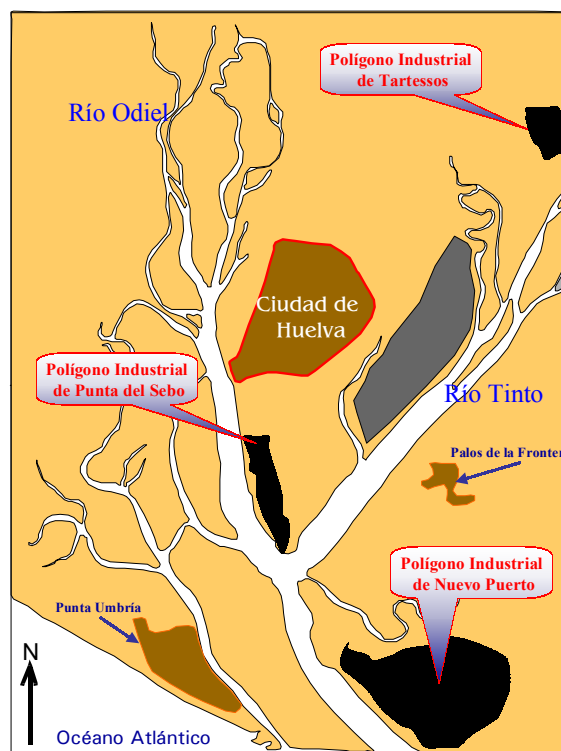


Figura 3.16. Ubicación de los polígonos industriales cercanos a la ciudad de Huelva.

A principios de los años 70 se implantó en este mismo polígono industrial de Punta del Sebo una actividad metalúrgica basada en la extracción de cobre, produciéndose sobre  $1.0 \cdot 10^5$  toneladas/año de cobre. Las principales emisiones atmosféricas procedentes de esta actividad son:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , As, Pb, Zn, Sn y otros metales.

El polígono industrial de Nuevo Puerto localiza empresas que se dedican a la transformación de productos derivados del petróleo, destacando una refinería de petróleo. Estas industrias generan productos derivados del petróleo como fuel-oil, nafta, gasóleos, metilamina, fenol y acetona. Las emisiones a la atmósfera de esta actividad son hidrocarburos,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , Níquel y Vanadio.

En este mismo polígono industrial, y muy cerca de las industrias petroquímicas, se sitúa una fábrica de pigmentos de  $\text{TiO}_2$ , cuya producción es de  $2.8 \cdot 10^5$  toneladas/año y menores cantidades de  $\text{FeSO}_4$ . También se ubican otras industrias productoras de cloro, hipoclorito sódico, ácido clorhídrico, cianuro sódico, cloruro de metileno y cloroformo, así como industrias que generan amoníaco y urea.

En el tercer polígono industrial, el de Tartessos, se encuentra la industria de pasta de celulosa, que la produce a partir de madera de eucalipto principalmente. El combustible utilizado por esta industria es fuel-oil y las emisiones a la atmósfera más importantes son de  $\text{SO}_2$ , sulfuro de hidrógeno ( $\text{SH}_2$ ), material particulado y compuestos orgánicos (órgano halogenados totales).

Una vez presentadas las características principales de los tres polígonos industriales, se describe seguidamente la estación de medida de ozono. El emplazamiento de medida de la ciudad de Huelva se sitúa en el interior del colegio público “Virgen del Pilar” ( $37.2 \text{ N} - 6.9 \text{ W}$ , 24 m snm). Este colegio se ubica al nordeste de la ciudad. El instrumento se ha instalado en la planta baja, al que sólo se ha accedido para el mantenimiento del analizador (figura 3.17).

La toma de muestras se instaló a unos 2.5 m del suelo, consistiendo al igual que en el resto de emplazamientos, en un tubo de teflón conectado a un embudo de aluminio invertido. La salida de la toma de muestras da a un amplio patio, con espacio libre y bien ventilado. El paso de vehículos más cercanos se sitúa a más de 100 m.



**Figura 3.17.** Imágenes de la estación de medida de la ciudad de Huelva.

### 3.3.4. Estación de medida de Valverde

La localidad de Valverde del Camino cuenta con una población de 12400 habitantes y un parque automovilístico de unos 5000 vehículos (IEA, 2004), encontrándose a unos 42 km de la ciudad de Huelva en dirección nordeste (figura 3.18).

El emplazamiento de medida se encuentra en la parte más alta de la localidad (37.5 N – 6.75 W, 340 m snm), en un edificio de dos plantas perteneciente a una empresa potabilizadora de agua (figura 3.18). En el citado edificio se realizan tareas de depuración de aguas por el método de decantación, utilizándose cal como ajustador de pH, hipoclorito sódico como oxidante y sulfato de aluminio como coagulante, por último se añaden polielectrolitos para el proceso de decantación, de donde se deduce que el proceso de depuración no debe afectar a las medidas de ozono.



**Figura 3.18.** Imágenes de la estación de medida de Valverde.

Al lugar se accede por un camino utilizado únicamente por el personal de la depuradora que acude diariamente al edificio. El instrumento se ubica en la segunda planta del edificio y la toma de muestras está a unos 6 m del suelo, situada en un mástil que sobresale por encima del techo del edificio. Como en el resto de localizaciones, la toma de aire está formada por un embudo de aluminio y un tubo de teflón que conduce el aire hasta el analizador.

### 3.4. Series de datos y tratamiento de los mismos

En este apartado se va a presentar la base de datos con la que se ha realizado esta memoria. Los datos se toman del analizador y son almacenados en el “logger”, estos datos originales deben pasar un proceso de depuración y aquellos que lo pasen se utilizarán en el estudio. Así mismo, se expondrá las herramientas diseñadas para el tratamiento de los datos.

#### 3.4.1. Base de datos

Como ya se ha mencionado el primer instrumento de medida que se puso operativo fue el que estaba ubicado en la Estación de Sondeos Atmosféricos de El Arenosillo, pero no sería hasta febrero del año 2000, cuando se comienzan a considerar válidos sus registros. En los siguientes meses se hicieron pruebas en Cartaya, pero debido a problemas técnicos con la bomba del equipo, el instrumento no estuvo completamente operativo en la finca de Cartaya hasta el mes de junio de ese mismo año.

A finales de septiembre de 2000 se instaló otro analizador en el Colegio Virgen del Pilar de la ciudad de Huelva, comenzando la serie de medidas en octubre de este año en la capital onubense.

En la localidad de Valverde, tras realizar una serie de gestiones con el Ayuntamiento el analizador se instaló en diciembre de 2000, pero no se tomaron las medidas como válidas hasta principios del año 2001.

En enero del 2001 ya estaban ubicados y operativos todos los instrumentos en sus correspondientes estaciones de medida. A partir de entonces se han mantenido operativos y en perfectas condiciones todos los analizadores, con el fin de obtener las series de datos más largas. Se han presentado dificultades técnicas que en algunos meses han provocado la pérdida de datos. El caso más “grave” ocurrió con el analizador de Cartaya, que tras varios problemas a principios del 2001, se desecharon los datos de los primeros cinco meses de este año en este punto de medida.

En septiembre de 2003 se considera como finalizado el período de medidas para la elaboración de esta memoria de Tesis, aunque los instrumentos siguen en la actualidad midiendo en sus correspondientes estaciones y la base de datos de ozono superficial sigue incrementándose.

Los meses en los que se han tomados datos de la concentración de ozono superficial en las diferentes estaciones de medida y con los que se ha realizado esta Tesis, se muestra en la tabla 3.5.

	2000				2001				2002				2003			
	Arn	Car	Huel	Val	Arn	Car	Huel	Val	Arn	Car	Huel	Val	Arn	Car	Huel	Val
Enero					X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Febrero	X				X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Marzo	X				X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Abril	X				X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mayo	X				X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Junio	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Julio	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Agosto	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Septiembre	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Octubre	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X				
Noviembre	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X				
Diciembre	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X				

**Tabla 3.5.** Base de datos de ozono superficial de El Arenosillo (Arn), Cartaya (Car), Huelva (Huel) y Valverde (Val), utilizada para la realización de esta Tesis.

Originalmente se comenzaron a tomar valores cada seis minutos, obteniéndose por tanto diez valores cada hora. Debido a ciertos problemas en el tratamiento de los datos, en abril de 2001 se modificó la resolución temporal, tomándose a partir de esta fecha un dato de la concentración de ozono cada diez minutos. Este criterio se ha mantenido hasta el final del período de medida.

Los registros de ozono se almacenan en el sistema de adquisición de datos en unos ficheros con extensión “.asc”, fácilmente tratados con cualquier procesador de textos u hoja de cálculo. Por tanto, los datos originales proceden de estos ficheros, que tienen la forma que se observa en la figura 3.19.

```

C:\TRWIN\DATOS\ARENOS~1\INTA1\2003\INT1_110.TRW
Logger Serial Number SN 65791
Backup time:      15/01/2003 13:00:08
Start time :     2/12/2002 12:11:49
End time  :      15/01/2003 12:51:49
Number of Readings: 6341
Sample Rate :    10 minutes
Title :         inti_110
Date Internal temperature 200 mV channel #5
   °C ppb
2/12/2002 12:11:49      23.39668    36.064
2/12/2002 12:21:49      24.10753    31.36
2/12/2002 12:31:49      24.4639     32.144
2/12/2002 12:41:49      24.4639     29.792
2/12/2002 12:51:49      24.82094    29.008
2/12/2002 13:01:49      24.82094    29.008
2/12/2002 13:11:49      25.17872    28.224
2/12/2002 13:21:49      25.89666    28.224
2/12/2002 13:31:49      25.89666    28.224
2/12/2002 13:41:49      26.25692    29.008
2/12/2002 13:51:49      25.89666    30.576
2/12/2002 14:01:49      25.89666    32.144
2/12/2002 14:11:49      25.53728    31.36

```

**Figura 3.19.** Formato de los ficheros originales en los que se guardan las concentraciones de ozono. Este pertenece a la estación de El Arenosillo del período que abarca desde el 2 de diciembre de 2002 al 15 de enero de 2003.

### 3.4.2. Proceso de depuración de datos

A partir de los datos originales se comienza la fase de depuración y evaluación de los datos “brutos” de ozono. Esta tarea, es sin duda, una de las más importantes dentro de todo el proceso de medida de la concentración de ozono. Debido a la gran variabilidad que presenta la naturaleza del ozono superficial, requiere de un extremo cuidado saber discernir los fallos instrumentales de las variaciones naturales. Siendo, por tanto, muy controvertida la decisión de eliminar o aceptar determinados datos. En el proceso de depuración de datos de ozono en superficie no se recomienda la realización de un programa o algoritmo que realice de forma automática el procesado de datos, sin la intervención del observador u observadores responsables de las medidas (Sancho, 1998, 2001).

En el proceso de depuración de datos se han seguido una serie de criterios, los cuales se exponen seguidamente:

- Eliminación de aquellos valores cada seis minutos “6m” o cada diez minutos “10m” que estén por debajo del límite inferior del rango de medida ( $<1.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \text{ ppb}$ ).
- Eliminación de aquellos valores 6m o 10m extremadamente altos y que no tienen continuidad.
- A partir de los valores 6m o 10m se calculan los valores horarios y sus correspondientes desviaciones estándar y errores relativos. Aquellos errores relativos de los valores horarios que superen 0.2 (es decir con una desviación estándar mayor del 20%) se analizan y se estima si son correctos o no.

Como se puede deducir por la descripción realizada, ha sido necesario visualizar y analizar las series de datos completas para poder llevar a cabo este proceso de depuración. Posteriormente a este largo proceso, se han graficado todos los valores horarios, observándose si existían valores “extraños”, entendiéndose por tales como cambios demasiado bruscos en las concentraciones de ozono, analizándose estos casos y eliminándose los datos originales que causaban estos valores.

El cálculo de los valores horarios se realiza a partir de los datos originales, con una hoja de cálculo diseñada para tales efectos, la cual se describirá en el apartado 3.4.4. Los datos originales y sus correspondientes valores horarios que pasan el proceso de depuración, son los que se consideran como válidos y son la base de todo el estudio de ozono que se presenta en esta memoria de Tesis.

En la tabla 3.6 se muestra el número de datos originales que se ha tomado en cada estación de medida, el total de horas de medida, y los años de medidas, así como el porcentaje de datos válidos en cada emplazamiento.

	Número de datos Originales	Total de horas de medida	Total de años de medida	Porcentaje de datos válidos (%)
El Arenosillo	200.552	28.030	3,2	97,02
Cartaya	164.099	24.523	2,8	96,15
Huelva	166.331	25.323	2,9	98,13
Valverde	134.559	21.504	2,5	99,42

**Tabla 3.6.** Datos originales, horas y años de medida, y porcentaje de datos válidos.

El período de medida más amplio corresponde a El Arenosillo, con 3.2 años de datos, y Valverde es la estación en el que la serie de datos es menor, con 2.5 años. En todos los emplazamientos se tiene un porcentaje de datos válidos por encima del 96 %, lo cual indica la buena calidad de las medidas.

### 3.4.3. Valores estadísticos. Criterios de calidad

A partir de los datos originales se han calculado los valores horarios y a partir de éstos últimos los valores diarios, diurnos, nocturnos, octohorarios, etc. Para el cálculo de todos estos valores, así como de diferentes estadísticos se han aplicado unos criterios de calidad, los cuales se enumeran a continuación:

- *Valores horarios.* El cálculo de los valores horarios se ha realizado siempre que se tuviera al menos el 75% de los datos, es decir 4 datos de 6.
- *Valores diarios.* Existencia de al menos el 75% de datos válidos, es decir 18 de 24 valores horarios. Este criterio se ha utilizado para el cálculo de valores medios diarios, máximos, mínimos, percentiles, etc.
- *Valores diurnos y nocturnos.* Los estadísticos correspondientes a este período se realizarán con un máximo de 12 valores horarios, se ha aplicado el criterio de al menos el 75% de datos, obteniéndose dichos valores si se tienen como mínimo 9 valores horarios.
- *Valores octohorarios.* Se aplica de nuevo el criterio del 75%, obteniéndose los estadísticos octohorarios si se tienen al menos 6 de los 8 valores horarios.
- *Valores mensuales.* Para estos estadísticos se ha aplicado el criterio de al menos el 75% de datos válidos, para el caso de un mes de 31 días, se debe tener 560 valores horarios de 744.
- *Promedios de 24 horas.* Para el cálculo de estos estadísticos se ha aplicado el criterio del 80%, por tanto existencia de al menos 24 valores horarios de 31.

3.4.4. Tratamiento de los datos

Como se puede deducir de la tabla 3.6 la base de datos originales de ozono correspondiente a los cuatro emplazamientos, durante todo el período de medida, hacen un total de 660.000 datos, la cual es una gran cantidad de información que ha precisado de una depuración previa y del cálculo de valores horarios, diarios, diurnos, nocturnos, así como de otros parámetros estadísticos y gráficos.

Para realizar todo este trabajo se han diseñado unas hojas de cálculo en Excel (figura 3.20), para obtener todos los valores y estadísticos que interesan para el período de un mes, generándose una serie de ficheros mensuales. Así mismo, en estas mismas hojas también se han graficado las variaciones diarias de ozono y los parámetros estadísticos que interesaban.

Ar0302		Ar0302	Ar0302	Ar0302	Ar0302	Ar0302	Ar0302
Día	Hora	O <sub>3</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ug m <sup>-3</sup> )	Media Horaria	Desviación	Err_Relativo	
01/03/02	00:04	46.3	96.7	88.4	1.9	0.02	
01/03/02	00:14	43.9	86.1				
01/03/02	00:24	43.9	86.1				
01/03/02	00:34	45.5	89.1				
01/03/02	00:44	45.5	89.1				
01/03/02	00:54	45.5	89.1				
01/03/02	01:04	45.5	89.1	85.0	6.0	0.07	
01/03/02	01:14	45.5	89.1				
01/03/02	01:24	45.5	89.1				
01/03/02	01:34	37.6	73.8				
01/03/02	01:44	43.1	84.5				
01/03/02	01:54	43.1	84.5				
01/03/02	02:04	42.3	83.0	84.0	1.6	0.02	
01/03/02	02:14	43.1	84.5				
01/03/02	02:24	43.9	86.1				
01/03/02	02:34	43.1	84.5				
01/03/02	02:44	41.6	81.4				
01/03/02	02:54	43.1	84.5				
01/03/02	03:04	43.1	84.5	79.4	4.2	0.05	
01/03/02	03:14	40.0	76.4				
01/03/02	03:24	41.6	81.4				
01/03/02	03:34	41.6	81.4				
01/03/02	03:44	40.0	76.4				
01/03/02	03:54	36.8	72.2				
01/03/02	04:04	39.2	76.8	73.2	6.6	0.09	
01/03/02	04:14	40.0	76.4				
01/03/02	04:24	39.2	76.8				
01/03/02	04:34	39.2	76.8				
01/03/02	04:44	31.4	61.5				
01/03/02	04:54	35.3	69.1				
01/03/02	05:04	31.4	61.5	55.8	5.7	0.10	
01/03/02	05:14	31.4	61.5				
01/03/02	05:24	29.8	56.4				
01/03/02	05:34	28.2	55.3				
01/03/02	05:44	25.9	50.7				
01/03/02	05:54	24.3	47.6				
01/03/02	06:04	24.3	47.6	44.8	2.3	0.05	
01/03/02	06:14	22.0	43.0				
01/03/02	06:24	22.7	44.6				
01/03/02	06:34	22.0	43.0				
01/03/02	06:44	22.0	43.0				
01/03/02	06:54	24.3	47.6				

Figura 3.20. Imagen de una de las hojas de cálculo diseñadas para el tratamiento de los datos.

*Capítulo IV*

---

**Variables meteorológicas y otros  
parámetros atmosféricos que influyen en  
las concentraciones de ozono superficial**

## **4.1. Introducción**

Las moléculas de ozono que se encuentran cerca de la superficie terrestre no están aisladas, sino que interactúan con el medio atmosférico que las rodea, lo que condicionará la concentración de ozono existente en un determinado lugar.

La cantidad de ozono superficial medida en una región será la consecuencia de los mecanismos fotoquímicos, tanto de destrucción como de formación, viéndose éstos condicionados por las características que presente el medio donde se desarrollan. Por ello, es necesario conocer el medio en el que se estudia el ozono superficial, y en definitiva, tener conocimiento de aquellos elementos presentes en el medio que de una u otra manera influyen en las concentraciones de ozono, entendiendo como elemento atmosférico, variables meteorológicas o bien otros componentes.

Las consideraciones anteriores hacen necesario este capítulo, dedicado a conocer aquellos elementos que pueden afectar al ozono en la región de estudio. Éste se inicia describiendo las principales características climatológicas que presenta la zona de estudio, así como las diferentes masas de aire que barren esta región. Seguidamente, se ha realizado un análisis de las diferentes variables meteorológicas que influyen de forma más o menos directa en las concentraciones de ozono, como son: la temperatura, la humedad relativa, la pluviometría y la presión. A la radiación solar se le dedica el siguiente apartado, debido a su demostrada relación con el ozono.

Al viento se le ha dedicado un especial interés, ya que es una variable que dará conocimiento de fenómenos atmosféricos tan importantes como pudieran ser el transporte, la difusión o la recirculación. Éste se abordará primero analizando los registros de viento, con objeto de llegar a determinar las diferentes direcciones de flujo, en función de la época del año, así como conocer los diferentes rangos de velocidades que se miden en cada dirección y época.

La zona de estudio elegida es una región costera y, por tanto, en ella se desarrollan circulaciones locales de origen térmico como es la brisa de mar-tierra. Debido a la importancia que tienen este tipo de movimientos atmosféricos en el transporte y recirculación de contaminantes secundarios, como es del ozono, se ha estimado oportuno dedicar un único apartado a este tipo de circulaciones, intentando conocer algunas de las principales características que presenta este fenómeno en el área de interés.

El último apartado se dedica a mostrar los niveles y el comportamiento que presentan otros componentes de la atmósfera, que también pueden tener una relación más o menos estrecha con las concentraciones de ozono. Dichos componentes son: el contenido total de ozono, las concentraciones de material particulado y por último, los precursores de ozono, analizándose las concentraciones de óxidos de nitrógeno.

## **4.2. Climatología y masas de aire**

### **4.2.1. Características climatológicas**

La provincia de Huelva se puede dividir, en cuanto a su climatología se refiere, en dos regiones climáticas. La primera de ellas abarcaría la zona más cercana a la costa, caracterizándose por un clima mediterráneo oceánico. Este clima se caracteriza por inviernos suaves, puesto que ningún mes desciende su temperatura media por debajo de los 10 °C, y veranos calurosos, destacándose el mes de julio con temperaturas medias de 25 °C.

Las precipitaciones anuales están comprendidas entre los 500 y 900 mm, registrándose el máximo pluviométrico en los meses de invierno y otoño, por el contrario durante los meses estivales (julio y agosto principalmente) acontece una pertinaz sequía (Ramos, 2003).

La segunda área climática de la provincia, abarcaría la zona interior y de sierra. Esta región, más extensa que la anterior, se caracteriza por un clima mediterráneo continental, con inviernos, en los que algún mes puede descender su temperatura media por debajo de los 10 °C, los veranos son muy cálidos con medias superiores a los 27 °C en el mes de julio y las precipitaciones anuales oscilan entre los 500 y 700 mm, el máximo pluviométrico se produce en otoño e invierno y el máximo secundario en primavera (Capel, 2000).

#### 4.2.2. Tipos de masas de aire

Para la interpretación de diferentes componentes atmosféricos (aerosoles, ozono superficial, entre otros) que se miden en un observatorio, se utilizaba hasta hace unos años la clasificación de los tipos de tiempo, basados en los análisis de los mapas meteorológicos, pero a principios de los años 90 se comenzaron a utilizar y analizar las trayectorias recorridas por las masas de aire, como una herramienta eficaz para poder interpretar mejor las medidas de los diversos componentes atmosféricos medidos en un lugar (Cuevas, 1995).

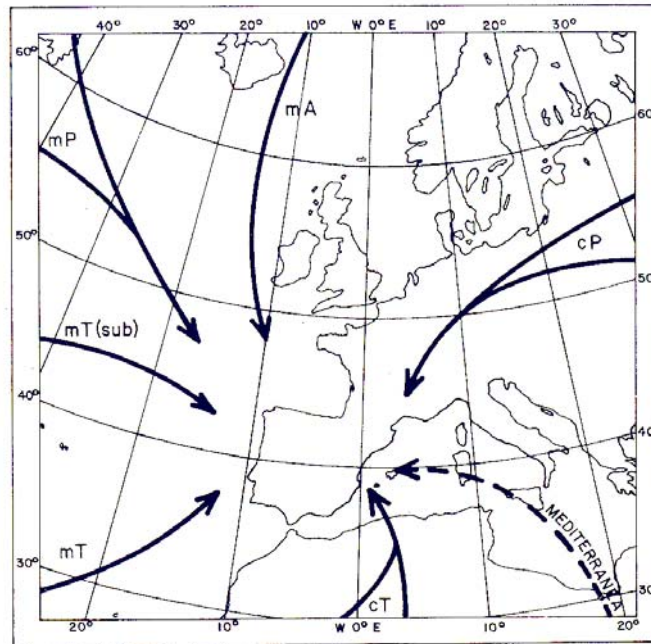
Se entiende por masas de aire a grandes cuerpos de aire en movimiento con unas propiedades físicas determinadas. Para que una región influya de forma sustancial en las propiedades de una masa de aire, debe ser una zona extensa y que mantenga cierto grado de uniformidad, a estas regiones se les conoce como “regiones fuente de masas de aire”.

Las masas de aire se clasifican en base a su naturaleza térmica y a su origen. Atendiendo a la temperatura de la masa, si ésta contiene aire tropical o polar y atendiendo al grado de humedad (lo que se asimila a su origen) si es de carácter marítimo o continental. Según la nomenclatura internacional, las masas de aire se nombran con una letra minúscula que indica su origen (*m* marítima y *c* continental) y una mayúscula que muestra su carácter térmico: T (cálida o tropical), P (polar) y A (ártica), siendo estas dos últimas masas frías.

La Península Ibérica por su situación geográfica, situada en la zona más occidental de Europa, es la primera que recibe las masas de aire procedentes del Atlántico y es también cruce de caminos de las masas que provienen del continente o del Atlántico norte.

Según la clasificación que realiza Font (2000), sobre la Península Ibérica viajan cinco tipos diferentes de masas de aire (figura 4.1), marítima polar y marítima ártica, continental polar, marítima tropical (que a su vez se divide en propiamente tropical y subtropical) y continental tropical.

Se puede conocer el recorrido de una masa de aire a partir del estudio de su retrotrayectoria. Las retrotrayectorias se pueden calcular atendiendo al campo de velocidades de viento o por superficies isobáricas. Para ello, la trayectoria seguida por la masa de aire permanece sobre una superficie de presión constante. Con esta metodología se tiene una idea aproximada de los lugares y tiempos por los que pasó la masa de aire, pero si se quiere conocer si la masa de aire ha sufrido procesos de mezcla, si ha ascendido o descendido, si ha adquirido más humedad o no, o bien si ha pasado por un frente que haya podido limpiarla, para ello se calculan las retrotrayectorias isentrópicas. Con esta metodología la trayectoria calculada permanece sobre una superficie de temperatura potencial constante.



**Figura 4.1.** Trayectorias de las masas de aire que llegan a la Península Ibérica (Font, 2000).

En la tesis doctoral de Vergaz (2001), se analizan las propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos en la zona del Golfo de Cádiz, y se estudia en uno de sus capítulos la relación existente entre los aerosoles y las masas de aire que barren la zona más suroccidental de la Península. Se ha creído conveniente presentar aquí algunos de los resultados obtenidos en este trabajo, en cuanto a la caracterización de las masas de aire se refiere.

Se calculó una trayectoria diaria, para los años 1999 y 2000, en los niveles de 1000, 2000 y 3000 m, teniendo su punto final en El Arenosillo (37.1 N – 6.7 W) y su origen cinco días antes, de forma que se puede conocer el recorrido realizado por la masa de aire en los cinco días precedentes hasta llegar a El Arenosillo.

Para caracterizar las masas de aire en El Arenosillo, Vergaz realizó una clasificación de masa de aire que presenta algunas diferencias respecto a la clasificación de Font (2000) expuesta anteriormente. Según Vergaz, la zona de estudio es barrida por cinco tipos de masas distintas, como son: marítima tropical y polar, sahariana y continental. La sahariana, como su propio nombre indica, procedería de la zona del desierto del Sáhara y la continental, representaría a todas aquellas masas de aire provenientes del continente europeo y de la zona mediterránea.

Del estudio realizado por Vergaz se extraen una serie de conclusiones, las cuales se exponen a continuación. Las masas más frecuentes son las marítima tropical y polares. Dentro de las tropicales se englobarían todas aquellas procedentes del Atlántico. Las menos frecuentes son la marítima ártica y la continental. Este hecho se debería a que la llegada de estas masas de aire tienen mayor dificultad, por el largo recorrido que tendrían que realizar hasta llegar a la zona de estudio, teniendo que atravesar todo el continente europeo. Las masas marítimas predominan a lo largo de todo el año, teniendo mayor frecuencia la polar que la tropical en invierno y otoño, y a la inversa en primavera y verano. Presentan mayor diferencia entre ambas en los meses de verano, siendo en estos meses la marítima tropical la que domina claramente. La masa sahariana aparece a lo largo de todo el año y tiene mayor presencia en invierno y otoño, teniendo su frecuencia mínima en verano.

Las masas continentales y marítima ártica, igualmente aparecen en cualquier estación del año. La continental presenta su frecuencia máxima en invierno y su mínimo en verano. La frecuencia de ocurrencia de la marítima ártica no muestra grandes diferencias a lo largo del año.

### 4.3. Análisis de variables meteorológicas

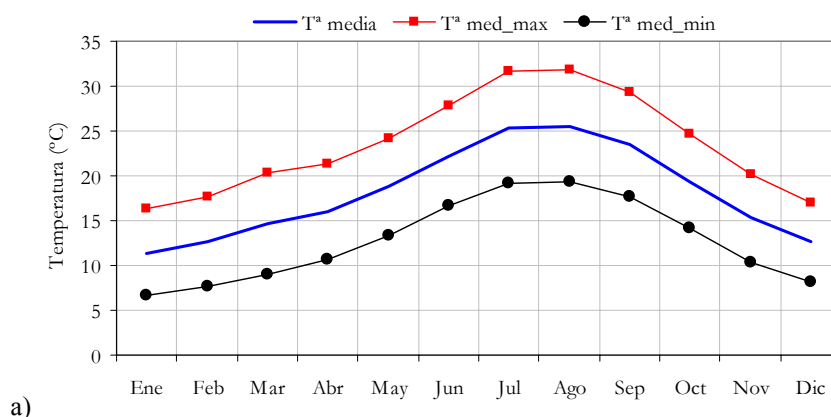
En este apartado se muestra los valores registrados en la región de interés de diversas variables meteorológicas: temperatura, humedad relativa, pluviometría, presión, etc. Se sigue una misma metodología para todas ellas, presentándose los valores climatológicos correspondientes a la serie de 1979-2000 y posteriormente se compara con los valores del período de estudio, que abarca de 2000 a 2003.

#### 4.3.1. La temperatura

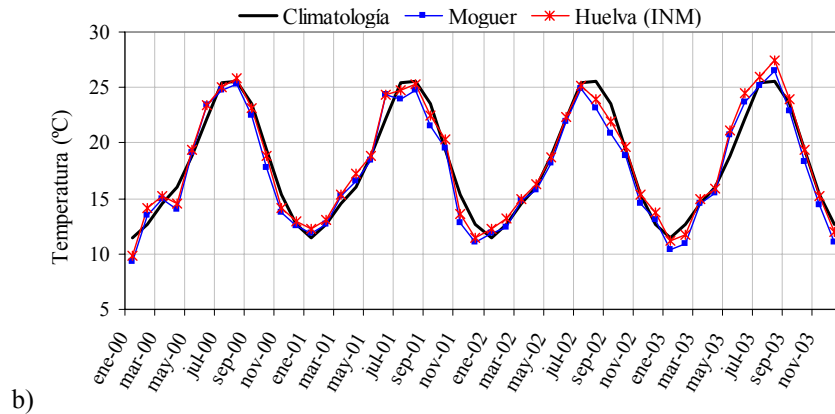
La temperatura es una variable que influye de forma muy directa en las reacciones fotoquímicas, pues a mayor temperatura mayor es en general la velocidad de reacción, y por tanto, mayor será la formación de ozono. Las temperaturas más altas también favorecen la emisión de compuestos orgánicos volátiles y por tanto, la formación de ozono. Esta variable también influye en los procesos de mezclado, puesto que a mayor temperatura mayor desarrollo de los procesos convectivos, favoreciendo el mezclado vertical de sustancias contaminantes y la formación de ozono. Estos son sólo algunos aspectos en los que influye la temperatura, de ahí la importancia que tiene tener un conocimiento de ella.

En la figura 4.2a se muestran los valores medios mensuales de temperatura obtenidos en las series de medidas realizadas entre los años 1970 y 2000 en el Observatorio Meteorológico de la ciudad de Huelva perteneciente al Instituto Nacional de Meteorología (MMA, 2001). Los meses de julio y agosto son los más cálidos con medias de 25 °C y máximas que superan los 30 °C, por el contrario los meses invernales presentan medias de 12 °C y mínimas de entre 7 °C y entre 9 °C.

Además de conocer estos valores climatológicos, que dan una idea de las temperaturas de la zona, es interesante conocer las temperaturas que se han medido en la región en nuestro período de estudio (2000-2003).



**Figura 4.2.** a) Valores climatológicos (1971-2000) de las series de temperatura media mensual, media mensual de las máximas y media mensual de las mínimas registradas en el Observatorio Local del INM en Huelva. b) Valores medios mensuales de temperatura correspondientes a la serie climatológica (1971-2000), estación de Moguer (CMA-JA) y estación de Huelva (INM).



**Figura 4.2 (continuación).** a) Valores climatológicos (1971-2000) de las series de temperatura media mensual, media mensual de las máximas y media mensual de las mínimas registradas en el Observatorio Local del INM en Huelva. b) Valores medios mensuales de temperatura correspondientes a la serie climatológica (1971-2000), estación de Moguer (CMA-JA) y estación de Huelva (INM).

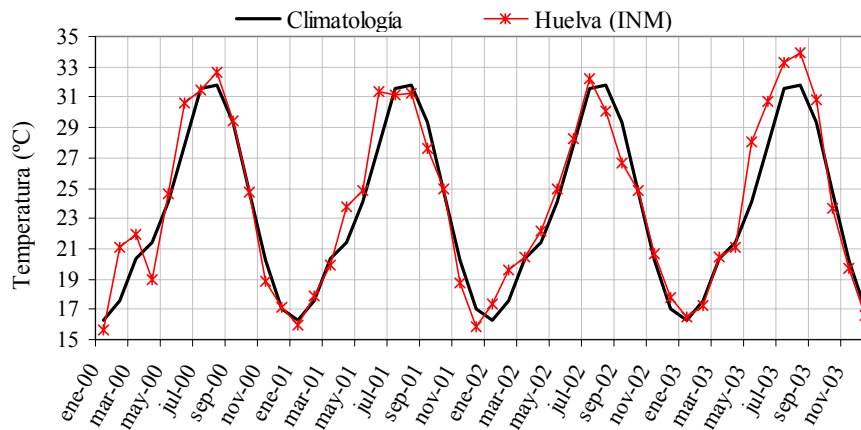
Para ello en la figura 4.2.b se exponen los valores medios mensuales de temperatura medidos en la ciudad de Huelva por el INM, los medidos en la localidad de Moguer por la Consejería de Medio Ambiente (CMA) de la Junta de Andalucía (JA) (véase la localización de estos emplazamientos en el mapa de la figura 4.3), junto con los valores de la serie climatológica, con el fin de comparar si han sido más o menos calurosos que lo que indica los registros de los últimos treinta años.



**Figura 4.3.** Localización del Observatorio local de Huelva perteneciente al INM y de la estación de Moguer de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Lo primero que se observa en la figura 4.2.b es que los registros de temperatura de Huelva ciudad y de Moguer son muy similares, como era esperable. El verano de 2000 ha sido ligeramente más caluroso que el climatológico, pero destaca el verano de 2003 en el que se puede ver que las temperaturas medias mensuales son mucho más elevadas que las que indica la serie climatológica. Por el contrario, los veranos de 2001 y de 2002 han sido más “frescos” que los de la serie de los últimos 30 años.

En la figura 4.4 se comparan, las medias de los máximos diarios, obteniéndose en agosto de 2000 se tiene un valor de 33 °C, unos 2 °C por encima de los valores climatológicos y en agosto de 2003 se aproximan a los 35 °C, casi 4 °C por encima de la serie climatológica. Las medias de los valores máximos de los veranos de 2001 y de 2002 se presentan iguales o ligeramente inferiores a los de la serie climatológica (Adame, 2003a).



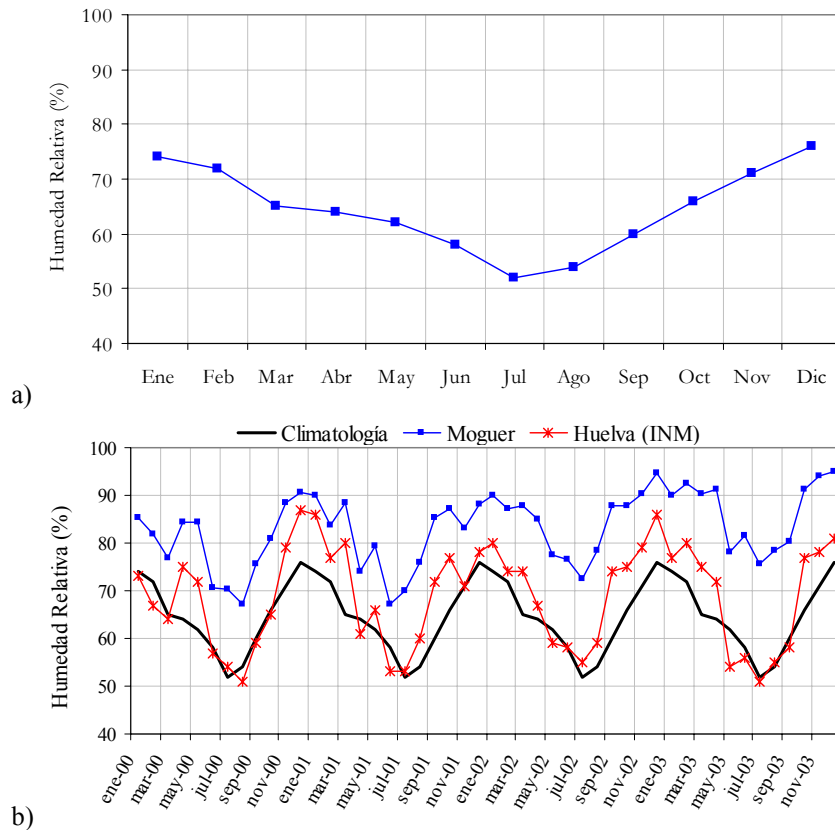
**Figura 4.4.** Valores máximos mensuales de temperatura correspondientes a la serie climatológica (1971-2000), estación de Moguer (CMA-JA) y estación de Huelva (INM) durante el período de medida 2000-2003.

#### 4.3.2. Humedad Relativa

El comportamiento de la humedad relativa es siempre inverso al de la temperatura, obteniéndose mínimos anuales en el mes de julio con una media del 50% (figura 4.5.a). Al ser ésta una zona costera estos valores mínimos son más elevados que los de una zona interior. Los máximos de humedad relativa se miden en los meses de enero y diciembre, con valores medios cercanos al 80%.

Si se compara los valores climatológicos, con las medidas obtenidas en nuestro período de estudio (figura 4.5b) se observa que los valores medios de 2000-2003 son casi siempre superiores a los de la serie climatológica. Se obtienen diferencias sistemáticas entre los valores medios de humedad relativa de Moguer y de la ciudad de Huelva, aunque el comportamiento es similar.

Estas diferencias pudieran tener su origen en factores orográficos o instrumentales. Los valores medios de las series de temperatura obtenidos en Moguer y la ciudad de Huelva son muy similares, por tanto, si se supone que no existen errores sistemáticos en la instrumentación, estas diferencias serían causadas por la diferente situación orográfica. El punto de medida de Moguer se encuentra relativamente cerca del río Tinto, pudiendo estar influenciado por él, sin embargo el Observatorio del INM en la ciudad de Huelva se encuentra en una zona más seca y por ello pudiera tener valores de humedad relativa más bajos, pero esta explicación habría que corroborarla utilizando una tercera estación de medición.



**Figura 4.5.** a) Valores medios mensuales de humedad relativa correspondientes a la serie climatológica (1971-2000). b) Valores medios mensuales de humedad relativa correspondientes a la serie climatológica (1971-2000), estación de Moguer (CMA-JA) y estación de Huelva (INM) durante el período de medida 2000-2003.

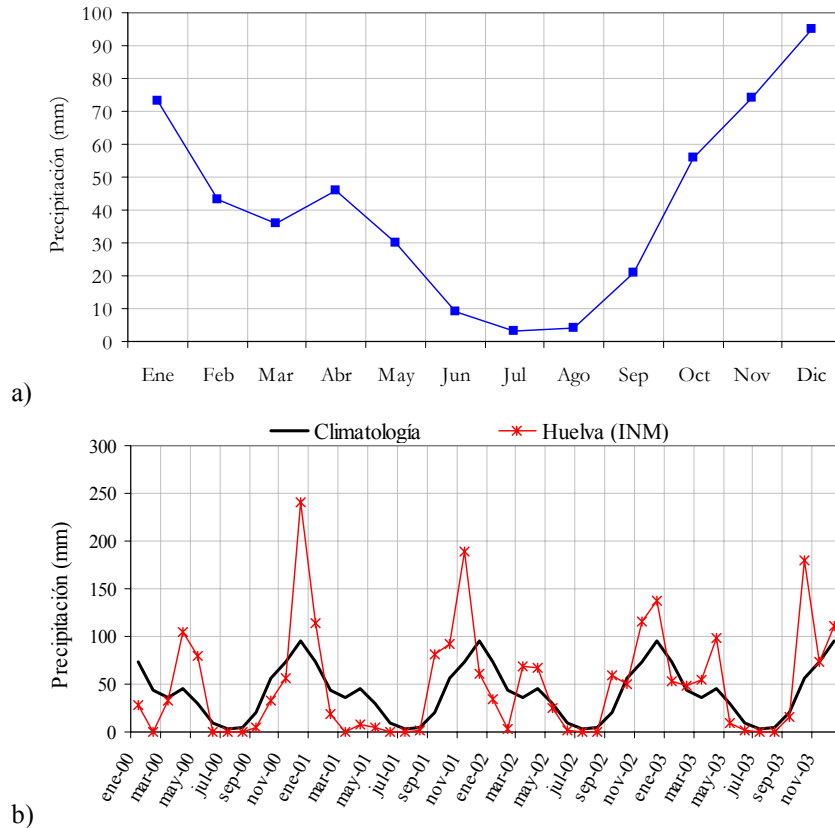
#### 4.3.3. Pluviometría

La lluvia es un elemento meteorológico que limpia la atmósfera, en días de lluvia se suelen registrar concentraciones relativamente bajas de ozono. En Huelva las mayores precipitaciones acontecen en el mes de diciembre y las mínimas en julio y agosto (figura 4.6a).

Si se compara la serie climatológica con los valores observados en el período de estudio (figura 4.6b) se concluye que estos últimos otoños e inviernos han sido más lluviosos que lo que refleja la media de los últimos 30 años. Se registraron situaciones “pico” en diciembre de 2000 con una media de 240 mm, en noviembre de 2001 con una media de 190 mm o en octubre de 2003 con una media de 180 mm. Los meses primaverales de los años 2000 y 2003 también fueron lluviosos.

Con los valores medios mensuales de precipitación se tiene una idea de lo lluvioso que ha sido ese mes, pero esta lluvia ha podido caer toda muy concentrada en pocos días o más espaciada a lo largo del mes.

En noviembre y diciembre de 2000 y enero de 2001 estuvo lloviendo la mitad de los días del mes, y en diciembre de 2002 y octubre de 2003 los días de lluvia fueron 18. Los meses de verano (junio, julio y agosto) del período de 2000 a 2003 se caracterizaron por la ausencia de días de lluvia.



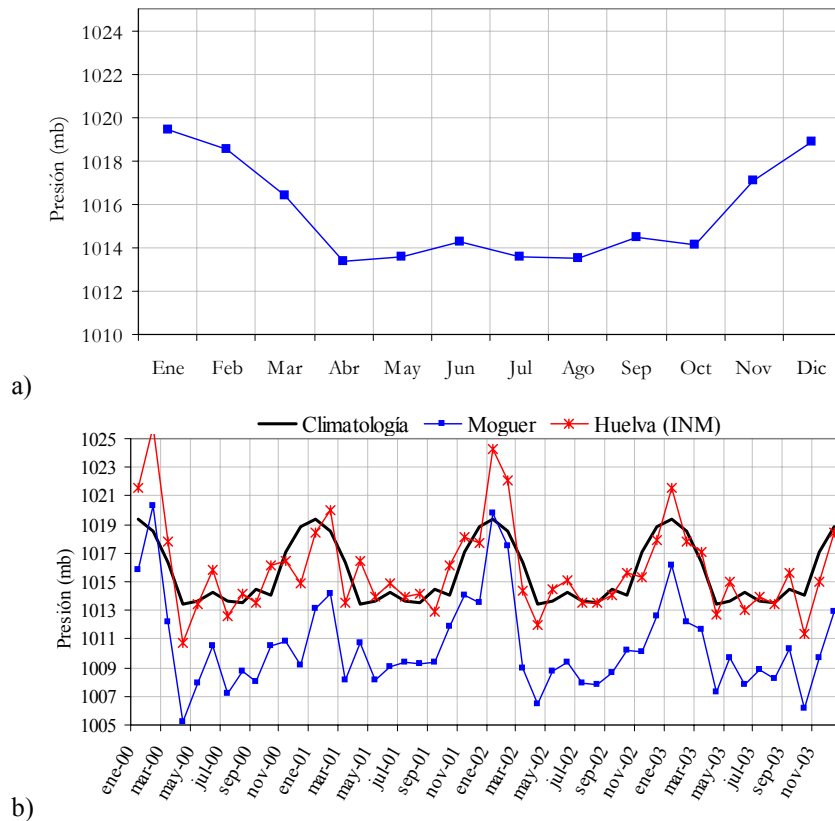
**Figura 4.6.** a) Valores medios mensuales de precipitación correspondientes a la serie climatológica (1971-2000). b) Valores medios mensuales de precipitación correspondientes a la serie climatológica (1971-2000) y a la estación de Huelva (INM) durante el período de medida 2000-2003.

#### 4.3.4. Presión

Los niveles de presión atmosférica son representativos de la situación meteorológica, puesto que la presión atmosférica alta es característica de situaciones anticiclónicas, mientras que la presión atmosférica baja es característica de situaciones ciclónicas o de borrasca. Ahora bien, si se calcula la presión atmosférica media mensual se obtiene un gráfico como el de la figura 4.7a.

Los niveles más altos de presión atmosférica se obtienen en los meses de otoño e invierno (sobre los 1018 mb) y los más bajos (aproximadamente de 1013 mb) en los meses de primavera y verano. La causa de este hecho está en la diferencia de calentamiento de la superficie terrestre en las distintas épocas del año. Así, en los meses de primavera y verano un mayor calentamiento de la superficie terrestre produce evidentemente un mayor calentamiento del aire y por consiguiente una expansión del mismo, teniendo como consecuencia una disminución de la presión de la columna atmosférica. Por el contrario, en los meses invernales el calentamiento es menor, el aire es más frío y no existe esa expansión, ejerciendo mayor presión sobre la superficie.

En la figura 4.7b. se ha representado junto a la serie climatológica de presión, los valores mensuales de presión medidos en la ciudad de Huelva (INM) y en Moguer (CMA de la JA). Se puede observar que existe un desfase sistemático de aproximadamente 5 mb entre los dos lugares de medida.



**Figura 4.7.** a) Valores medios mensuales de presión correspondientes a la serie climatológica (1971-2000). b) Valores medios mensuales de presión correspondientes a la serie climatológica (1971-2000), estación de Moguer (CMA-JA) y estación de Huelva (INM) durante el período de medida 2000-2003.

Este desfase no se debe a causas físicas, ya que la diferencia de presión con la distancia raramente supera los 3 mb cada 100 km (Miller, 1997), por lo que debe ser una diferencia sistemática instrumental.

Tal y como era de esperar, se observa que los niveles medios mensuales son más fluctuantes que los que presenta la serie climatológica. Los meses con presión atmosférica más elevada coincide con meses de mayor precipitación, por ejemplo enero de 2001 y de 2002, mientras que los valores más bajos coinciden con los meses más secos y de mayor temperatura, veranos de 2000 y de 2003.

*A modo de resumen*, del análisis realizado de las variables meteorológicas se han obtenido una serie de hechos relevantes los cuales se exponen a continuación.

El año 2000 se caracterizó por valores medios de temperatura en los meses de julio y de agosto de 22 °C y 25 °C, con valores medios de las máximas de 30 °C. Por el contrario, los meses invernales registraron medias de entre 9 °C y 11 °C. Los meses de abril, mayo, noviembre y diciembre fueron entre un 10% y un 12% más húmedos que lo que sería su valor normal. Los mencionados meses húmedos tienen su causa en que fueron también en los que más precipitación se registraron, destacando con una media mensual de 240 mm en el mes de diciembre y justo en estos meses, estuvo lloviendo más de la mitad de los días del mes.

Durante el año 2001 se midieron como valores medios de temperatura en julio y agosto 24 °C y medias de los máximos de 31 °C, mientras que en los meses de enero y diciembre se midieron medias de 11 °C.

Los meses de enero, septiembre y octubre fueron entre un 12% a 15% más húmedos que los valores climatológicos, reflejo de que también fueron los más lluviosos, sobre todo enero y noviembre con medias mensuales de 114 y 188 mm respectivamente, y con 12 y 16 días de lluvia en estos meses. Sin embargo, abril y junio fueron más secos, con un 5% por debajo de sus valores normales.

En el año 2002 se midieron temperaturas medias de 24 °C en los meses de julio y agosto y valores medios de las máximas de 32 °C, mientras que en las medias de enero y diciembre no se superaron los 13 °C. Los meses más húmedos fueron septiembre, noviembre y diciembre, superando entre un 10% y un 14% sus valores normales, ya que también fueron los más lluviosos con medias en noviembre y diciembre de 115 y 137 mm respectivamente, y también mostraron el mayor número de días con precipitación, entre 12 y 18 días.

Las temperaturas medias de los meses de julio y agosto de 2003 son algo más altas con valores de 26 °C y medias de los máximos que alcanzaron los 34 °C, por el contrario no superan los 11 °C los meses de enero y diciembre. Los meses de marzo, abril y octubre registran índices de humedad del orden de un 11% más altos de sus valores normales, como es lógico también son los meses más lluviosos con medias de 98 y 179 mm en abril y octubre respectivamente.

#### 4.4. Radiación Solar

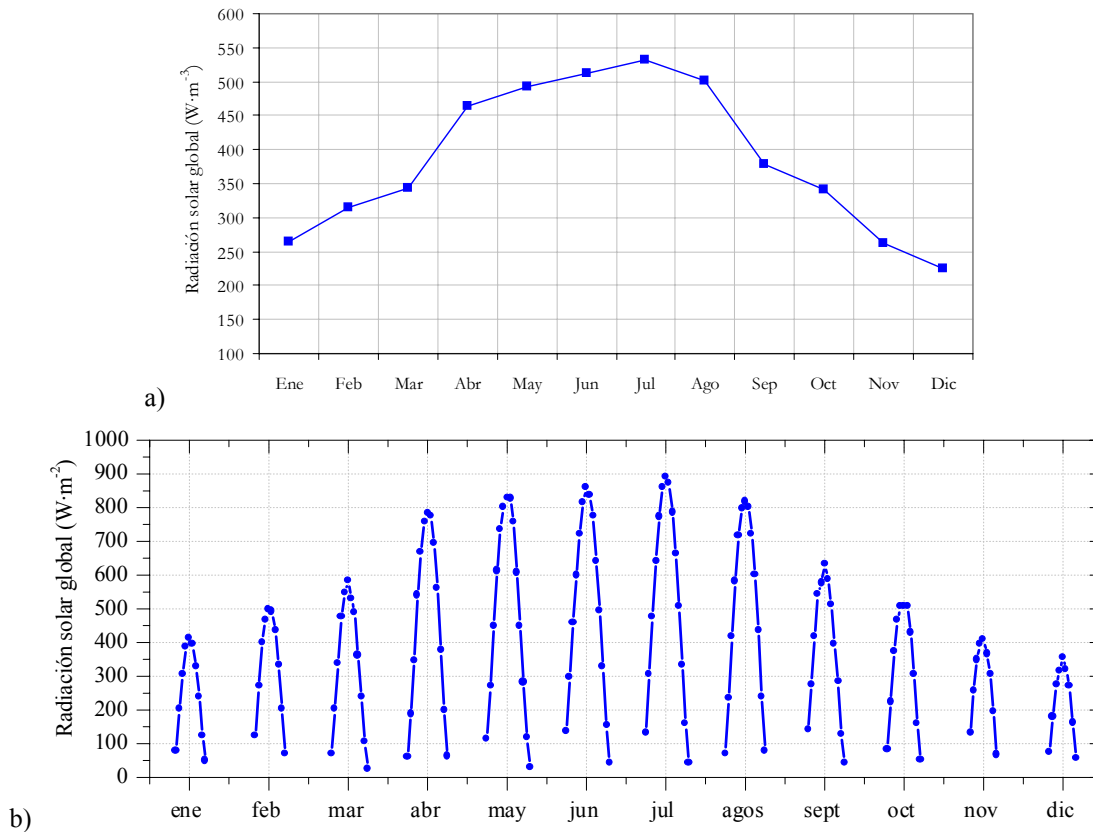
La radiación solar es la fuente de energía que genera y regula los mecanismos fotoquímicos que guían a la formación de ozono, por esta razón, en este apartado de radiación solar se muestra los niveles mensuales de radiación solar global, así como la variación diaria promedio que presenta esta variable.

Durante el período de agosto de 2002 al mes de septiembre de 2003 estuvo operativo en la ESA de El Arenosillo un radiómetro de banda de sombra rotatoria MFR7 (multifilter radiometer), con el que se midieron los niveles de radiación solar global, con una resolución temporal de un minuto. Con los datos suministrados por este instrumento se ha analizado los valores de radiación solar a los que está sometida la zona de estudio.

De los valores medios mensuales (figura 4.8a) se obtiene un máximo de  $532 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en el mes de julio y un mínimo de  $224 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en el mes de diciembre. Así mismo, también se han calculado las variaciones diarias medias mensuales (figura 4.8b), alcanzándose el máximo en julio, mes a partir del cual la radiación solar comienza a disminuir. El máximo valor de radiación solar fue de  $893 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en el mes de julio a las 12:30 horas (GTM) (tabla 4.1).

Para nuestro estudio es interesante conocer la hora del orto y del ocaso, para poder compararla con el inicio y cese de la actividad fotoquímica, es decir, se podrá conocer el número de horas que transcurre desde la salida del Sol hasta el comienzo de la formación de ozono (este análisis se realizará en el capítulo V). Igualmente interesante es tener conocimiento del número de horas de Sol, del máximo de radiación solar y la hora a la que se produce este máximo, con el fin de saber el desfase horario entre el máximo de radiación solar y el máximo de la concentración de ozono, todos estos valores se exponen en la tabla 4.1.

De la tabla 4.1 se deduce que en los meses de junio y julio el Sol sale a las 5:30 horas (GTM), mientras que en diciembre y enero lo hace a las 8 horas (GTM). En los meses centrales del año se llega a tener entre 13 y 14 horas de Sol al día, y este gran número de horas de Sol unido a los niveles de radiación solar que se miden lleva a una importante actividad fotoquímica. El máximo de radiación solar se produce entre las 12 y las 13 horas (GTM) con valores de 859 y  $893 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en junio y julio respectivamente.



**Figura 4.8.** a) Valores medios mensuales de radiación solar global medidos en El Arenosillo durante el período agosto de 2002 a septiembre de 2003 con el MFR7. b) Variación diaria media mensual de radiación solar global medidos en El Arenosillo durante el período agosto de 2002 a septiembre de 2003 con el MFR7.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Hora orto (GTM)	8	7:30	7	6	5:30	5:30	5:30	6	6:30	7	7:30	8
Hora ocaso (GTM)	17	17:30	18	18:30	19	19	19	18:30	18	17	16:30	16:30
Horas de Sol	9	10	11	12:30	13:30	13:30	13:30	12:30	11:30	10	9	8:30
RS max (W·m <sup>-3</sup> )	423	508	593	787	831	859	893	819	645	525	411	360
Hora max (GTM)	12:30	13	12:30	13	12:30	12:30	12:30	12	12:30	12:30	12:30	12

**Tabla 4.1.** Hora de salida y puesta de Sol, total de horas de Sol al día, radiación solar global máxima del día y hora de ocurrencia de esta radiación máxima.

#### 4.5. Análisis del viento

El viento afecta a la concentración de contaminantes de formas diferentes, la más común es el transporte de estos, una vez emitidos por la fuente. El viento es el que determina donde irán los contaminantes y con qué emisiones interaccionarán, por ejemplo, en zonas rurales o marítimas, donde no existen fuentes contaminantes primarias, se pueden medir altas concentraciones de contaminantes secundarios debido en gran medida a la transformación y transporte de los contaminantes primarios desde los focos de emisión.

Cuando se plantea el realizar un estudio de viento, lo primero que se necesita es tener una base de datos. En la provincia de Huelva son varios los puntos que disponen de medidas de velocidad y dirección del viento, por lo que se ha tenido que realizar un proceso de selección.

Una vez seleccionada esta base de datos hay que aplicar una determinada metodología, con el fin de obtener las rosas de direcciones y las tablas de frecuencia de velocidades. El proceso de selección de una serie de datos, la metodología utilizada y los resultados obtenidos es lo que se expone en este apartado.

#### **4.5.1. Selección de la serie de datos, período de estudio y tipo de datos**

En la zona de la provincia de Huelva se dispone de diversas torres meteorológicas que suministran datos de viento. Estos emplazamientos pertenecen a su vez a diferentes entidades y organismos. El INTA dispone de varias torres meteorológicas en su sede de El Arenosillo, una de ellas con sensores ubicados a 12 m sobre el suelo, otra de 10 m que pertenece al INM y una tercera con una altura de 100 m, con sensores distribuidos en cinco niveles, cada 20 m. Esta última se utiliza puntualmente en campañas, por lo que no se ha podido obtener ninguna serie larga de datos.

La Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía dispone de 16 puntos de medición de parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento) distribuidos en la provincia, con sensores a una altura entre 2 y 3 metros sobre el suelo. El INM dispone de medidas en su observatorio de la ciudad de Huelva, y en otras tres localidades más (Ayamonte, Alajar y la ya citada de El Arenosillo) con medidas de temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento.

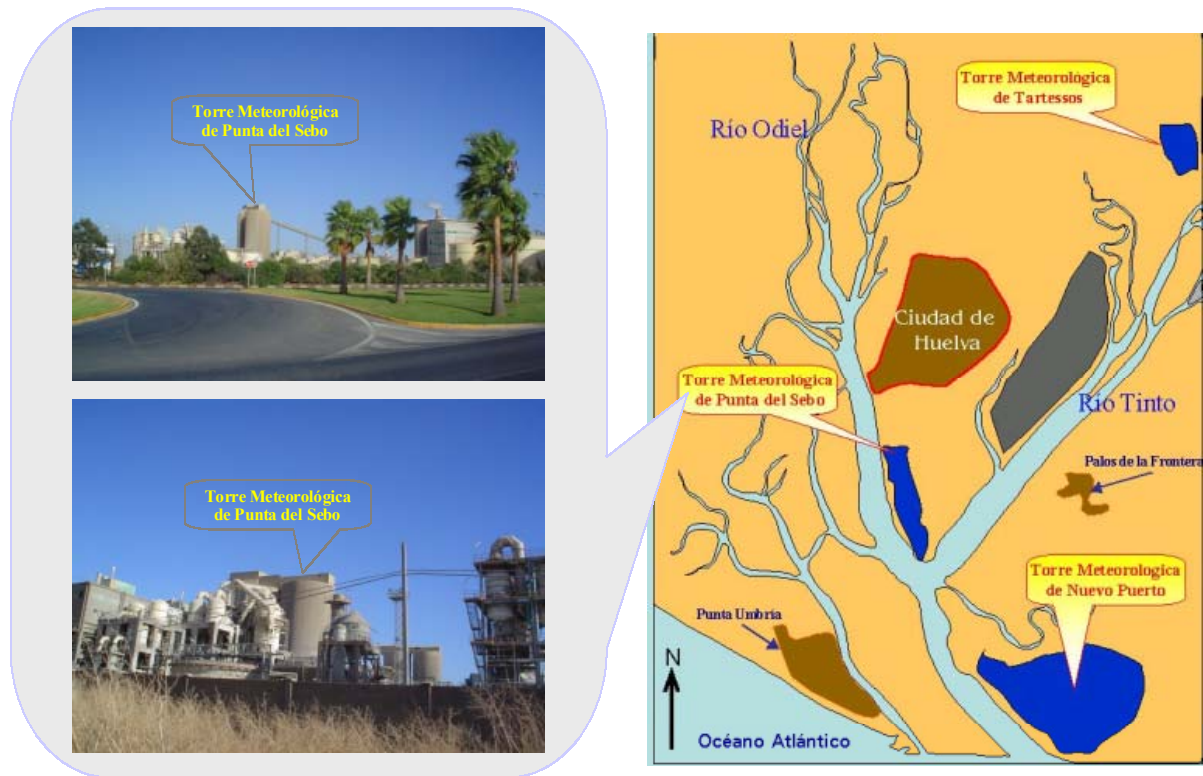
La Consejería Medio Ambiente de la Junta de Andalucía dispone de medidas de variables meteorológicas en diferentes puntos distribuidos por la ciudad de Huelva y localidades próximas, destacando las tres torres meteorológicas ubicadas en los tres polígonos industriales cercanos a la ciudad de Huelva (Punta del Sebo, Nuevo Puerto y Tartessos), con sensores a una altura de 56, 53 y 50 m respectivamente (figura 4.9).

Con el propósito de realizar un estudio del régimen de vientos que fuera representativo de la zona de emisiones de contaminantes se ha considerado que los datos de viento más interesantes serían aquellos que fueran medidos en las cercanías de los focos de emisión y por tanto, las tres torres de la Consejería de Medio Ambiente son las que más se ajustan al estudio que se quiere realizar.

La torre de Tartessos se ubica 12 km tierra adentro y tanto para un estudio del régimen de vientos, como para el que se quiere realizar posteriormente sobre la brisa costera, no parece ser el más idóneo. Puesto que no es el polígono industrial con mayor número de focos de emisión y se dispone de datos desde el año 2000. La torre de Nuevo Puerto dispone también de datos desde el año 2000, pero durante largos períodos de tiempo se han detectado errores instrumentales, lo cual hace que no se consideren estas series de datos para realizar este estudio.

La torre de Punta del Sebo dispone de datos de velocidad y dirección del viento desde el año 1999, por tanto, con la serie más larga. Ubicada en el polígono industrial más importante, en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel y en la misma línea de costa (figura 4.9), por estas razones su localización es más idónea para realizar el estudio, y por ello se han utilizados sus datos para el análisis del régimen de vientos y de la brisa costera, considerándose este punto como representativo de la zona.

La serie de datos de viento que se ha analizado corresponde al período comprendido entre el año 1999 al 2002. Los datos de velocidad y dirección de viento suministrados por la torre meteorológica de Punta del Sebo han sido promediados cada quince minutos. En total se ha utilizado una base de datos de 227.598 registros cuarto horarios para el estudio del régimen de viento y de la brisa costera.



**Figura 4.9.** Ubicación de las tres torres meteorológicas de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía en los tres polígonos industriales cercanos a la ciudad de Huelva e imágenes de la torre de Punta del Sebo.

#### 4.5.2. Metodología de trabajo con los datos de viento

El objetivo es conocer el régimen de viento a partir de los valores cuarto horarios suministrados por esta torre, para ello el trabajo se ha dirigido en dos direcciones, la primera consistiría en conocer la frecuencia de ocurrencia de direcciones y la segunda en estudiar las velocidades medias y rangos de velocidades que se miden en cada dirección.

La primera parte, estudio frecuencial de direcciones, se ha realizado a partir del diseño e interpretación de rosas mensuales de 16 de direcciones. Las 16 direcciones de viento que se han considerado son las que aparecen en la figura 4.10a, en la que cada dirección indica desde donde viene el viento.

Para determinar la frecuencia de ocurrencia de una determinada dirección, se ha dividido en 16 sectores. Así, si se toma como ejemplo el sector norte (figura 4.10b), en este sector estarán todas las direcciones medidas entre  $348.75^\circ$  y  $11.25^\circ$ , para el caso del sector NNE estarían todas las direcciones entre  $11.25^\circ$  y  $37.75^\circ$ , y así sucesivamente.

El estudio de velocidades se ha realizado determinando primeramente el porcentaje de calmas de cada mes, considerándose calma como aquellas velocidades menores o iguales a 1 m/s. Las direcciones que registraban velocidades consideradas como calmas, evidentemente no se han utilizado en el estudio frecuencial de direcciones. Seguidamente, para conocer el comportamiento de la velocidad en las 16 direcciones, se ha procedido a calcular la velocidad media de cada dirección, lo cual dará una visión global de la velocidad medida en esa dirección, pero con objeto de obtener un conocimiento más detallado, se ha estudiado la frecuencia de ocurrencia de seis rangos de velocidad en cada dirección. Para el tratamiento de datos tanto de direcciones, como de velocidades, el cálculo de frecuencias de direcciones y de velocidades se han diseñado y utilizado hojas de cálculo.

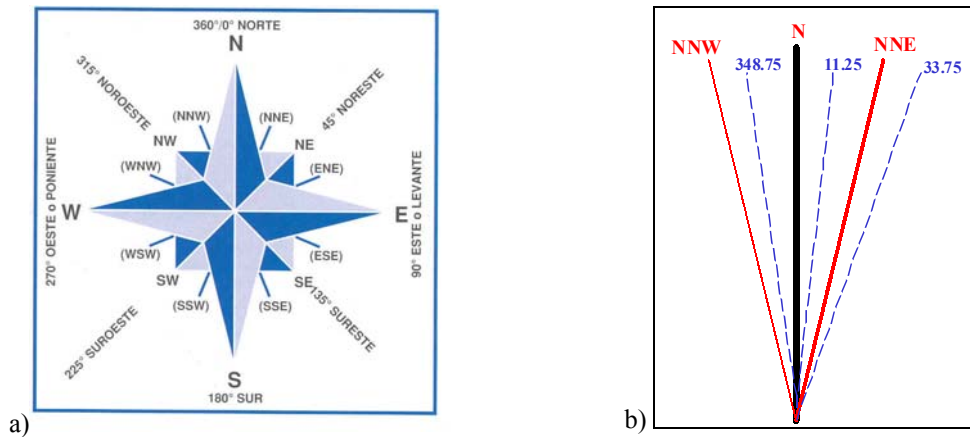


Figura 4.10. a) Direcciones de viento y b) Sectores de viento.

#### 4.5.3. Rosas de direcciones y tablas de frecuencias de velocidades

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del tratamiento y análisis de las series de datos de viento, en forma de rosas de direcciones y de tablas en las que se indica la frecuencia de velocidades en cada una de las 16 direcciones.

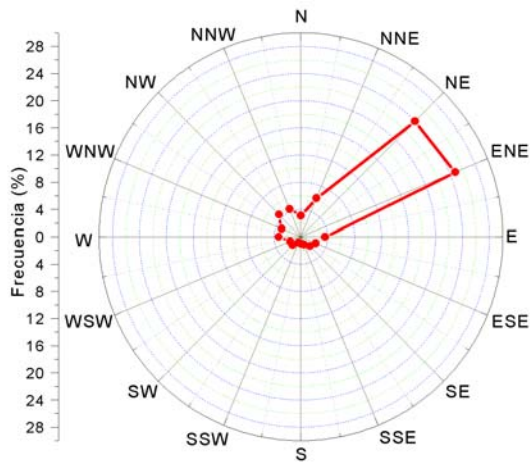
La figura 4.11 muestra las rosas de 16 direcciones de viento para cada mes, y debajo de cada figura se indica el porcentaje de calmas. La frecuencia en diferentes rangos de velocidades para las 16 direcciones, junto con la frecuencia de ocurrencia de cada dirección ( $f_D$ ) y la velocidad media en cada dirección, para cada mes, se exponen en las tablas 4.2 a 4.13.

Tanto en la figura 4.11 como en las tablas 4.2. a 4.13 hay una gran cantidad de información, y con el fin de no hacer muy tediosa la exposición de los resultados obtenidos, se va a describir a continuación las principales características que presenta el viento en cada uno de los doce meses del año.

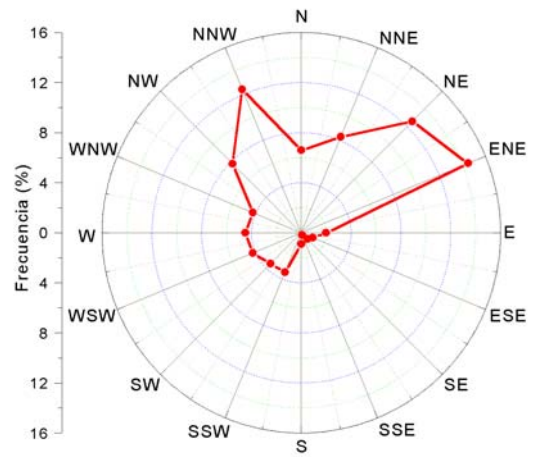
*Enero.* Las direcciones predominantes provienen de las direcciones NE (24.0%) y ENE (24.8%), destacándose la ausencia de vientos del tercer cuadrante. El porcentaje de calmas es de un 12.3%. La velocidad media máxima por direcciones es de 5.3 m/s y se obtiene para las direcciones SW y WNW, ambas con escasa frecuencia de ocurrencia. Los vientos más fuertes (rango de 9 a 11 y mayores que 11 m/s) provienen con mayor frecuencia del SW. Los vientos débiles (rangos de 1 a 3 y de 3 a 5 m/s) se obtienen para vientos procedentes del SE y NE.

*Febrero.* Las direcciones más frecuentes proceden de las direcciones ENE (14.5%), NE (12.3%) y NNW (12.4%). De nuevo, se observa la ausencia de vientos del tercer cuadrante. El porcentaje de calmas para este mes es de 13.4%. La velocidad media por direcciones tiene su máximo en 4.9 m/s, correspondiendo a las direcciones W y WNW. Los vientos con mayores velocidades se registran en el rango de 9 a 11 m/s, procedentes de las direcciones WNW y W, siendo prácticamente inexistentes los vientos con velocidades superiores a los 11 m/s.

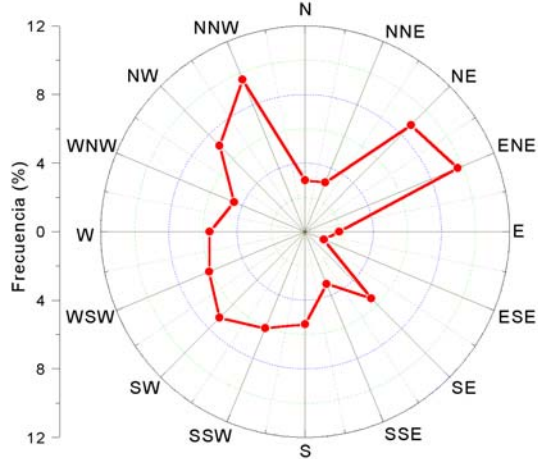
*Marzo.* Las direcciones más frecuentes se obtienen para el ENE (19.7%) y NNW (9.6%). Comienza a observarse la presencia de vientos procedentes del tercer cuadrante y aunque con menor intensidad también del segundo cuadrante. El porcentaje de calmas es de 11.9%. La velocidad media por direcciones, adquiere un valor máximo de 5.6 m/s en la dirección WNW. Se miden velocidades superiores a los 11 m/s en la dirección WNW y con rangos de 7 a 9 y de 9 a 11 m/s en direcciones también del tercer cuadrante. Los vientos más débiles en este mes proceden de los cuadrantes primero y segundo.



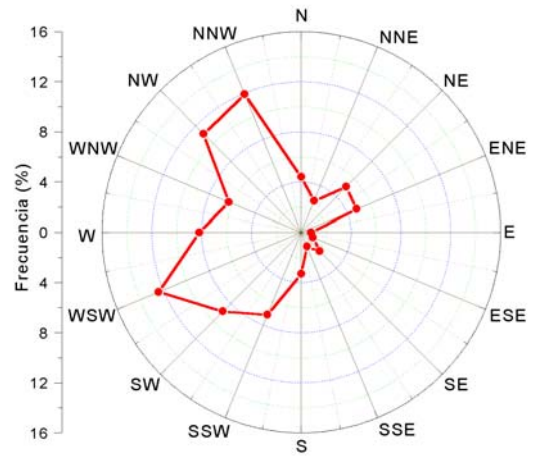
Enero. Calmas 12.3 %



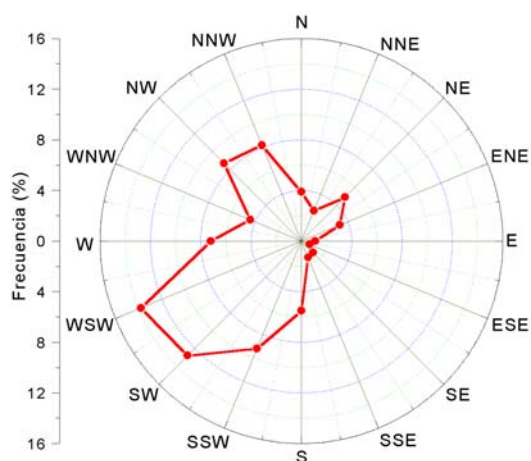
Febrero. Calmas 13.4 %.



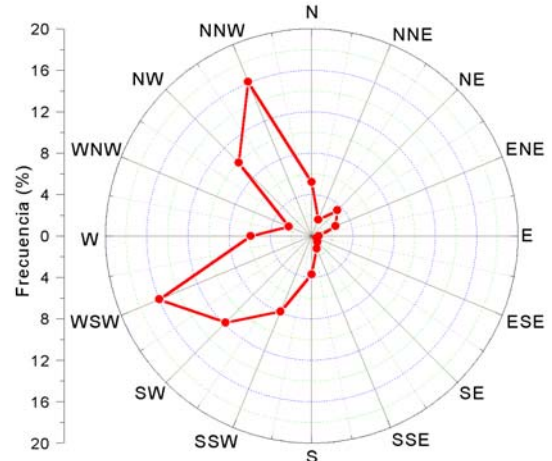
Marzo. Calmas 11.9 %.



Abril. Calmas 8.7 %.

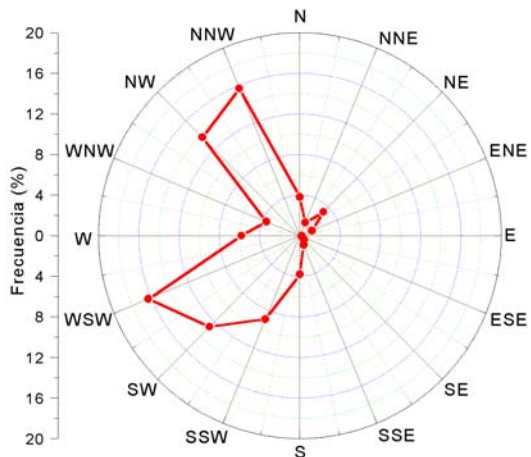


Mayo. Calmas 10.8 %.

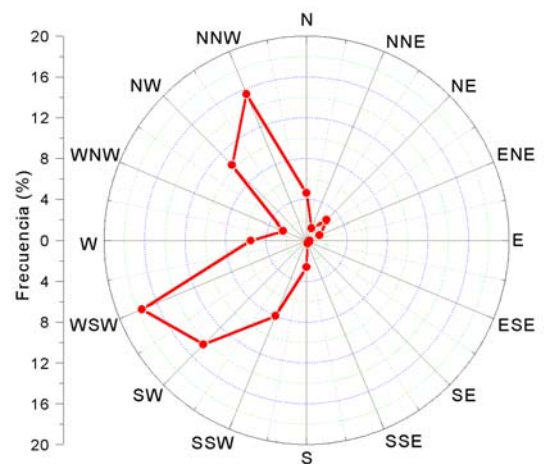


Junio. Calmas 9.9 %.

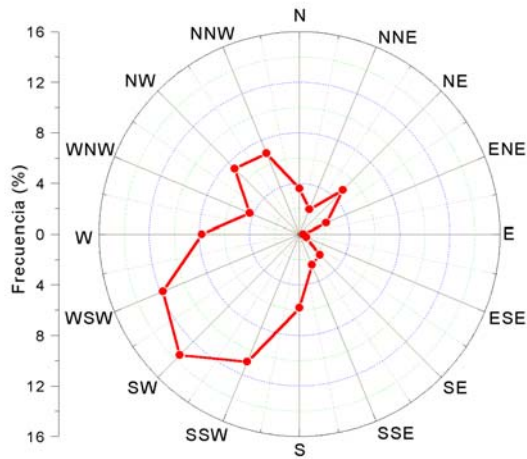
**Figura 4.11.** Rosas de direcciones mensuales y porcentajes de calmas.



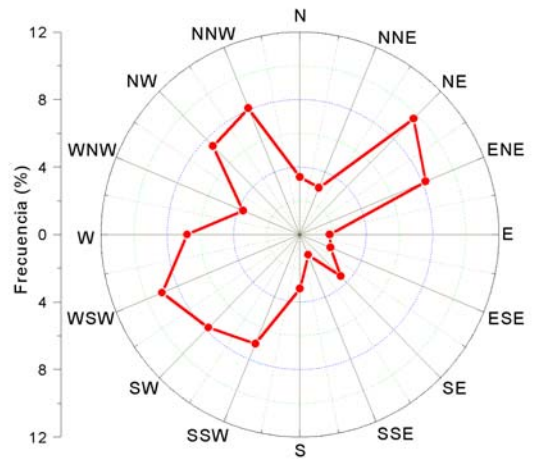
Julio. Calmas 7.7 %.



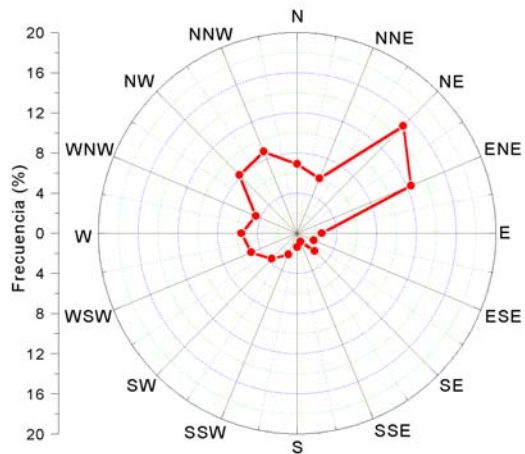
Agosto. Calmas 12.2 %.



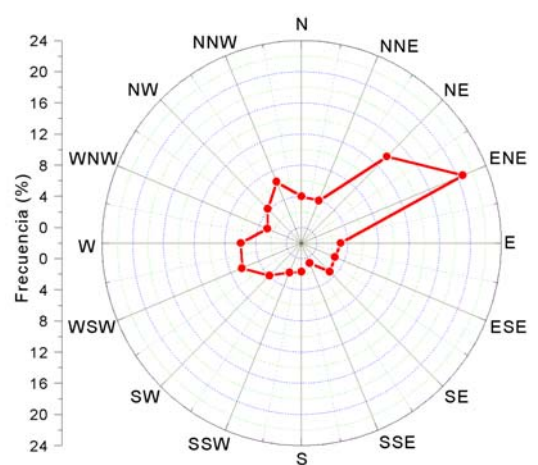
Septiembre. Calmas 13.1 %.



Octubre. Calmas 13.9 %.



Noviembre. Calmas 12.5 %.



Diciembre. Calmas 14.4 %.

**Figura 4.11 (continuación).** Rosas de direcciones mensuales y porcentajes de calmas.

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	72	66	43	27	55	77	83	77	61	72	50	53	38	33	31	42
3 a 5	26	28	46	38	23	17	17	18	32	21	14	21	30	30	35	39
5 a 7	2	6	10	26	10	5	0	5	4	2	9	21	31	9	11	12
7 a 9	0	0	0	6	3	1	0	0	4	2	7	3	1	21	14	5
9 a 11	0	0	0	2	4	0	0	0	0	4	16	1	0	5	8	1
> 11	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	4	2	0	2	2	0
$f_D$ (%)	3	6	24	25	4	2	2	1	1	1	2	2	3	3	5	4
$v_m$ (m/s)	3	3.2	3.8	4.3	2.9	2.9	2.8	2.9	3.3	3.3	5.3	4.1	4.3	5.3	5.2	4.1

**Tabla 4.2.** Mes de enero. Calmas 12.3 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ) y.

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	71	63	42	23	68	85	97	100	79	43	62	38	33	34	42	34
3 a 5	24	34	44	30	27	15	3	0	21	55	37	36	30	27	36	42
5 a 7	4	3	13	36	3	0	0	0	0	2	2	14	24	23	13	20
7 a 9	1	0	0	11	2	0	0	0	0	0	0	10	8	10	7	4
9 a 11	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	4	5	1	1
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$f_D$ (%)	7	8	13	15	2	1	1	0	1	3	4	4	5	4	8	12
$v_m$ (m/s)	3.2	3.2	3.9	5.2	3.2	2.6	2.4	2.5	2.9	3.6	3.3	4.6	4.9	4.9	4.2	4.4

**Tabla 4.3.** Mes de febrero. Calmas 13.4 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	80	66	54	44	68	69	40	58	47	22	36	32	34	32	29	33
3 a 5	18	34	43	37	21	25	51	36	36	49	33	33	24	21	28	43
5 a 7	2	0	3	14	5	6	9	6	14	21	24	21	31	18	21	21
7 a 9	0	0	0	5	5	0	0	0	2	8	5	10	9	21	17	4
9 a 11	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	2	2	1	4	4	0
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	5	1	0
$f_D$ (%)	3	3	9	10	2	1	6	3	5	6	7	6	6	5	7	10
$v_m$ (m/s)	2.9	3.1	3.4	4.1	3.3	3	3.9	3.3	3.9	4.8	4.5	4.9	5	5.6	5.4	4.4

**Tabla 4.4.** Mes de marzo. Calmas 11.9 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	59	60	47	24	52	74	58	66	33	15	19	14	26	27	33	25
3 a 5	30	37	36	29	24	24	36	22	41	39	29	22	29	24	25	36
5 a 7	7	3	13	26	22	2	5	13	13	22	24	25	28	18	23	28
7 a 9	3	0	3	17	1	0	1	0	8	10	15	21	11	17	15	10
9 a 11	0	0	0	3	0	0	0	0	3	6	5	10	2	9	5	2
> 11	0	0	0	1	0	0	0	0	1	7	8	8	2	6	0	0
$f_D$ (%)	4	3	5	5	1	1	2	1	3	7	9	12	8	6	11	12
$v_m$ (m/s)	3.6	3.3	3.9	5.4	3.9	2.9	3.4	3.3	4.7	6.1	6.2	6.8	5.3	6	5.2	5.1

**Tabla 4.5.** Mes de abril. Calmas 8.7 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	73	84	68	59	65	84	58	66	36	13	20	20	41	47	38	36
3 a 5	25	16	29	26	18	13	32	23	38	48	33	35	36	30	32	41
5 a 7	2	0	3	12	11	0	6	8	22	28	28	28	17	20	23	21
7 a 9	0	0	0	2	0	1	2	1	3	7	14	12	4	3	6	2
9 a 11	0	0	0	0	0	0	1	1	0	4	4	4	1	0	0	0
> 11	0	0	0	1	5	1	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0
$f_D$ (%)	4	3	5	3	1	1	1	1	6	9	13	14	7	4	9	8
$v_m$ (m/s)	3	2.7	3.1	3.6	4.1	2.8	3.5	3.6	4.4	5.3	5.5	5.5	4.3	4	4.4	4.2

**Tabla 4.6.** Mes de mayo. Calmas 10.8 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	59.6	82.4	71.7	41.3	55.4	87.3	86.6	82.6	50.4	16.4	27.7	18.2	45.9	60.6	27.1	18.2
3 a 5	36.1	17	23.6	25	23.1	12.7	13.4	17.4	43.1	46.4	37.7	29.9	27.7	29.1	25.1	34.6
5 a 7	4.3	0.5	4.4	29	16.9	0	0	0	6.2	33.3	24.6	31	16.7	6.3	26.1	39.4
7 a 9	0	0	0.3	4.8	4.6	0	0	0	0.3	3.9	7	16.7	6.5	2	16.9	7.8
9 a 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.9	4.2	3	0.8	3.9	0
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.2	1.2	0.8	0
$f_D$ (%)	5.2	1.7	3.5	2.5	0.7	0.5	0.8	1.3	3.7	7.9	11.8	16	5.9	2.4	10	16.1
$v_m$ (m/s)	3.4	2.7	3.1	4.3	3.9	2.5	2.5	2.7	3.6	5	4.9	5.7	4.3	3.5	5.4	5.2

**Tabla 4.7.** Mes de junio. Calmas 9.9 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	57	88.6	67.6	54.4	100	100	90.6	83.5	52.8	21.8	23.8	14.2	35.1	54.7	22.9	15.7
3 a 5	35.2	11.4	28.7	34.2	0	0	9.4	14.3	35.5	51.5	32.8	26.7	37.8	33.3	32.3	41.8
5 a 7	7.5	0	3.8	11.4	0	0	0	2.2	11.6	23.2	26.5	29	15	9.4	26.9	34.1
7 a 9	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	3.1	13.5	20.7	9.1	2.3	16	7.8
9 a 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	3.3	9	2.7	0.3	1.8	0.5
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.2	0	0	0.1
$f_D$ (%)	3.8	1.4	3.3	1.3	0.2	0.2	0.6	1	3.8	8.9	12.7	16.3	5.8	3.6	13.7	15.7
$v_m$ (m/s)	3.6	2.8	3.1	3.6	2.4	2.2	2.5	2.7	3.7	4.7	5.3	6.2	4.6	3.6	5.3	5.2

**Tabla 4.8.** Mes de julio. Calmas 7.7 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	70.7	81.2	75.3	62.4	82.1	100	96.8	91.7	53.7	21	23.9	17.5	35.8	58.6	36.5	24.6
3 a 5	26.5	17.4	22.8	28.4	17.9	0	3.2	8.3	37.6	48.9	33.3	28.8	29.2	34.6	31.2	45.1
5 a 7	2.5	1.4	1.5	7.8	0	0	0	0	8.6	26.4	27.5	28.4	17	4.9	23.3	26.4
7 a 9	0.2	0	0.4	1.4	0	0	0	0	0	3.5	12.2	20.2	13.4	1.9	8.4	3.9
9 a 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	3	5.1	4.4	0	0.6	0
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.2	0	0	0
$f_D$ (%)	4.6	1.3	2.8	1.4	0.3	0.3	0.3	0.3	2.6	8	14.4	17.6	5.5	2.5	10.4	15.5
$v_m$ (m/s)	3.2	2.8	2.9	3.4	2.8	2.2	2.2	2.6	3.6	4.7	5.2	5.8	4.9	3.4	4.6	4.7

**Tabla 4.9.** Mes de agosto. Calmas 12.2 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	78	90.2	41.2	65.7	100	83.8	55.4	55.4	47.1	17.8	27.4	26.5	36.9	51.1	44.3	39.8
3 a 5	20.7	9.3	35	29.5	0	10.8	39.9	39.9	37.8	51.4	38.3	34.8	33	33.3	31.3	37.8
5 a 7	1.3	0.4	16.6	4.8	0	5.4	4.7	4.7	12	23	23.4	23.1	22.5	8.4	17.2	17.9
7 a 9	0	0	5	0	0	0	0	0	2	4.7	7	11.4	5.9	4.9	5.3	4.5
9 a 11	0	0	1.7	0	0	0	0	0	0.9	1.8	3	4.2	1.7	1.4	1.5	0.1
> 11	0	0	0.4	0	0	0	0	0	0.2	1.3	0.9	0.1	0.1	1	0.5	0
$f_D$ (%)	3.6	2.1	4.9	2.3	0.3	0.6	2.3	2.6	5.8	10.9	13.5	11.8	7.8	4.3	7.3	6.9
$v_m$ (m/s)	2.9	2.5	4.3	3.2	2.2	2.7	3.4	3.4	3.9	5	4.9	5.1	4.5	3.9	4.2	4.2

**Tabla 4.10.** Mes de septiembre. Calmas 13.1 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	77.5	86.7	70.9	48.5	64.8	46.7	60.3	82.1	82.1	21.5	34.9	23.4	30.5	48.9	42.9	44.3
3 a 5	19.4	12.8	22.9	30.8	28.1	30.4	27.4	11.7	11.7	41.4	28.4	30.4	36.9	29.2	35.2	37.7
5 a 7	3.1	0.5	5.5	14.5	6.1	13.1	10.8	5.6	5.6	14.9	12.8	21.6	22.2	14.7	16.6	13.6
7 a 9	0	0	0.5	5.5	1	5.4	1.5	0.6	0.6	9.3	10.2	14.3	5.6	4.2	4	3.6
9 a 11	0	0	0.1	0.7	0	2.4	0	0	0	5.7	7.9	5.3	2.7	2.1	0.9	0.5
> 11	0	0	0	0	0	2	0	0	0	7.2	5.8	5	2	0.8	0.4	0.3
$f_D$ (%)	3.4	3	9.7	8.2	1.8	2	3.5	1.3	3.2	7	7.8	9	6.8	3.7	7.4	8.1
$v_m$ (m/s)	2.9	2.7	3.1	4	3.2	4.3	3.5	2.8	4.3	5.8	5.5	5.8	4.9	4.1	4.2	4.1

**Tabla 4.11.** Mes de octubre. Calmas 13.9 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	56.3	68.5	46.3	31.1	52.8	64.4	65.5	78.6	45.5	25.7	30.8	28.1	33.7	35.9	41.1	41.8
3 a 5	30.9	19.3	36	34.8	31.1	30.6	30.6	21.4	33.8	22.3	22.6	29.1	31.1	39.8	33.8	37
5 a 7	9.6	10.2	14.4	25.1	15.4	5	3.9	0	16.2	7.5	8.5	21.7	24	17.1	16.4	18.7
7 a 9	1.7	1.7	1.7	7.4	0.8	0	0	0	3.2	24.9	13.9	8.6	6.7	4	7	2.4
9 a 11	1.4	0.3	1	1.1	0	0	0	0	1.3	15.5	11.6	8.2	2.6	1.5	1.4	0.1
> 11	0.1	0	0.6	0.5	0	0	0	0	0	4.2	12.6	4.3	1.7	1.7	0.3	0
$f_D$ (%)	6.9	5.9	15.1	12.4	2.5	1.8	2.5	0.9	1.4	2.3	3.6	5	5.6	4.5	8.2	8.8
$v_m$ (m/s)	3.7	3.3	4	4.7	3.7	3.3	3.2	2.7	4.1	6.5	6.4	5.6	5.6	4.5	4.4	4.1

**Tabla 4.12.** Mes de noviembre. Calmas 12.5 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

v(m/s)/Dir	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
1 a 3	66.5	75.6	64.6	28.1	32.3	53.8	38.4	46.6	22.5	47.9	21.5	14.5	21.9	30.9	49.3	34.7
3 a 5	24.3	15.2	30.3	33.9	47.4	35	23.5	26	6.5	15.3	26.8	24.2	31	43.5	28.4	34.5
5 a 7	8.4	9.2	4.9	28.5	19.4	9.2	33.3	27.4	39.9	20	27.4	29.9	24.8	21.1	15.9	23.1
7 a 9	0.9	0	0.2	7.3	0.9	2.1	4.7	0	21.7	5.3	9.5	22.2	12.3	4.1	3.8	3.6
9 a 11	0	0	0	2.1	0	0	0	0	4.3	2.6	7.6	7.7	5.7	0.4	1.7	3.6
> 11	0	0	0	0	0	0	0	0	5.1	8.9	7.3	1.3	4.3	0	0.9	0.5
$f_D$ (%)	4	3.9	13.7	20.7	3.1	2.7	3.2	0.8	1.7	2.1	3.9	6.4	5.9	2.8	4.2	6.5
$v_m$ (m/s)	3.3	3	3.2	4.9	4.2	3.7	4.6	3.9	6.3	5	6.1	6.3	5.8	4.4	4	4.6

**Tabla 4.13.** Mes de diciembre. Calmas 14.4 %. Frecuencia de ocurrencia en seis rangos de velocidad para cada dirección, frecuencia de ocurrencia de direcciones ( $f_D$ ) y velocidad media en cada dirección ( $v_m$ ).

*Abril.* En este mes se observa una mayor frecuencia de vientos procedentes del WSW (12.4%) y del NNW (11.9%). Los vientos más frecuentes proceden de los cuadrantes tercero y cuarto, siendo prácticamente inexistentes los del segundo cuadrante y con escasa presencia los del primer cuadrante. El porcentaje de calmas es de 8.7%. El máximo de la velocidad media por direcciones es de 6.8 m/s midiéndose en la dirección WSW. Las direcciones del tercer y cuarto cuadrante, que son las más frecuentes, son también las que presentan las velocidades medias más elevadas. Se miden velocidades superiores a los 11 m/s con vientos procedentes del WSW y del SW y en los rango de 9 a 11 m/s, también procedentes del WSW. Los vientos más débiles proceden de los cuadrantes primero y segundo.

*Mayo.* Las direcciones del WSW (13.8%), SW (12.8%) y NW (8.7%) son las más frecuentes en este mes. De nuevo ausencia o escasa presencia de vientos de los cuadrantes primero y segundo. El porcentaje de calmas es de 10.8%. Las velocidades medias por direcciones tienen un máximo de 5.5 m/s en las direcciones SW y WSW, que a su vez también son las más frecuentes. Sin embargo, los vientos más fuertes (velocidades superiores a 11 m/s) proceden del E, es decir, viento prácticamente inexistente (se registra con un 1.1%), pero que cuando sopla lo hace de forma muy intensa. El viento con rangos de velocidades de 5 a 7, de 7 a 9 y de 9 a 11 m/s, se miden en las direcciones del SW o WSW preferentemente.

*Junio.* En este mes hay una acusada presencia de vientos del WSW(16.0%) y NNW (16.1%), presentado la rosa de direcciones un claro patrón bimodal. El porcentaje de calmas es de 6.6%. El máximo de la velocidad media es 5.7 m/s, midiéndose en la dirección del WSW. Escasa presencia de vientos fuertes, adquiriendo mayor importancia los vientos menos intensos o en rangos de 3 a 5 y de 5 a 7 m/s.

*Julio.* Al igual que en el mes anterior, hay un predominio del viento procedente del WSW (16.3%) y del NNW (15.7%) e inexistencia de vientos de los cuadrantes primero y segundo. El porcentaje de calmas es del 7.7%. El máximo de la velocidad media se encuentra en la dirección WSW con un valor de 6.2 m/s. Los vientos más fuertes se presentan en el rango de 9 a 11 m/s y en la dirección WSW, mucho más frecuentes son los vientos más débiles en rangos de 1 a 3 y de 3 a 5 m/s. El viento procedente del Levante, como se ha citado, es casi inexistente y cuando sopla lo hace de forma muy débil.

*Agosto.* Las direcciones con mayores frecuencias, al igual que en los dos meses anteriores, se vuelven a registrar en las direcciones WSW (17.6%) y NNW (15.5%). El porcentaje de calmas es del 12.2%. La velocidad media máxima es de 5.8 m/s y se mide con viento procedente del WSW. El viento más fuerte se recoge dentro del rango de 9 a 11 m/s y en dirección WSW. Los vientos más débiles y también menos frecuentes son los que proceden del segundo cuadrante.

*Septiembre.* El viento con mayor presencia en este mes proviene del SW (13.5%) y WSW (11.8%). Es menos frecuente el viento del NNW, por lo que el patrón bimodal, que se observaba de forma tan clara en los tres meses anteriores, en este mes ya no lo es tanto. Las calmas son un 13.1%. La dirección WSW es la que nuevamente registra la velocidad media máxima, con un valor de 5.1 m/s. Los vientos más fuertes tienen velocidades comprendidas entre los 5 y 9 m/s, y proceden de las direcciones más frecuentes. Los vientos más débiles, que nuevamente son los del segundo cuadrante, también son los menos frecuentes.

*Octubre.* Las direcciones más frecuentes son las del NE (9.7%), WSW (9.0%) y ENE (8.2%). Aparece una distribución de direcciones en los cuadrantes primero, tercero y cuarto, y de forma muy tímida también aparecen vientos con procedencia del segundo cuadrante. El porcentaje de calmas es de 13.9%. El máximo de la velocidad media es de 5.8 m/s y se registra en la dirección WSW.

Durante este mes se intensifican los vientos fuertes, los cuales proceden del SSW y SW. Los vientos más débiles se registran de nuevo en las direcciones del segundo cuadrante.

*Noviembre.* Durante este mes hay un gran predominio del viento procedente del NE (15.1%) y del ENE (12.4%). Las direcciones del segundo cuadrante son casi inexistentes y las del tercero aparecen con una frecuencia de entre el 3 y el 5%. En el cuarto cuadrante domina la dirección del NNW (8.8%), la cual es la tercera dirección más frecuente. El porcentaje de calmas es de un 12.5%. La velocidad media más alta es de 6.5 m/s y se registra en la dirección SSW. Los vientos fuertes aparecen con porcentajes nada despreciables, destacar la dirección del SW, que aunque es poco frecuente (tan sólo en un 3.6 %) en este mes si que registra los vientos más fuertes. Los vientos más débiles son los que proceden de direcciones del segundo cuadrante.

*Diciembre.* Se hace más acusado, respecto al mes anterior, la presencia de viento del ENE (20.7%) y NE (13.7%). Las direcciones de los cuadrantes segundo, tercero y cuarto son muy escasas o casi nulas. El porcentaje de calmas es del 14.4%. El máximo de la velocidad media es de 6.3 m/s y se mide con viento procedente del WSW. Aunque la frecuencia de ocurrencia de los vientos del tercer cuadrante es baja (alrededor del 3-5%), cuando sopla el viento desde esta dirección es cuando se miden las velocidades más elevadas de todo el mes. Las velocidades más bajas se obtienen con vientos de componente N, que paradójicamente son las más frecuentes.

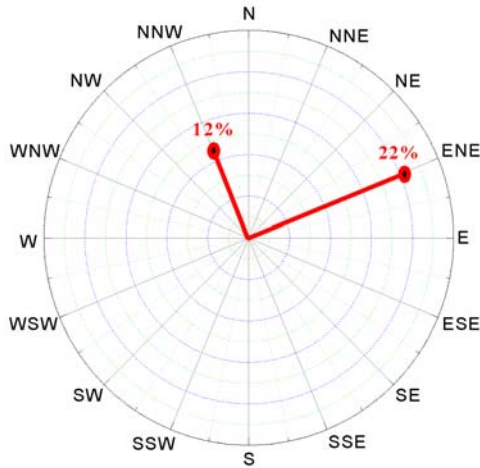
Una vez que se ha analizado y expuesto las características generales que presenta el viento en cada mes, se observan en conjunto todas las rosas de direcciones, y se puede llegar a determinar como hay algunos meses en los que las rosas de direcciones tienen una forma muy similar. Así, se pueden agrupar las doce rosas obtenidas, en cuatro “rosas tipo”, las cuales definen un conjunto de meses con direcciones similares (figura 4.12) (Adame et al., 2003d).

El régimen de vientos, en cuanto a direcciones se refiere, de los meses de enero, febrero, noviembre y diciembre, obedecería a una rosa de direcciones de tipo 1. En estos meses, de otoño e invierno hay un predominio del viento con componente N, mayoritariamente del ENE, aunque también es considerable el viento procedente del NNW.

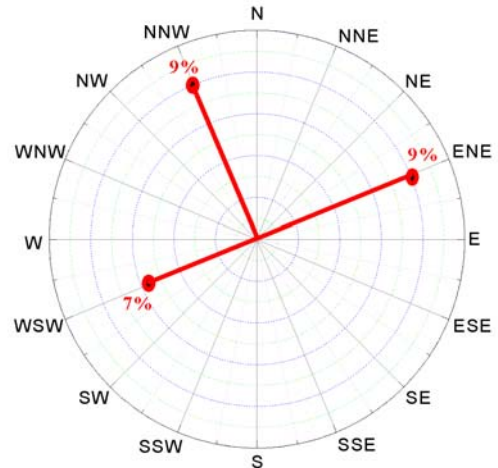
Los meses de octubre y marzo, obedecerían a un patrón de direcciones del tipo 2. En estos meses la componente norte pierde intensidad y aparecen con porcentajes más bajos. Comienza a soplar el viento de componente S, mayoritariamente del WSW y con menor frecuencia también del SE.

Los meses de abril, mayo y septiembre obedecerían a un patrón de direcciones de viento tipo 3. Donde la componente NE termina perdiendo intensidad y la dirección WSW adquiere mayor relevancia.

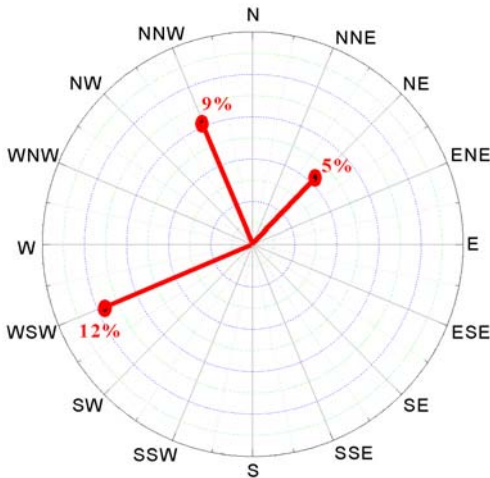
Los meses estivales de junio, julio y agosto, seguirían el patrón de direcciones tipo 4, marcado por dos direcciones muy acusadas, como son las del NNW y WSW. Teniendo su origen estas direcciones en los desarrollos de brisa costera.



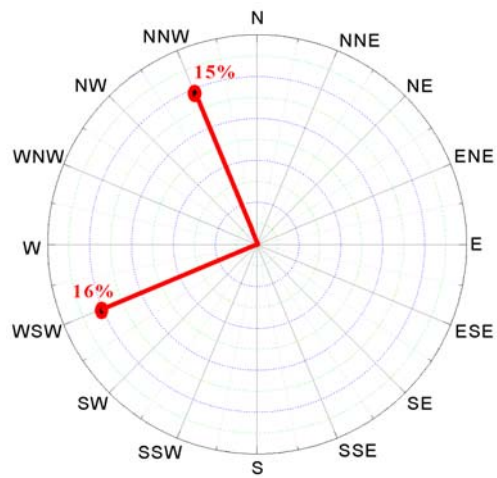
Rosa de direcciones tipo 1



Rosa de direcciones tipo 2



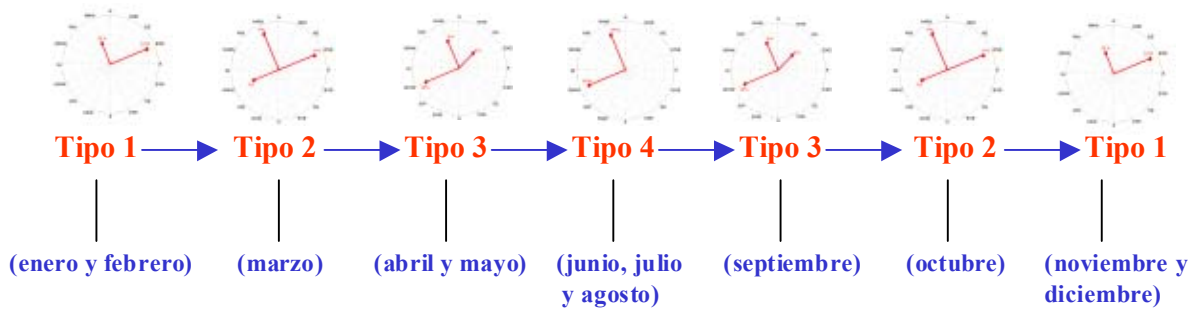
Rosa de direcciones tipo 3



Rosa de direcciones tipo 4

**Figura 4.12.** Rosas de direcciones tipo. Tipo 1: enero, febrero, noviembre y diciembre. Tipo 2: octubre y marzo. Tipo 3: abril, mayo y septiembre. Tipo 4: junio, julio y agosto.

Según las consideraciones antes expuestas, la evolución del viento a lo largo del año se podría describir en función de las rosas tipo de la siguiente forma:



Para finalizar este apartado, se insistirá en algunos aspectos del viento, que se consideran interesantes, como son la variación estacional que presentan las calmas, las direcciones y velocidades de vientos fuertes, las direcciones y valores de los máximos de velocidad media y las direcciones y valores del mínimo de velocidad media. Con el fin de analizar estos aspectos se han agrupado estos datos en la tabla 4.14.

	% Calmas	FMax $v_{11}$	DirM $v_{11}$	Max $v_m$	DirMax $v_m$	Min $v_m$	DirMin $v_m$
Enero	12.3	4.2	SSW	5.3	SW	2.9	E
Febrero	13.4	0.4	WSW	4.9	W	2.4	SE
Marzo	11.9	4.7	WNW	5.6	WNW	3.0	ESE
Abril	8.7	8.0	WSW	6.8	WSW	2.9	ESE
Mayo	10.8	5.4	E	5.5	WSW	2.7	NNE
Junio	9.9	1.2	WNW	5.7	WSW	2.5	ESE
Julio	7.7	0.5	WSW	6.2	WSW	2.2	ESE
Agosto	12.2	0.2	W	5.8	WSW	2.2	ESE
Septiembre	13.1	1.3	SSW	5.1	WSW	2.2	E
Octubre	13.9	7.2	SSW	5.8	WSW	2.7	NNE
Noviembre	12.5	12.6	SW	6.5	SSW	2.7	SSE
Diciembre	14.4	8.9	SSW	6.3	WSW	3.0	NNE

**Tabla 4.14.** Porcentaje de calmas en cada mes (% Calmas), frecuencia máxima del rango de  $v > 11$  m/s (FMax  $v_{11}$ ) y dirección de la misma para cada mes (DirM  $v_{11}$ ); Máximo de la  $v_m$  (Max  $v_m$ ) y dirección en cada mes (DirMax  $v_m$ ) y mínimo de la  $v_m$  (Min  $v_m$ ) y dirección en cada mes (DirMin  $v_m$ ).

Como ya se ha mencionado, el porcentaje de calmas presenta una estacionalidad a lo largo del año, teniendo un valor entre 11 y 13 % en los primeros meses del año, para ir progresivamente disminuyendo, encontrándose un porcentaje de calmas mínimo en el mes de julio, con un valor del 7.7%. A partir de este mes el porcentaje de calmas comienza a crecer, llegando en los últimos meses del año a valores de entre 12 y 14%.

Esta estacionalidad pudiera explicarse por la situación geográfica del emplazamiento, ya que al ser una zona de costa, a lo largo de todo el año se desarrollan fenómenos de brisa. Esto ocasiona que, aunque en los meses de verano el viento es más débil, sí que existe brisa, anulándose las calmas, pero en los meses de otoño e invierno, o se tienen vientos fuertes o bien muy pocos días con brisa, pudiéndose tener un mayor número de días en los que las situaciones de estancamiento atmosférico son más elevadas, originándose por tanto mayor porcentaje de calmas (Adame, 2003a).

Si se realiza un análisis de los vientos más fuertes (velocidades superiores a los 11 m/s) se observa que se dan con frecuencia en los meses de otoño e invierno, destacando los meses de noviembre y diciembre, con porcentajes de 12.3 y 8.9% respectivamente. En los primeros meses de primavera y verano estos porcentajes disminuyen, encontrándose los mínimos en julio y agosto, con tan sólo un 0.5 y 0.2% respectivamente. Este hecho indicaría que los procesos sinópticos dominarían la dinámica atmosférica de la zona, preferentemente en los primeros y últimos meses del año, teniendo menos influencia en primavera y mucha menor en verano, donde se podría decir que la atmósfera está regida por procesos mesoescalares, que originarían vientos más débiles.

Aunque la frecuencia de estos vientos fuertes presenta una variación estacional, sí se obtiene que la dirección de procedencia es prácticamente la misma a lo largo del año, soplando el viento desde el SW o WSW, teniendo muy probablemente su origen en los frentes y masas de aire que entran por el Atlántico.

Sería necesario indicar en este punto, que los primeros y últimos meses del año, las direcciones más frecuentes del viento son aquellas que tienen componente N, pero los vientos más fuertes, aunque menos frecuentes son los del WSW o SW. Este hecho, se debe a que el viento sinóptico con componente norte, ha recorrido, bien desde el W o desde el E, toda la Península Ibérica, viniendo muy debilitado; sin embargo, el viento que entra en dirección SW o WSW, procedente del Atlántico, es más intenso, puesto que la primera zona de tierra que se encuentra es el Golfo de Cádiz.

De la tabla 4.14 se extrae que los máximos de la velocidad media registrados en cada mes del año tienen valores muy similares a lo largo de todo el año, entre 5 y 6.8 m/s. Las direcciones que presentan estos máximos son las del SW y WSW, las causas son similares a las que se han expuesto en el análisis de los máximos porcentajes del rango de velocidades superiores a 11 m/s.

Los mínimos de velocidad media también son del mismo orden a lo largo de todos los meses del año, con valores entre 2.2 y 3 m/s. Las direcciones que presentan estos mínimos si difieren de unos meses a otros, pero generalmente se producen con componente E y ESE. Recordar que el viento que sopla en esta dirección es muy poco frecuente y por lo que se deduce de sus registros de velocidad, es muy débil.

#### **4.6. La Brisa Costera**

Este apartado se inicia con una introducción en la que se describen los mecanismos de formación de la brisa costera y los principales factores que influyen en los citados procesos de formación. Seguidamente se presenta de forma muy resumida los resultados más relevantes obtenidos en estudios anteriores y realizados en la zona de estudio. Se establecen los criterios necesarios para extraer los días de brisa y se expone la estadística obtenida sobre la brisa y los tipos de brisa. Para terminar se analiza el comportamiento que muestra la brisa en la zona de Huelva.

##### **4.6.1. Introducción**

La brisa costera es un fenómeno que ha interesado al ser humano desde hace años, pero ha sido a partir de la revolución industrial y con la aparición de los problemas de contaminación atmosférica, cuando ésta ha cobrado mayor interés (Simpson, 1994). La brisa costera es uno de los fenómenos mesoescalares más interesantes que se observan en las regiones costeras.

El fenómeno de brisa suele presentarse con extraordinaria intensidad y persistencia, estableciéndose considerables diferencias entre unas regiones y otras, variando en dirección, intensidad, hora de ocurrencia, etc., dependiendo de las condiciones locales (Johnson y O'Brien, 1973).

En Europa, ha sido la cuenca Mediterránea la zona en la que se han centrado mayoritariamente los estudios relacionados con esta temática, pues se dan las condiciones propicias para el desarrollo de la brisa, y en muchas regiones además, se añade una orografía accidentada que complica, si cabe más, el conocimiento en detalle de este fenómeno (Salvador, 1999).

La existencia de grandes centros industriales y urbanos en zonas de la costa mediterránea, hace que el interés en este tipo de procesos haya aumentado en los últimos años. En concreto, la mayor preocupación se ha centrado (al igual que en otras zonas del mundo) en conocer cómo afecta estos movimientos atmosféricos mesoescalares a la contaminación fotoquímica, ya que la presencia de precursores de ozono bajo situaciones de brisa propicia la aparición de eventos contaminantes (Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2002, Lalas et al., 1983).

##### *Mecanismos de formación de la brisa de mar y de tierra*

La brisa de mar es el resultado de las diferencias en el ritmo de calentamiento de la superficie marina y terrestre a lo largo del día. El calentamiento de las capas de aire cercanas a la tierra es mucho más rápido y profundo, debido al menor calor específico del suelo, que el calentamiento de las capas en contacto con el agua del mar (el agua transmite rápidamente el calor absorbido a las capas inferiores y disipa casi el resto en forma de evaporación).

Este hecho produce un gradiente horizontal de la temperatura del aire, con las consecuentes diferencias de densidad y de presión, que generan los vientos o brisas característicos de las zonas costeras.

Las capas de aire en contacto con la superficie terrestre se van calentando, haciéndose menos densas, creando un déficit másico que es rellenado por el aire procedente del mar (más frío y por tanto, más denso).

El espesor de una capa comprendida entre dos isobaras crece más sobre tierra, de manera que la superficie superior de igual presión adquiere una inclinación desde la tierra hacia el mar. Como consecuencia, se establece una fuerza horizontal debida al gradiente de presión que acelera el aire desde la tierra hacia el mar en las capas superiores, libres de rozamiento, desarrollándose el flujo conocido como de retorno. Esta transferencia de aire tiende a aumentar la presión neta sobre la superficie del mar y a disminuirla sobre la tierra, con lo que se produce un movimiento de aire de mar a tierra en los niveles superficiales, a esta circulación de aire es a lo que se denomina “brisa de mar”.

Cuando la brisa comienza, el flujo atraviesa las superficies isobáricas, que se disponen más o menos paralelas a la línea de costa. Sin embargo, en el transcurso del día, con el aumento del espesor y de la intensidad de la brisa, el viento tiende a colocarse paralelo a las superficies isobáricas debido a la rotación de la Tierra, bajo el efecto de la fuerza de Coriolis, como consecuencia, y en ausencia de otros efectos (como la topografía u otros procesos de mesoescala), el viento en el hemisferio norte presenta un giro anticiclónico, en el sentido de las agujas del reloj, hasta ponerse paralelo a la costa.

De los hechos mencionados se deduce que la brisa marina dependerá de la radiación solar, por lo que será esperado que el fenómeno de brisa ocurra con mayor frecuencia e intensidad en las zonas ecuatoriales, que en latitudes medias o altas (Narayan, 1967; Atkinson, 1989). No obstante, el fenómeno de brisa de latitudes medias, como es el caso que se quiere estudiar, no es para nada despreciable.

El comienzo de la brisa marina se caracteriza por un incremento de la velocidad del viento y un cambio de dirección, caída de la temperatura y aumento de la humedad. En zonas tropicales, como pudiera ser la India, la velocidad de disparo de la brisa está en torno a 4.4 a 4.7 m/s, con caídas de temperatura al inicio de la brisa de 1 °C a 4 °C, mientras que el incremento de humedad relativa está en valores entre 10 y 12% (Atkinson, 1989).

A la caída del Sol, cuando la Tierra se enfría y desaparece el contraste de temperatura mar-tierra, la brisa marina cesa, y comienza un período transitorio. Durante la noche, las mismas causas que hicieron que durante el día el aire sobre el agua de mar estuviese relativamente frío respecto al aire sobre la tierra, hacen que permanezca relativamente caliente durante la noche, ya que la tierra se enfría rápidamente, mientras que la superficie del agua, debido a su elevada capacidad calorífica, permanece casi a la misma temperatura que durante el día, además de que las capas inferiores del mar suministran gran cantidad de calor hacia las capas superficiales, así el aire en contacto con la tierra se enfría más rápidamente que aquel que está en contacto con la superficie del mar, produciéndose un gradiente de presión. Este gradiente horizontal de presión es a menudo suficientemente fuerte como para desarrollar una corriente que fluye de tierra a mar, y que recibe el nombre de “brisa de tierra o terral”.

La intensidad de esta brisa es generalmente menor que la brisa de mar, sobre todo en estaciones cálidas. Al no alcanzar la brisa de tierra un desarrollo tan grande como la de mar, los contaminantes transportados por ésta son arrastrados mar adentro una distancia que, en ausencia de advección a mayor escala, pueden quedarse dentro del alcance de la brisa de mar del día siguiente, dando lugar así a la recirculación de contaminantes (Millán et al., 2002).

#### *Factores influyentes en el desarrollo de la brisa de mar-tierra*

La brisa de mar-tierra viene afectada por una serie de factores de diversa índole. Entre los factores atmosféricos se encuentran el viento de gradiente y la estabilidad vertical de la atmósfera, mientras que de los no atmosféricos es quizás la topografía el más destacable.

El viento de gradiente contrarresta la circulación de brisa, habiéndose observado que con viento de gradiente débil la brisa marina se desarrolla a horas más tempranas y su penetración tierra adentro es mayor.

La condición más favorable para la formación de la célula de brisa es la de gran inestabilidad, ya que a mayor inestabilidad atmosférica se incrementa la intensidad de la circulación de la brisa marina y tiene mayor extensión horizontal y vertical. Por el contrario, una atmósfera estable inhibe los mecanismos verticales de circulación y disminuye la intensidad de la brisa marina (Arya, 1999).

La orografía influye en la brisa marina en dos aspectos: según sea la altitud y orientación de la superficie y, en menor medida, el tipo de vegetación y el uso del suelo. Así, la presencia de colinas cerca de las costas puede acentuar o contrarrestar las brisas de mar, dependiendo de la orientación de éstas. Cuando la brisa marina empieza a soplar, las colinas y los valles pueden influir notablemente hacia donde se dirige el flujo, produciendo un efecto de canalización.

Las características del suelo o la cobertura vegetal influyen decisivamente en el desarrollo y evolución de las brisas marinas. Las costas secas y rasas se calientan más deprisa que las húmedas y cubiertas de vegetación al igual disponibilidad de energía radiativa, por lo que éstas disponen de más calor para iniciar las circulaciones de la brisa marina (Salvador, 1999).

#### *Factores atmosféricos originados por la brisa de mar-tierra*

La brisa está afectada por una serie de factores, pero a su vez ella origina otros factores que afectan las condiciones atmosféricas de la región donde se desarrollan, siendo los fenómenos más interesantes los de fumigación y recirculación.

En condiciones de brisa marina, el aire estable y frío procedente del mar fluye en la capa límite interna, la cual se genera por calentamiento desde abajo. En instalaciones industriales situadas en la línea de costa, las chimeneas altas en el estrato estable se dispersan poco según se van transportando en la dirección del viento.

Cuando el penacho alcanza la zona donde se extiende la capa convectiva de gradiente térmico superadiabático, el material emitido por el penacho se mezcla rápidamente hacia abajo, produciendo el fenómeno denominado fumigación, de manera que se alcanzan altas concentraciones de contaminantes a nivel del suelo.

Los contaminantes emitidos en zonas costeras están sometidos a procesos recirculatorios, generándose en consecuencia una gran actividad fotoquímica de dichos compuestos cuando se encuentran embebidos en un régimen de flujo y reflujo. La recirculación de contaminantes ocurre de dos formas: vertical y horizontal. El aire contaminado puede seguir una trayectoria circular o elíptica, siendo inicialmente transportado tierra adentro con la brisa de mar, lanzado hacia arriba por las corrientes de aire ascendentes en el frente de brisa, y volviendo posteriormente hacia el mar con el flujo de retorno de niveles superiores, lo que representaría la recirculación vertical. La oscilación horizontal ocurre cuando el aire contaminado es arrastrado tierra adentro con la brisa marina durante las horas de Sol, y retorna por la noche hacia el mar con la brisa de tierra.

#### *Caracterización de la brisa de mar-tierra*

Para caracterizar la brisa costera en una zona determinada, es necesario conocer una serie de parámetros, como son:

- La frecuencia de ocurrencia de la brisa. En nuestras latitudes la brisa es más frecuente entre los meses de mayo a septiembre, con porcentajes de ocurrencia de entre el 30% y el 60%, debido a la mayor radiación solar, que es la fuente de energía que propicia su formación.
- La velocidad, dirección y hora de comienzo de la brisa son parámetros que interesan también conocer. En estudios realizados en zonas de la costa mediterránea española, la brisa comienza entre 2 y 4 horas después de la salida del Sol, entre las 7 y las 9 horas en los meses de verano, y la velocidad de disparo supera generalmente los 1.5 m/s (Atkinson, 1989).
- Las transiciones entre la brisa diurna y nocturna, y viceversa, son necesarias de caracterizar, ya que en estos períodos transitorios los contaminantes pueden barrer amplias regiones, debido a que se producen giros del viento. Estas situaciones de transición duran generalmente de una a dos horas, aunque en ocasiones son mucho más rápidas.
- La duración y penetración tierra adentro de la brisa marina dará una visión global del tamaño de la circulación que se está tratando. A mayor duración y velocidad mayor será el recorrido hacia el interior. La penetración de la brisa tierra adentro ha sido siempre la parte mejor documentada de este tipo de circulaciones. La distancia de penetración tierra adentro en latitudes medias puede ser del orden de 20 a 100 km, mientras que en las zonas tropicales su extensión puede alcanzar distancias de hasta 300 km (Atkinson, 1989).
- No sólo es necesario conocer la estructura horizontal de la brisa, sino también la vertical, y por ello es necesario conocer la altura que tiene el frente de brisa, ya que dependiendo de ésta habrá que diseñar, por ejemplo, las alturas de las chimeneas existentes en áreas industriales de la costa, puesto que la dispersión será muy distinta si la salida de la chimenea está por encima o por debajo del frente de brisa. La profundidad vertical de la brisa en zonas tropicales y latitudes medias varía entre los 100 m y 1 km.
- La corriente de retorno, es otra variable a tener en cuenta en los estudios de brisa, éste es un parámetro siempre difícil de detectar, debido a que los sensores no están situados a una altura suficiente como para registrar este flujo. La base de la corriente suele estar situada entre los 500 m y los 2 km, y la profundidad de la misma es de 1 a 2 km.

Todos estos parámetros que caracterizan la brisa costera de una región, no son constantes, sino que presentan variaciones mensuales, ya que están afectados por factores que a su vez varían estacionalmente, como pudiera ser la radiación solar, la temperatura, la cubierta vegetal, etc.

De lo expuesto anteriormente, se deduce que caracterizar la brisa de una determinada área no es algo sencillo, ya que es necesario considerar los diferentes factores que le afectan.

#### **4.6.2. La brisa en la zona del Golfo de Cádiz y Valle del Guadalquivir**

Conociendo el interés e influencia que tiene este tipo de movimientos atmosféricos en las sustancias contaminantes, y en concreto en el ozono, se ha llevado a cabo una labor de documentación dirigida a conocer la existencia de estudios, que sobre este tema, se hubieran hecho con anterioridad en el área de interés.

A mediados de los años 90, el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), llevó a cabo una serie de estudios sobre los flujos de aire a mesoescala en el valle del Guadalquivir. Los resultados más relevantes que se obtuvieron se resumen a continuación (Martín et al., 1993; Martín y Palomino, 1995):

- La mayor frecuencia e intensidad de las brisas marinas acontecen en verano (preferentemente en los meses de julio y agosto), con vientos superiores a los 20 km/h y con una extensión horizontal que supera en muchos casos los 100 km.
- En invierno, la frecuencia, intensidad y penetración es menor, pero no despreciable. El contraste de temperatura tierra-mar (superior a los 20 °C en verano) es la causa principal de este comportamiento estacional.
- El efecto causado por la baja térmica estival parece ser el causante de las aceleraciones e incrementos de la penetración de las masas de aire marino hacia el interior del valle del Guadalquivir.

A finales de los años 90, la Junta de Andalucía a través de la Consejería de Medio Ambiente solicitó al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la realización de un estudio que permitiese realizar un Diagnóstico de la Situación Ambiental y Sanitaria del entorno de la Ría de Huelva. Como parte de estos estudios se quería analizar los diferentes escenarios meteorológicos de la zona de la ría de Huelva. En el tercer informe de estos trabajos, se muestra el análisis que se realiza de la brisa costera, dicho análisis se abordó para dos días concretos, en los que dominaba las circulaciones locales y se utilizó el modelo meteorológico de mesoescala MM5. Las conclusiones más interesantes que se obtuvieron son las siguientes (CSIC, 2002):

- La brisa nocturna se produce en dirección nordeste, siguiendo el eje que forman los ríos Tinto y Guadalquivir.
- La entrada de la brisa diurna se produce muy tarde, sobre las 10 horas, la brisa no está desarrollada en el Guadalquivir, pero si comienza a formarse en el río Odiel.
- El máximo desarrollo de la brisa marina se produce a media tarde, con un frente de penetración de entre 1300 a 1500 m.
- Se indica la fuerte influencia que tienen los ríos Tinto y Odiel en el desarrollo de la brisa, y los acoples con la brisa formada en el valle del Guadalquivir.

Realizar un estudio detallado de la brisa en la zona de Huelva es algo que se sale fuera de los objetivos principales de esta Memoria de Tesis, pero no hay que obviar la existencia de este fenómeno.

Con los estudios que sobre este tema se hicieron en la década de los 90, se carece de la información que se considera interesante tener, debido a que en los primeros estudios, se analizó la brisa a una escala regional (valle del Guadalquivir) y se quiere tener información de un área más concreta como es Huelva y en el segundo estudio, se analizó la brisa para un período muy corto de tiempo, careciéndose, por tanto, de información muy general como pudiera ser referente a la frecuencia de ocurrencia de este fenómeno, evolución del viento durante situación de brisa, etc.

Por ello, en los siguientes puntos se muestra la metodología utilizada y los resultados obtenidos de la investigación que se ha realizado sobre el fenómeno de brisa en Huelva, queriendo con ello conocer con algo más de detalle las características generales que muestra este tipo de flujo, y que posteriormente servirá como herramienta en la interpretación de las concentraciones de ozono superficial.

Para desarrollar este trabajo se han utilizado los mismos datos que ya se han usado para el análisis del viento, es decir las series medidas en la torre meteorológica de Punta del Sebo durante el período 1999-2002.

#### 4.6.3. Criterios para establecer los días de brisa

Si se quiere conocer las características de la brisa, es necesario extraer de los registros históricos de viento los días en los que acontece este fenómeno, para ello, hay que establecer una serie de criterios que permitan separar las circulaciones locales de origen térmico de las de escala sinóptica. Estos se pueden basar en características propias de la brisa: un cambio de dirección, incremento de la velocidad, el gradiente horizontal de presión débil o el gradiente horizontal de temperatura positivo (la temperatura sobre tierra es mayor que la del aire sobre el mar) (Hiroshi, 1981; Lyons, 1972).

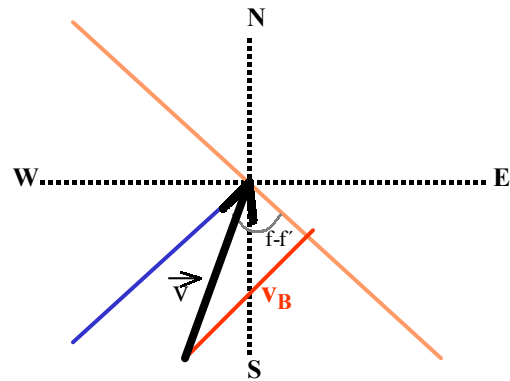
No siempre es posible utilizar estos criterios debido generalmente a la no disponibilidad de los datos necesarios para aplicarlos. Algunos autores utilizan criterios basados en el comportamiento en dirección y velocidad del viento en diferentes intervalos horarios del día, teniéndose en cuenta la dirección de la línea de costa (Prezerakos, 1986; Steyn y Faulkner, 1986; Salvador, 1999).

Como se dispone de datos de viento de Punta del Sebo, se ha creído conveniente definir una serie de criterios que tengan como base dichos datos y la dirección de la línea de costa en esa zona, para ello, se define un parámetro que se denominará componente de velocidad de brisa “ $v_b$ ” (Salvador, 1999).

Si se considera la velocidad del viento como un vector en un plano, la componente de velocidad de brisa no es más que la componente del vector velocidad perpendicular a la línea de costa, de tal forma que, si esta componente tiene signo positivo, el viento irá en dirección del mar hacia tierra, mientras que si lo tiene negativo irá en dirección de tierra hacia el mar, pudiéndose distinguir de esta manera entre brisa marina o terrestre.

La expresión matemática de este parámetro “ $v_b$ ” se muestra en la expresión (4.1), donde “ $v$ ” es el módulo de la velocidad del viento, “ $f$ ” es la dirección perpendicular a la costa y “ $f'$ ” es la dirección del viento (figura 4.13).

$$v_b = v \cos(f - f') \quad (4.1)$$



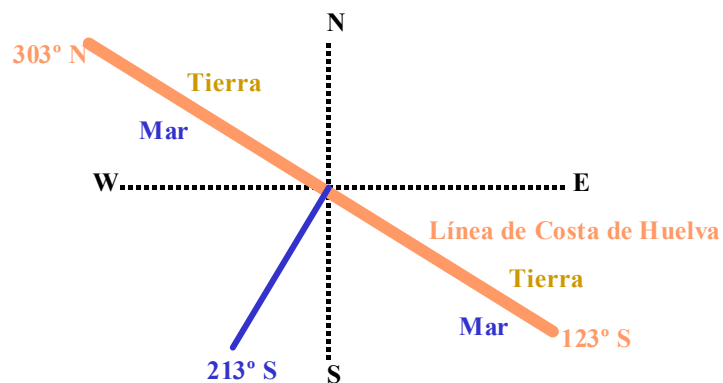
**Figura 4.13.** Vector viento y componente de velocidad de brisa  $v_b$ .

La costa de Huelva tiene forma de arco, y por ello, se puede dividir en dos sectores (figura 4.14). Un primer sector abarcaría desde el límite con Portugal hasta la zona de Punta Umbría, aquí la costa tiene una dirección prácticamente oeste-este, mientras que el segundo sector englobaría desde la ciudad de Huelva hasta la desembocadura del Guadalquivir.

La torre meteorológica de Punta del Sebo, se encuentra, según la división realizada, en el segundo sector. La dirección de la línea de costa en esta zona es de  $303^\circ$  N –  $123^\circ$  S, y la dirección perpendicular a la línea de costa es de  $213^\circ$  S (figura 4.15).



**Figura 4.14.** Costa onubense y los dos sectores en los que se puede dividir atendiendo a su dirección.



**Figura 4.15.** Dirección de la línea de costa de Huelva en la zona de Punta del Sebo.

Una vez expuesto todo lo anterior, se ha considerado que la evolución del viento es típica de una situación de brisa costera si se cumplen los siguientes criterios:

- a) Velocidad de brisa  $v_b > 0$  entre las 15 y 17 horas, lo cual indicaría durante este período se tendría brisa marina en dirección de mar a tierra. Se ha elegido esta franja horaria, pues si ese día viene dominado por las circulaciones locales, habrá transcurrido suficiente tiempo desde la salida del Sol como para que se haya podido desarrollar la brisa marina.
- b) Velocidad del viento  $v \geq 3$  m/s entre las 15 y 17 horas. Este criterio asegura que la brisa marina se ha establecido con velocidad suficiente como para que se pueda considerar como tal.
- c) Velocidad de brisa  $v_b < 0$  entre las 2 y 5 horas, esto implicaría que no sólo se tiene brisa diurna, sino que a lo largo de la noche se desarrolla la brisa nocturna en dirección tierra-mar. La franja horaria seleccionada asegura que si se desarrolla brisa de tierra, haya podido transcurrir suficiente tiempo desde la puesta de Sol, para que se produzca la transición de brisa diurna a brisa nocturna.
- d) Los días que cumplen estos tres últimos criterios se han graficado y analizado, con objeto de conocer el comportamiento que presentan, y de éstos se han seleccionado sólo aquellos que presentaban una evolución del viento típico de brisa, excluyéndose los que presentaban un patrón irregular.

#### 4.6.4. Estadística del fenómeno de brisa. Tipos de brisa

Una vez aplicados los criterios antes mencionados a los registros de viento de Punta del Sebo, se han extraído los días de brisa, y una vez conocidos, se ha realizado el estudio sobre la frecuencia de ocurrencia de este fenómeno, mostrándose los resultados obtenidos en la tabla 4.15. En esta tabla, aparte de la citada frecuencia mensual ( $f_B$ ), también se ha obtenido el número total de días analizados ( $N_T$ ), durante el período de los cuatro años, el número de días de brisas ( $N_B$ ) y el número medio mensual de días de brisa ( $n$ ).

	$f_B$ (%)	$N_T$	$N_B$	$n$
Enero	3	93	3	1
Febrero	24	67	16	7
Marzo	18	93	17	6
Abril	14	90	13	4
Mayo	33	93	31	10
Junio	47	88	41	14
Julio	52	93	48	16
Agosto	70	103	72	22
Septiembre	35	120	42	11
Octubre	15	124	19	5
Noviembre	12	120	14	4
Diciembre	5	110	5	1
Anual	27	1194	321	98

**Tabla 4.15.** Estadística mensual de días de brisa.

El significado de los datos expuestos se hará de la siguiente forma, por ejemplo si se elige el mes de julio, se observa que en ese mes se han analizado un total de 93 días ( $N_T$ ), de los cuales sólo 48 ( $N_B$ ) se han considerado de brisa, por tanto el 52% ( $f_B$ ) de los casos. Considerándose que julio tiene 31 días y hay brisa el 52% de los mismos, se tiene por término medio 16 días de brisa ( $n$ ).

Se observa que la brisa es un fenómeno que se desarrolla a lo largo del año, mayoritariamente en los meses de verano (junio, julio y agosto). El máximo de ocurrencia se presenta en el mes de agosto (con un 70%), comportamiento similar al encontrado en otras regiones del levante español (Redaño et al., 1991; Salvador, 1999). Además, la existencia de brisa en los meses de verano se ve también reflejado en las rosas de direcciones de estos meses (figura 4.11), en las que se observa de forma clara un patrón bimodal; con dos direcciones predominantes, que corresponderían al flujo diurno y al derrame nocturno.

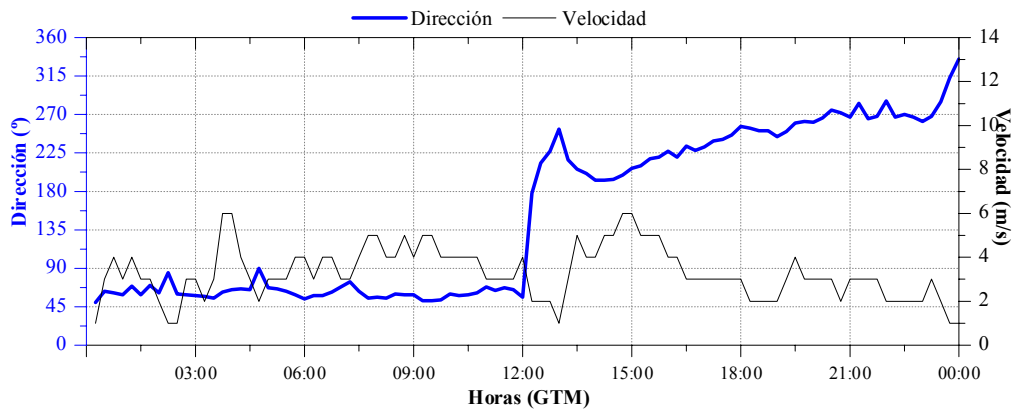
Durante los meses de mayo a septiembre la brisa acontece con una frecuencia superior al 30%, por tanto, en esta época del año este tipo de circulaciones son relevantes. En las rosas de direcciones de los mencionados meses se sigue presentando el patrón bimodal, pero de menor intensidad (las direcciones del sudoeste cobran mayor fuerza).

Los meses de enero a abril y de octubre a diciembre la brisa se presenta con menor frecuencia, con valores mínimos del 5% y el 3% en diciembre y enero respectivamente. Si se hace una lectura anual, el fenómeno de brisa tiene lugar el 27 % de los días, frecuencia nada despreciable.

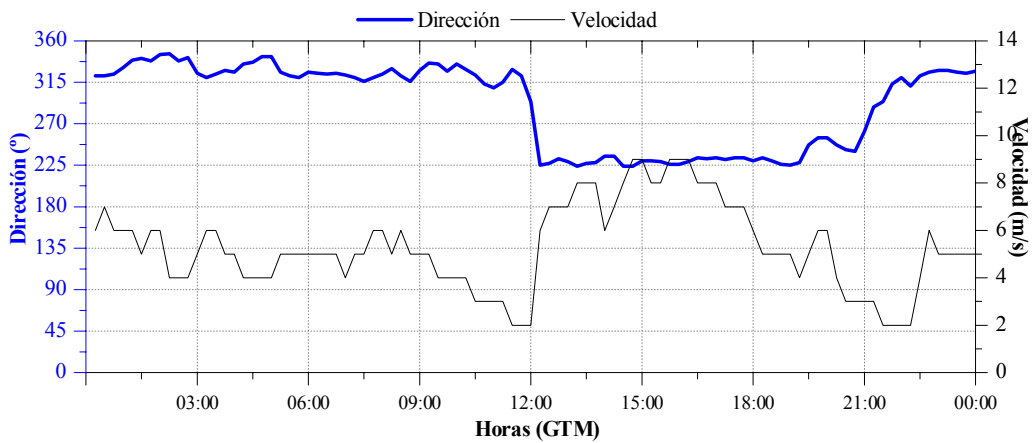
En el proceso de extracción de los días de brisa, se han aplicado los ya mencionados criterios y el último de éstos ha consistido en el graficado y visualización de todos los días en los que se han considerado que el viento mostraba un comportamiento típico de brisa, de esta manera, se ha podido observar que la evolución del viento en una situación de brisa no siempre seguía el mismo comportamiento, identificándose tres patrones distintos.

El primero de ellos, que se ha definido como “Brisa de tipo 1”, muestra un flujo de la brisa nocturno procedente del nordeste (perpendicular a la línea de costa), el régimen nocturno comienza a medianoche y permanece durante doce horas, con velocidades comprendidas entre los 2 y los 4 m/s, hasta el mediodía siguiente. A esta hora y coincidiendo con una disminución de la velocidad, se produce una situación transitoria, en la que el viento experimenta un giro anticiclónico (en el sentido de las agujas del reloj), hasta ponerse de nuevo del sur o sudoeste (de nuevo en dirección perpendicular a la costa, pero evidentemente en sentido contrario a la brisa nocturna). Desde esta dirección y con velocidades ya más altas, continua soplando durante las siguientes doce horas, a lo que correspondería el régimen de brisa diurno. A modo de ejemplo, se puede observar en la figura 4.16 la evolución que experimenta el viento en una situación de brisa tipo 1. Así mismo, con objeto de ver de una forma clara los ciclos que experimenta, en la figura 4.19 se ha representado la hodógrafa para esta misma situación, pudiendo observarse perfectamente el giro anticiclónico.

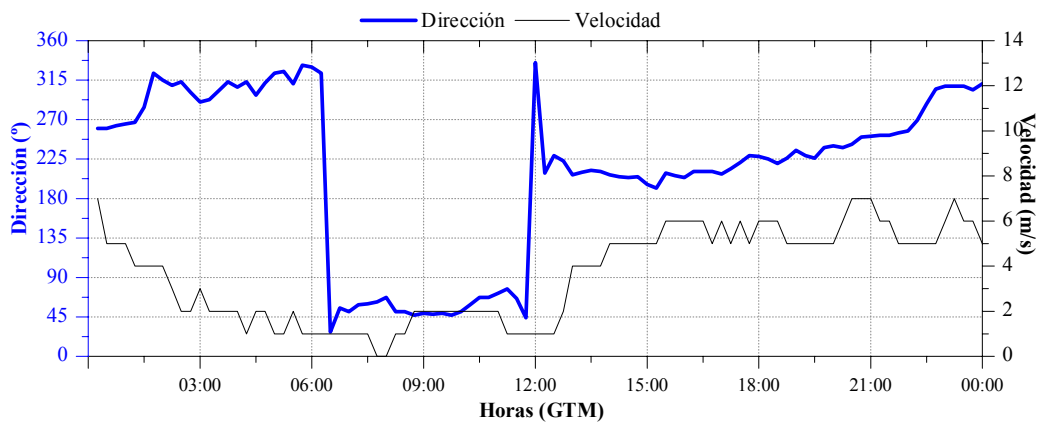
El segundo tipo de brisa que se ha definido como “Brisa de tipo 2”, muestra un comportamiento con ciertas diferencias respecto al anterior. La brisa de tierra fluye en este caso desde el noroeste, no siendo por tanto, perpendicular a la línea de costa. Esta permanece desde media noche hasta prácticamente el mediodía, momento en el que el viento gira de forma anticiclónica, coincidiendo de nuevo con una disminución de la velocidad, hasta posicionarse del sudoeste (véase en la figura 4.17 la evolución del viento para un día típico de brisa 2 y en la figura 4.20, la hodógrafa correspondiente a este mismo día). El viento continúa soplando del sudoeste aproximadamente hasta las 21 horas, girando a estas horas de nuevo anticiclónicamente, hasta ponerse de nuevo del noroeste, además, se observa que cuando se presentan este tipo de situaciones, las velocidades del viento son altas.



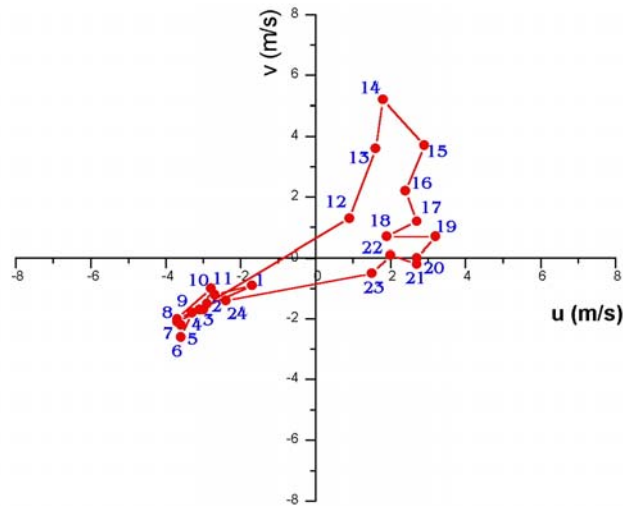
**Figura 4.16.** Evolución del viento en Punta del Sebo el día 17 de marzo de 1999, situación típica de brisa de tipo 1.



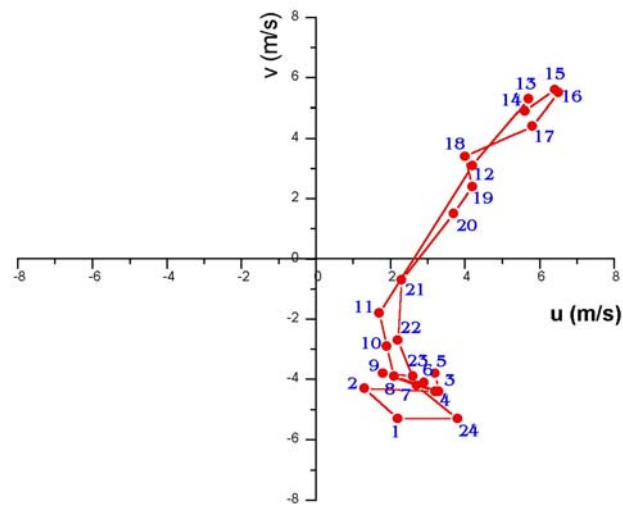
**Figura 4.17.** Evolución del viento en Punta del Sebo el día 25 de julio de 2001, situación típica de brisa de tipo 2.



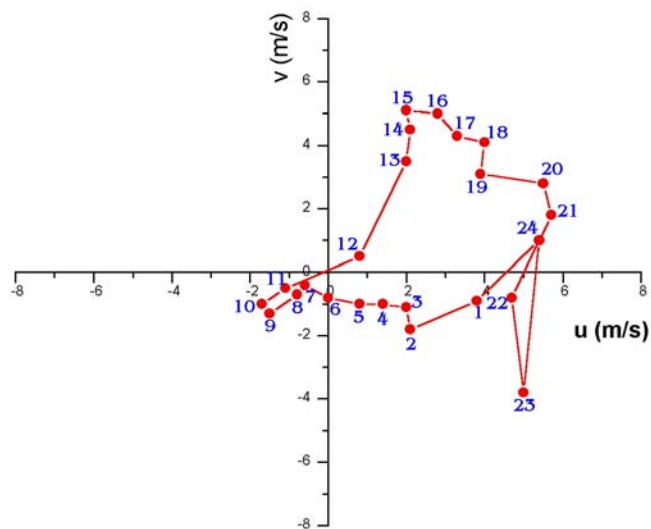
**Figura 4.18.** Evolución del viento en Punta del Sebo el día 17 de marzo de 2001, situación típica de brisa de tipo 3.



**Figura 4.19.** Hodógrafa correspondiente al día 17 de marzo de 1999, situación típica de brisa de tipo 1.



**Figura 4.20.** Hodógrafa correspondiente al día 25 de julio de 2001, situación típica de brisa de tipo 2.



**Figura 4.21.** Hodógrafa correspondiente al día 17 de marzo de 2001, situación típica de brisa de tipo 3.

La dirección de la brisa nocturna no es perpendicular a la costa, y las velocidades relativamente altas, llevan a pensar que este tipo de brisa pudiera estar influenciada por otros factores de mayor intensidad que los que generan una brisa costera.

El último tipo de brisa identificado se ha definido como “Brisa de tipo 3”, ésta comienza a medianoche en dirección oeste y noroeste soplando de esta forma aproximadamente hasta las seis de la mañana (véase un ejemplo de un día típico de brisa 3 en la figura 4.18 y su correspondiente hodógrafa en la figura 4.21). A esta hora el viento experimenta un giro anticiclónico hasta ponerse del nordeste, continuando en esta dirección hasta el mediodía, es entonces cuando de nuevo se produce un giro anticiclónico, hasta posicionarse el viento en dirección sudoeste, el cual continua en esta dirección hasta el final del día.

Este tipo de brisa se pudiera decir que es como la brisa 1, pero presentando ciertas diferencias en su desarrollo nocturno, ya que la transición de brisa marina a terrestre, de sudoeste a nordeste se produce en dos etapas, girando primero de sudoeste a noroeste, soplando así durante seis horas, y posteriormente gira de noroeste a nordeste soplando las siguientes seis horas de esta forma.

Es por tanto, una brisa con giros típicos, con dirección de la brisa marina perpendicular a la costa, pero influenciada por algún elemento que hace que la brisa terrestre no sea de forma continua perpendicular a la costa, sino que como ya se ha citado se produce un doble giro.

Una vez identificados estos tres tipos de brisa y conocidas sus principales características, en cuanto a sus giros y comportamiento en velocidad y dirección, se han contabilizado el número de ocasiones en los que se ha dado cada una de ellas, de esta forma, se ha podido conocer la frecuencia mensual de ocurrencia de cada tipo de brisa (tabla 4.16). Así, si por ejemplo en el mes de julio se tiene un 52% de días de brisa, de entre estos días el 73% de los casos corresponden a brisa 2, el 17% a brisa 1 y el 10% a brisa 3.

Se ha podido conocer que la brisa 1 se presenta en cualquier mes del año, siendo más frecuente en los meses de invierno y otoño, y mostrando las menores frecuencias en los meses de verano.

En estos meses estivales la brisa dominante es la de tipo 2, siendo más frecuente entre los meses de junio y agosto, observándose además, que este tipo de brisa sólo se desarrolla entre los meses de abril a noviembre. Por último, la brisa de tipo 3 se desarrolla todos los meses, excepto en el mes de enero, siendo más frecuente en los meses considerados como de transición, como son mayo y septiembre.

	$f_B$ (%)	$f_1$ (%)	$f_2$ (%)	$f_3$ (%)
Enero	3	100	0	0
Febrero	24	88	0	13
Marzo	18	76	0	24
Abril	14	54	31	15
Mayo	33	19	19	61
Junio	47	10	63	27
Julio	52	17	73	10
Agosto	70	15	56	29
Septiembre	35	21	24	55
Octubre	15	47	16	37
Noviembre	12	50	14	36
Diciembre	5	20	0	80
Anual	27	29	39	32

**Tabla 4.16.** Frecuencia de ocurrencia de cada tipo de brisa.

#### 4.6.5. Comportamiento de la brisa

La existencia de estos tres comportamientos del viento, bajo situaciones de brisa, que se han identificado con la ayuda de los registros de viento de Punta del Sebo, plantea una serie de interrogantes. En primer lugar cabe preguntarse por la extensión espacial que tienen, puesto que se han identificado con los datos de Punta del Sebo, pero se desconoce si se muestra el mismo comportamiento en otros puntos de la costa o del interior. Esta información sería muy válida para conocer de qué forma se transportan las masas aéreas contaminadas con ozono bajo este tipo de situaciones.

Otra serie de parámetros que pudieran ser interesantes conocer de cada uno de estos tipos de brisa, serían la dirección de inicio de la brisa marina, su velocidad de disparo, las horas de inicio y de cese, las transiciones, etc., así como la variabilidad que muestran todos estos parámetros a lo largo del año. Caracterizar, en definitiva, de una forma detallada estas situaciones de brisa, siendo ésta una labor que se sale fuera de los objetivos de esta memoria de Tesis, pero sí interesa, al menos, conocer cómo evolucionan otras variables meteorológicas, como la temperatura y la humedad, bajo los distintos tipos de brisa, así como intentar conocer las condiciones sinópticas que las originan y qué tipo de estabilidad atmosférica las caracterizan. Así mismo, una vez se han identificado los días de brisa y el comportamiento que tienen en Punta del Sebo, se ha graficado de forma simultánea el viento en otros puntos, con objeto de conocer las diferencias y similitudes que muestra la brisa en diferentes localizaciones.

Se han utilizado para este estudio, aparte de los ya citados datos de viento de la Punta del Sebo, pertenecientes a la Consejería de Medio Ambiente (CMA) de la Junta de Andalucía, otras series de datos disponibles, tanto de esta misma Consejería como de otras instituciones. En concreto, se han utilizado los datos de viento disponibles de la Red de Información Agroclimática de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa (CICEM) de la Junta de Andalucía. En la provincia de Huelva, esta red dispone de once puntos de medición, y las estaciones tienen sus sensores ubicados a una altura de entre 2 a 3 m, la escasa altura se debe a que estos datos meteorológicos se utilizan fundamentalmente para aplicaciones de interés agrícola.

Para el análisis de los tres tipos de brisa se han utilizado datos de las siguientes estaciones (véase el mapa de la figura 4.22 con localización de cada uno de estos puntos): Lepe (CICEM), Punta del Sebo (CMA), Gibraleón (CICEM), Moguer (CICEM), Tartessos (CMA), El Arenosillo (INTA), Almonte (CICEM), La Palma (CICEM), El Campillo (CICEM) y Aroche (CICEM).

A continuación se va a presentar un análisis de tres períodos representativos de cada uno de los tipos de brisa existente. Para ello se mostrará las condiciones sinópticas durante estos períodos, el campo de viento, las hodógrafas, la evolución del viento en Punta del Sebo y en otras estaciones, el comportamiento de la temperatura, la humedad relativa y la específica, así como la estimación de la estabilidad atmosférica mediante un parámetro de estabilidad.



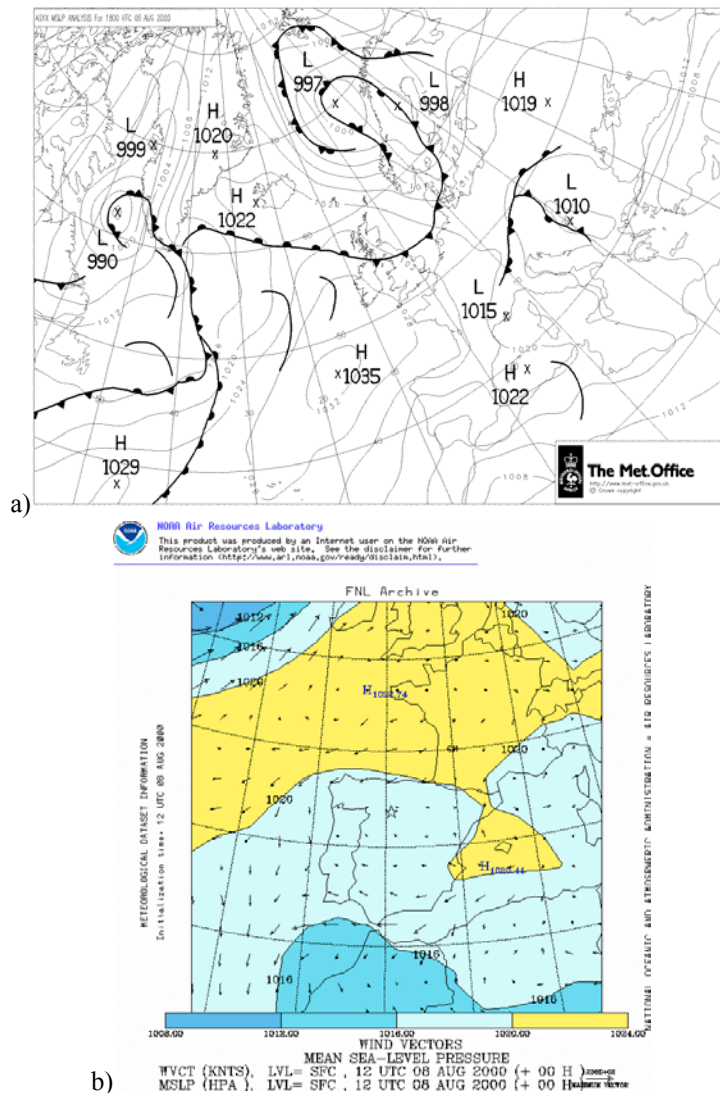
**Figura 4.22.** Mapa con la ubicación de las estaciones de la Consejería de Medio Ambiente (CMA) y de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa (CICEM) de la Junta de Andalucía.

### *Análisis de la brisa tipo 1*

Como situación representativa de brisa de tipo 1, se va a analizar la que aconteció entre el 6 y el 9 de agosto de 2000. Las condiciones sinópticas que propiciaron el desarrollo de este tipo de brisa se caracterizaron por un débil gradiente isobárico sobre la Península Ibérica, a modo de ejemplo se puede observar la situación del día 6 (figura 4.23a), la cual viene dominada por dos centros de altas presiones al noroeste y este de la Península Ibérica, y el centro de una baja al sudeste de Francia, pero sin ninguna influencia sobre la Península.

El día 8 la situación anticiclónica se intensifica, pues permanecen el centro de la alta presión sobre el Mediterráneo y el que estaba sobre el Atlántico se desplaza hacia centroeuropa, dividiéndose ahora en dos centros, uno de ellos muy cercano a las costas francesas. Se observa sobre el campo de vientos de este día (figura 4.23b) como la totalidad de la Península Ibérica se encuentra en un mismo intervalo de presión, entre los 1016 y los 1020 mb, lo cual propicia el desarrollo de procesos locales y el viento sinóptico, muy débil procede del este en la zona de Huelva.

Con objeto de conocer la evolución que presenta el viento bajo este tipo de brisa, se ha graficado la velocidad y dirección del viento en distintos puntos: Lepe, Punta del Sebo, Tartessos y El Arenosillo (figura 4.24). De estos gráficos, así como del análisis de otras situaciones similares, se ha podido conocer que la brisa de tipo 1 evoluciona de manera muy similar en todos los puntos, presentándose ciertas diferencias en puntos del interior, las cuales son mayores cuánto más alejados de la costa y más cercanas al valle del Guadalquivir. Se observa perfectamente cómo el régimen nocturno proviene del nordeste, y tras realizar un giro anticiclónico el viento durante el día sopla del sur y sudoeste siguiendo en esta misma dirección durante el resto del día.

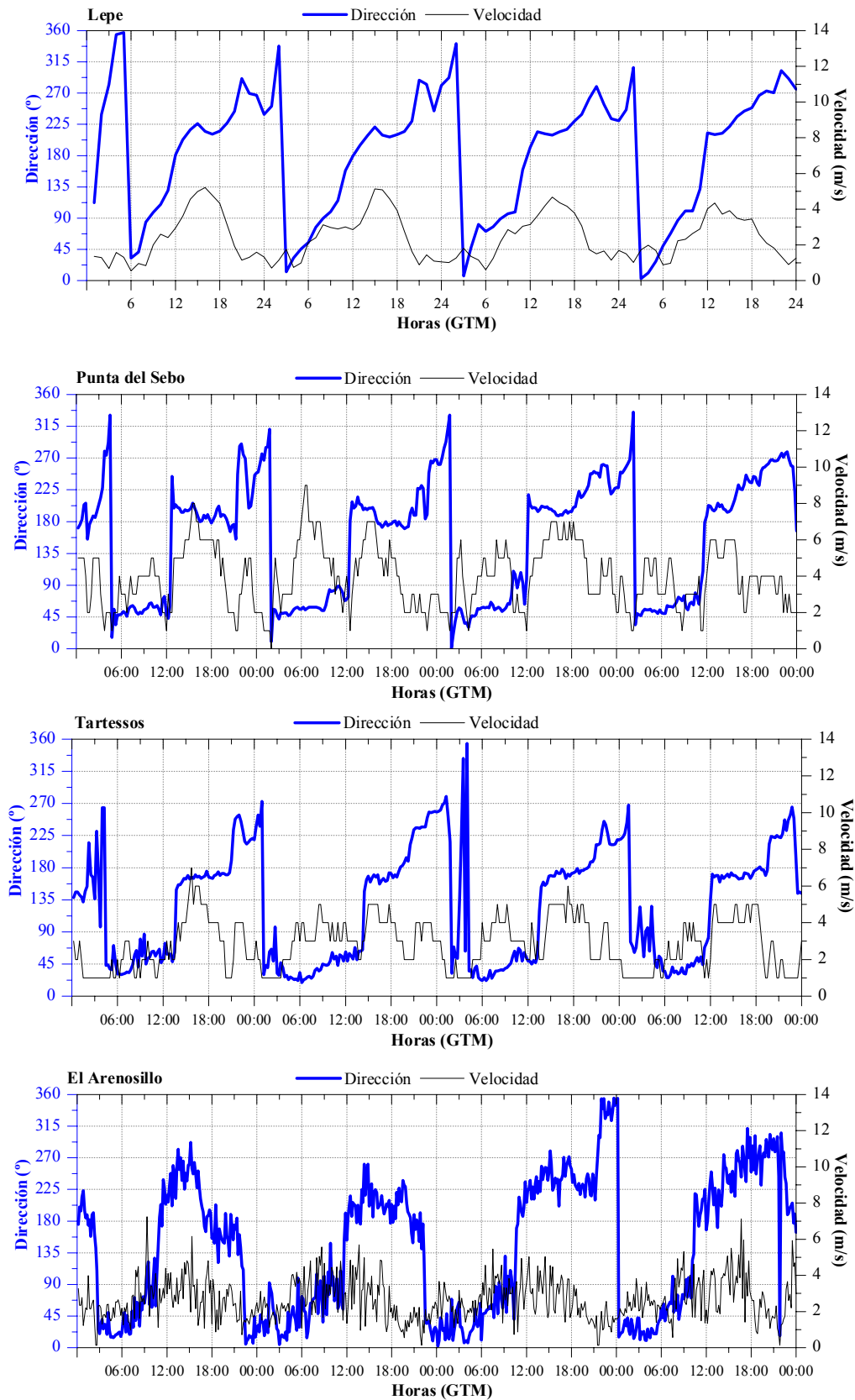


**Figura 4.23.** a) Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 6 de agosto de 2000 a las 0 horas (GTM). b) Campos de vientos y presión a nivel de superficie para el día 8 de agosto de 2000 a las 12 horas (GTM).

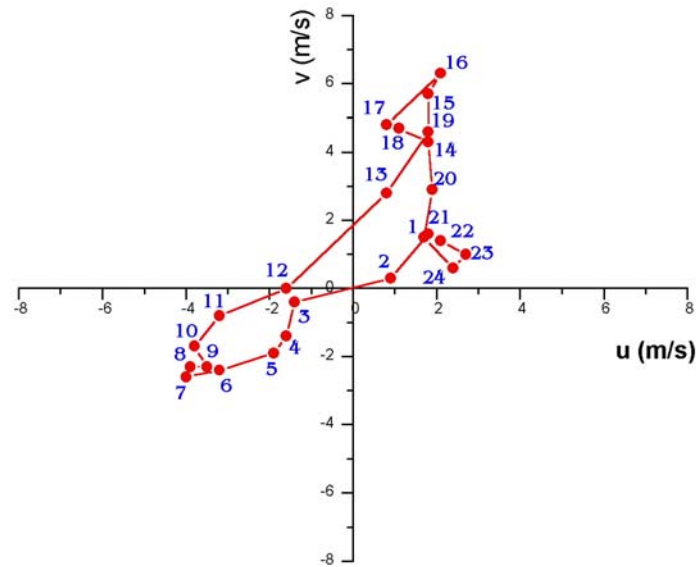
En Tartessos (lugar interior a 12 km de la costa) los registros de viento son muy similares a los de puntos ubicados en la misma costa (Lepe y Punta del Sebo), sin embargo, en registros analizados de la Palma del Condado (lugar interior a 37 km de la costa), las diferencias son más notables. Lo mismo ocurre cuando se analizan los datos de viento de Almonte, que aunque no está muy lejos de la costa, a unos 15 km aproximadamente, si está cercano al valle del Guadalquivir y parece estar influenciado por éste.

Sí cabe destacar que en Lepe la brisa de tierra no sopla del nordeste de forma continua, como ocurre en el resto de emplazamientos, sino que a lo largo de la noche se va produciendo un giro anticiclónico del nordeste al sudoeste.

También se observan diferencias en los registros de velocidad, con velocidades más altas en Punta del Sebo y Tartessos, lo cual es lógico porque sus sensores están ubicados a mayor altura. Las rachas máximas se miden en las horas centrales del día, coincidiendo con el mayor desarrollo de la brisa, y con el mayor calentamiento terrestre.



**Figura 4.24.** Evolución del viento en Lepe, Punta del Sebo, Tartessos y El Arenosillo durante los días 6 al 9 de agosto de 2000. Brisa de tipo 1.



**Figura 4.25.** Hodógrafa media de Punta del Sebo para el período del 6 al 9 de agosto de 2000. Situación típica de brisa 1.

Con objeto de visualizar el sentido de giro de la brisa se ha representado en la figura 4.25 la hodógrafa media para este mismo período, con los datos de viento de Punta del Sebo. En ella se observan giros anticiclónicos y que los puntos se encuentran repartidos casi simétricamente entre los cuadrantes primero y tercero, lo cual indica la procedencia desde el nordeste del régimen nocturno y las del sudoeste de día. Así mismo, se observa como entre las 6 y las 10 horas los puntos están muy cercanos, manifestando este hecho pocas diferencias en el comportamiento del viento durante este intervalo horario.

Los puntos más cercanos al origen indicarían que el módulo del vector viento es pequeño, y que en estas horas se producirían las transiciones, estos puntos son los de las 24 y 2 horas y el de las 12 horas, que coinciden con los períodos de transición entre la brisa diurna a nocturna y viceversa. Los mayores desarrollos de la brisa nocturna se produce a las 7 horas y la diurna a las 16 horas.

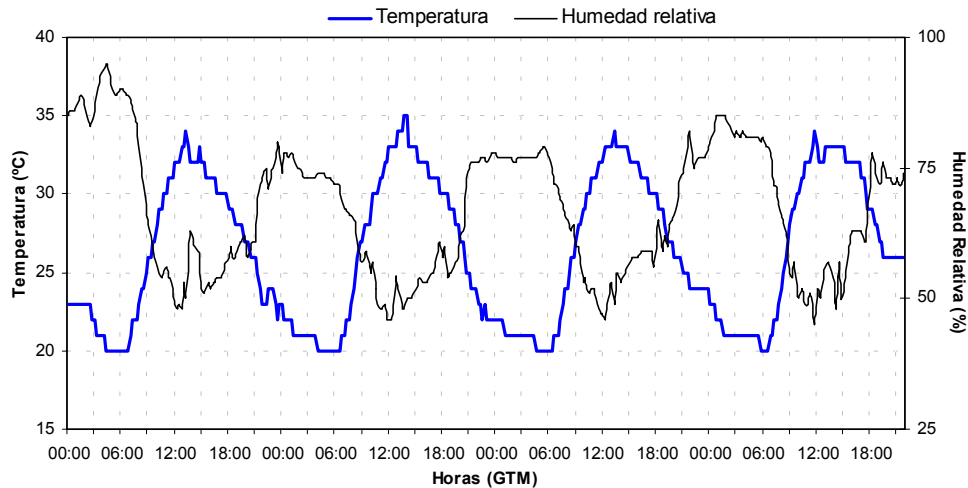
Se puede deducir, por tanto, que el desarrollo de este tipo de brisa se produce a lo largo de toda la costa onubense (Lepe y El Arenosillo están alejados unos 70 km) y el viento muestra una evolución muy similar.

De los registros de temperatura y humedad relativa para este mismo período (figura 4.26), se obtiene un valor de temperatura máxima que superan durante todos estos días los 30 °C, alcanzándose un máximo de 34 °C el día 7. La temperatura mínima se encuentra en 20 °C, con este mismo valor durante los cuatros días. El hecho más destacable es el contraste térmico entre la noche y el día con valores que oscilan entre los 12 °C y los 14 °C, indicativo de la existencia de estratificación térmica y por tanto, de la débil estabilidad atmosférica.

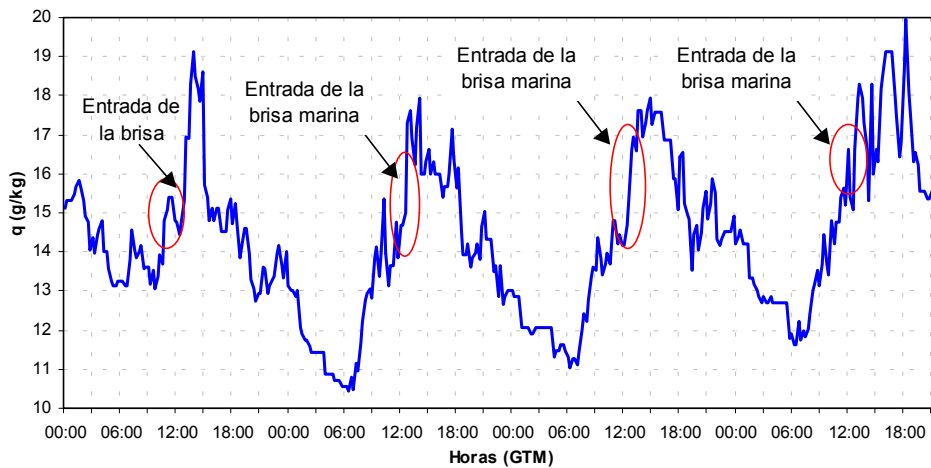
Respecto a la humedad relativa, se obtienen máximos nocturnos que oscilan entre el 77% y el 94%, con mínimos diarios del 48%, existiendo diferencias apreciables de humedad relativa durante el día y la noche. Como es bien conocido la humedad relativa depende de la temperatura, pero si se quiere conocer el contenido total de humedad en el aire se deben utilizar otras variables como la humedad específica. Se ha analizado la evolución que muestra la humedad específica, con el fin de conocer la entrada del frente de brisa y la cantidad de humedad existente en el aire durante este período.

La explicación de cómo se ha obtenido esta variable se expone en el Anexo II. La entrada de la brisa marina se caracterizará por saltos bruscos de la humedad específica, por la sencilla razón que el aire del mar presenta mayor contenido de humedad que el que se encuentra sobre la tierra.

De esta manera, en la figura 4.27 se puede observar que entre las 12 y las 13 horas (GTM) se producen saltos bruscos de esta variable, hora en la que entra el frente de brisa y que coincide con los cambios de dirección detectados en Punta del Sebo. Se obtienen valores máximos de humedad sobre las 14 horas, con valores que oscilan entre los 17.6 g/kg y los 19 g/kg. Los mínimos se obtienen sobre las 6 horas, con valores de 11 g/kg, instante que coincide con el mayor desarrollo de la brisa nocturna.



**Figura 4.26.** Evolución de la temperatura y la humedad relativa para la estación de Moguer durante los días 6 al 9 de agosto de 2000.



**Figura 4.27.** Evolución de la humedad específica para la estación de Moguer durante los días 6 al 9 de agosto de 2000.

Con el fin de conocer las condiciones de estabilidad atmosférica que se presentan bajo brisa de tipo 1, se ha utilizado un parámetro de estabilidad. Éste se ha calculado en El Arenosillo con los datos que suministra el modelo de la NOAA. Se ofrece más información sobre él y los cálculos realizados en el Anexo II, dicho parámetro se define según la siguiente expresión:

$$\alpha_{est} = \frac{T_1 - T_2}{H_2 - H_1} \quad (4.2)$$

Donde  $T_1$  y  $T_2$  son las temperaturas en dos niveles de presión distintos que se encuentran a una altura  $H_1$  y  $H_2$  respectivamente. En la tabla 4.17 se muestran los valores de  $\alpha_{est}$  obtenidos durante este período de estudio, en el que hubo brisa de tipo 1. Se muestran los resultados obtenidos con los valores de los niveles de 1000 hPa, 850 hPa y 700 hPa. De tal manera que las expresiones utilizadas para calcular  $\alpha_{est1}$  y  $\alpha_{est2}$  son las siguientes (Anexo II):

$$\alpha_{est1} = \frac{T_{1000} - T_{850}}{H_{850} - H_{1000}} \quad (4.3)$$

$$\alpha_{est2} = \frac{T_{1000} - T_{700}}{H_{700} - H_{1000}}$$

De la tabla 4.17 se obtiene, como es lógico, valores más altos de  $\alpha_{est1}$  que de  $\alpha_{est2}$ , con valores del mismo orden durante este período de análisis. Se obtiene un valor medio de  $\alpha_{est1}$  de 7.7 °C/km y de  $\alpha_{est2}$  medio de 6.2 °C/km.

Parámetro / Día	6/08/00	7/08/00	8/08/00	9/08/00	Media
$\alpha_{est1}$ (°C/km)	8.7	8.3	7.9	6.0	7.7
$\alpha_{est2}$ (°C/km)	6.9	6.2	6.3	5.6	6.2

**Tabla 4.17.** Valores de  $\alpha_{est1}$  y  $\alpha_{est2}$  durante el período de brisa de tipo 1, del 6 al 9 de agosto de 2000.

Para terminar con la brisa de tipo 1, se muestra a continuación los hechos más relevantes que se han obtenido, tanto del caso que se ha mostrado como de otros que se han analizado:

- Este tipo de circulaciones se caracterizan por situaciones anticiclónicas, y la zona del Golfo de Cádiz se encuentra generalmente bajo una zona de gradiente isobárico débil o incluso ausencia de éste, lo que propicia el desarrollo de este tipo de procesos.
- La brisa de tipo 1, se puede considerar como una brisa propiamente dicha, con giros anticiclónicos y direcciones de brisa diurna y nocturna soplando perpendicular a la línea de costa.
- Las velocidades medias obtenidas son del orden de 3 m/s y las rachas máximas del orden de 6 m/s a 7 m/s, estos valores se refieren a los datos de viento de Punta del Sebo.
- La brisa terrestre comienza aproximadamente a media noche, soplando desde el nordeste y perdura prácticamente hasta el mediodía siguiente, hora en la que se produce el giro anticiclónico y comienza a soplar la brisa marina desde el sur y sudoeste. Por tanto, el inicio de la brisa diurna acontece entre 5 a 6 horas después de haber amanecido, manteniéndose durante las siguientes 12 horas.

- De los análisis de la evolución del viento en diferentes emplazamientos se obtiene que esta situación de brisa no se restringe a la zona de Punta del Sebo, sino que parece tener una mayor extensión espacial, por lo menos a lo largo de toda la costa onubense, hecho que se evidencia del comportamiento del viento en otros lugares, y como mínimo parece presentar una extensión horizontal de 40 km. Además, la hipótesis lanzada en otros estudios (CSIC, 2002), indicando la influencia del río Tinto, que actuaría como canalización natural y forzaría la dirección de la brisa nocturna, queda en entredicho, puesto que en la zona de Lepe o Almonte no se encuentran bajo el radio de influencia de este río. La hipótesis aquí contrastada es que las direcciones de los flujos de la brisa, tanto marina como terrestre, se deberán meramente a la orientación de la línea de costa y al propio desarrollo físico de este tipo de circulaciones, favorecida por unas determinadas condiciones sinópticas.
- De los registros de temperaturas lo que predomina es un contraste térmico entre el día y la noche del orden de 14 °C. Los máximos de humedad relativa obtenidos son elevados, con una media de los máximos del 80% y el contraste entre el día y la noche es del orden del 50%.
- De los valores obtenidos con el parámetro para estimar la estabilidad atmosférica, se deduce que este tipo de brisa se produce con situaciones de débil estabilidad, con la existencia de estratificación térmica, reflejada también en los contrastes de temperatura obtenidos entre los valores diurnos y nocturnos.

### *Análisis de la brisa tipo 2*

Cuando se analizaron los registros de viento para días de brisa, se observó que el viento se comportaba de forma anómala, para la que sería una situación típica de brisa en esta zona costera. Analizando con más detalle estas situaciones, y una vez que se contabilizaron el número de días en los que el viento soplaba de esta manera, se conoció que este tipo de situaciones eran las dominantes en los meses de verano.

Este tipo de brisa difiere del tipo 1 por dos hechos fundamentalmente: la dirección del flujo nocturno, ya que éste sopla desde el noroeste, y las elevadas velocidades que se miden bajo este tipo de situaciones.

El primer hecho ya fue apuntado en algunos de los trabajos realizados en la zona (CSIC, 2002), explicándose el flujo nocturno del noroeste por la posible influencia que pudiera tener el río Odiel (coincidiendo su tramo final con esta misma dirección) en los flujos atmosféricos de la región, actuando como canal natural (al igual que se suponía que actuaba el río Tinto).

El segundo hecho, llevó a pensar que la velocidad que se generaba durante estas situaciones no podía ser debido sólo al desarrollo típico de una circulación de estas características, ya que según la escala de Beaufort una brisa moderada genera vientos con velocidades entre 4 a 6 m/s, mientras que con brisa de tipo 2 éstos son mayores. Por tanto, este hecho parece apuntar a que este tipo de brisa se desarrolla bajo la presencia de un fenómeno de mayor escala.

Para estudiar estos hechos, se recopilaron y analizaron tanto los mapas de presión a nivel de superficie (del Servicio Meteorológico Británico), como los mapas del campo de vientos en superficie, que proporciona el modelo de la NOAA, de todos los períodos en los que se tenía este tipo de brisa, pudiendo evidenciarse a escala sinóptica dos configuraciones isobáricas que favorecían la brisa de tipo 2:

- ◆ Presencia de isobaras que “cortan” a la Península Ibérica en dirección norte-sur, con un gradiente isobárico que se dirige de este a oeste, propiciando viento que sopla desde el noroeste o del oeste, formándose en ocasiones una baja sobre el Mediterráneo occidental.
- ◆ Formación de una baja relativa en la Península Ibérica.

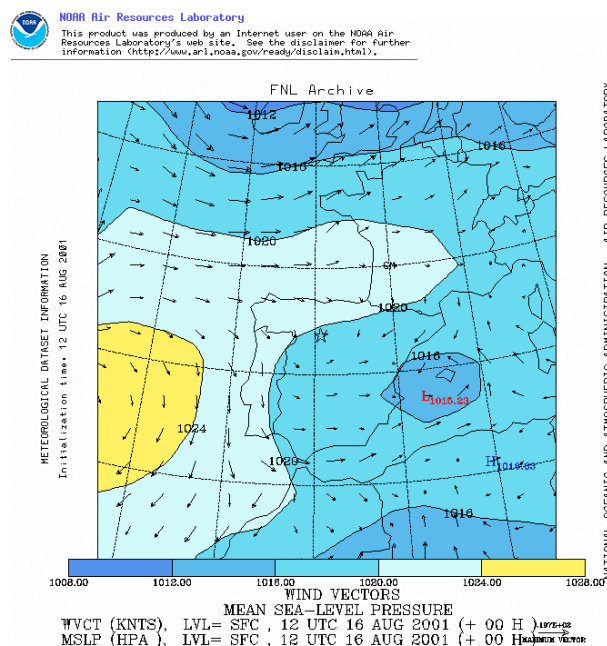
En definitiva, se tiene una zona de presión alta sobre el Atlántico y una zona de menor presión sobre la Península Ibérica y el Mediterráneo occidental.

Una situación de estas características se produjo del 15 al 18 de agosto de 2001. En la figura 4.28 se presenta el campo de vientos e isobaras de la jornada del 16 de este mes a las 12 horas. Se puede observar la zona de alta presión que avanza desde el Atlántico en dirección a la Península Ibérica y el centro de bajas presiones en la zona del Mediterráneo. Se observa además, como el campo de viento en el sudoeste de la Península tiene dirección del noroeste y oeste, y las isobaras, como ya se ha mencionado “cortan” a la Península Ibérica de norte a sur.

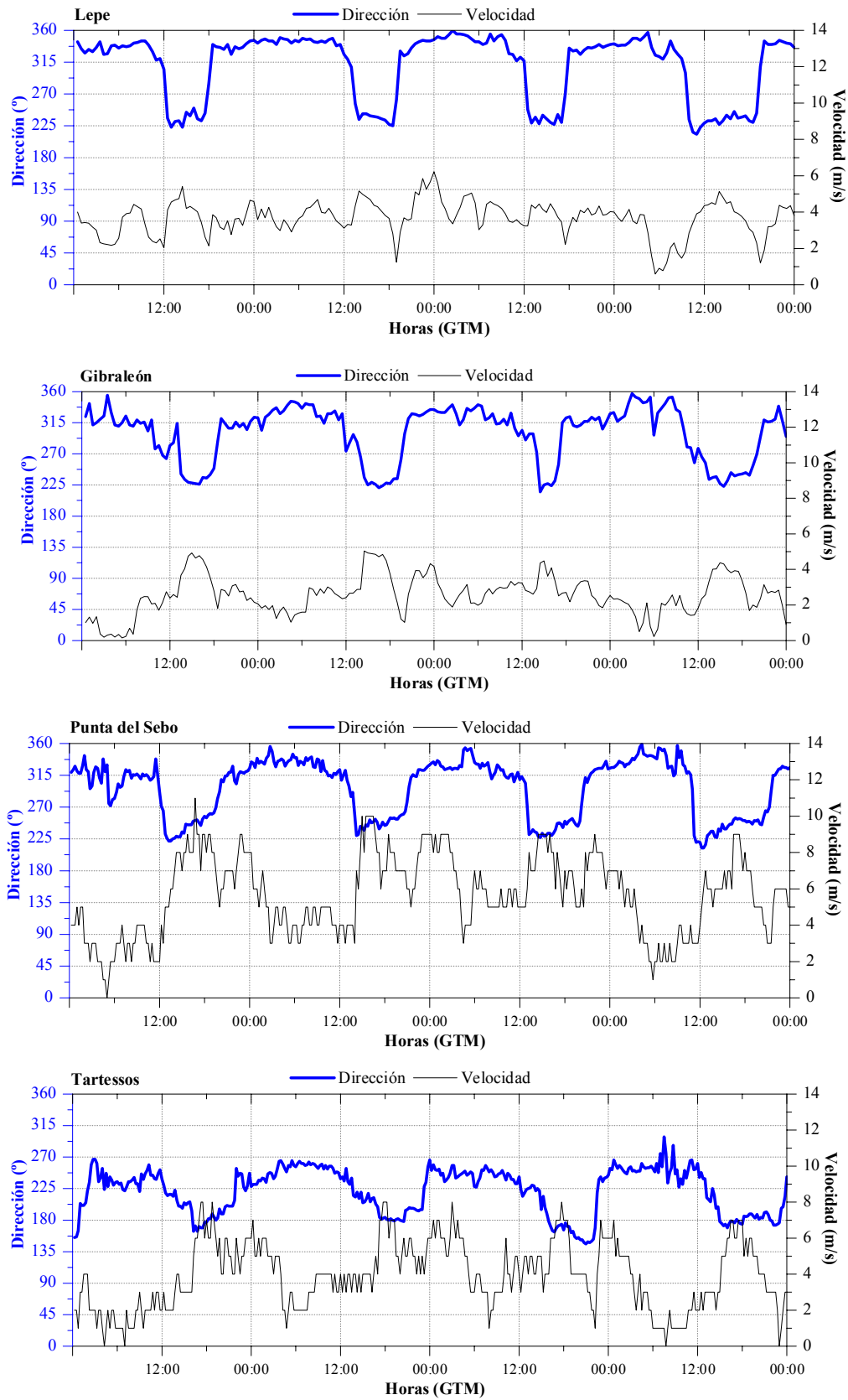
Para ilustrar la evolución del viento durante estas jornadas, se ha representado en las figuras 4.29 y 4.30, la evolución del viento para ocho puntos distintos de la provincia de Huelva. Entre éstas se tienen ubicaciones costeras como son Lepe y Punta del Sebo, otras situadas en el interior entre 10 a 15 km de la costa, como Gibrleón, Tartessos, y Almonte; El Campillo y la Palma también son interiores, pero alejadas entre 35 y 60 km de la costa y por último, Aroche situada a 85 km de la costa.

Del análisis de éstas y de otras situaciones similares se deduce que el viento bajo este tipo de condiciones presenta un comportamiento muy similar tanto en las zonas costeras, como en las alejadas de la costa entre 10 a 15 km.

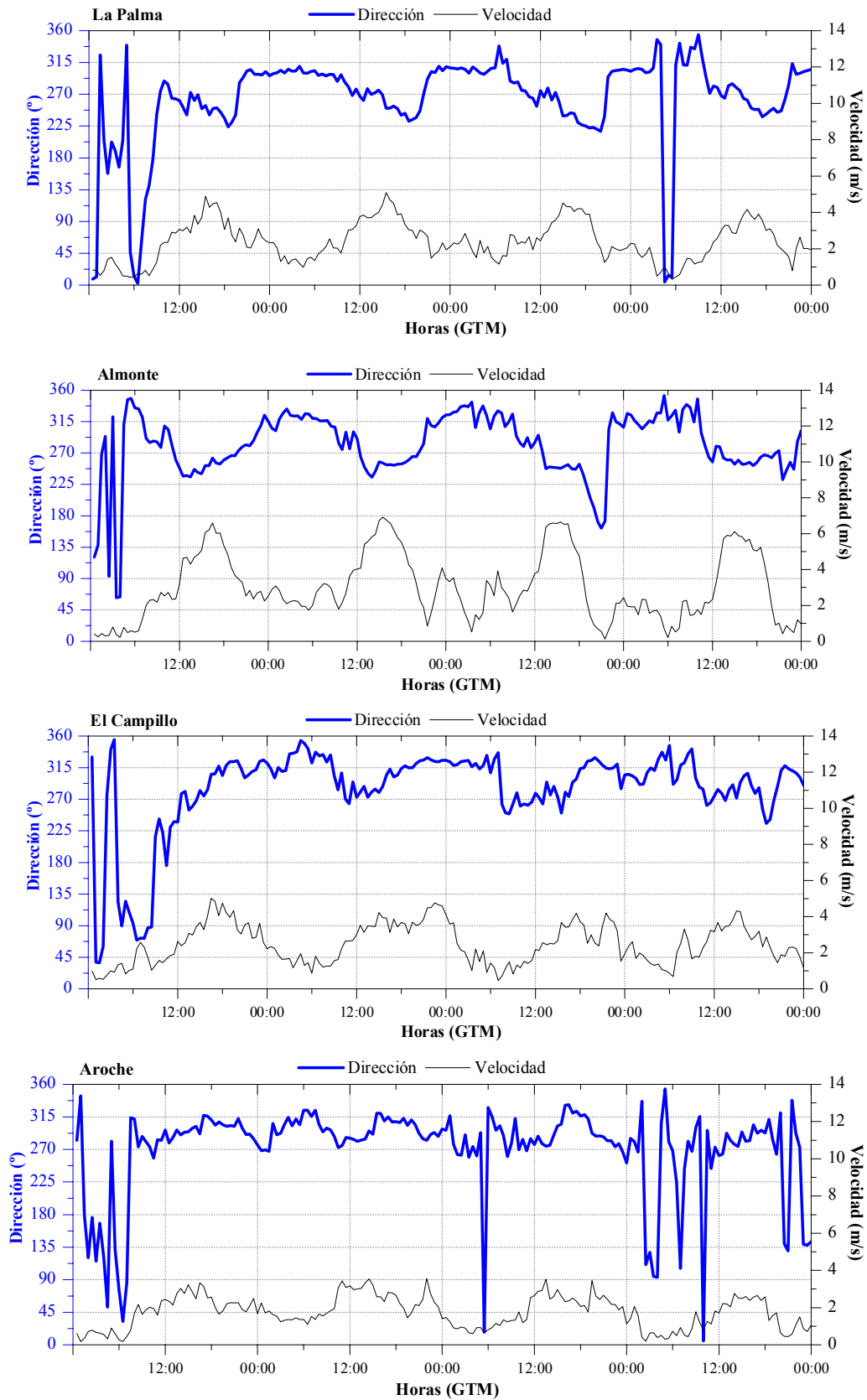
Las diferencias comienzan a ser mayores, a medida que se aleja de la costa, así La Palma (a 37 km de la costa), muestra una evolución del viento parecido a la de la zona costera, pero con ciertas diferencias. Sin embargo, El Campillo, que ya está a 62 km de la costa, muestra si cabe mayores diferencias, debido a que la brisa diurna no llega con tanta facilidad a este punto.



**Figura 4.28.** Campo de vientos y de presión a nivel de superficie del 16 de agosto de 2001 a las 12 horas (GTM).



**Figura 4.29.** Evolución del viento en Lepe, Gibralfón, Punta del Sebo y Tartessos durante los días 15 al 18 de 2001. Situación de brisa de tipo 2.

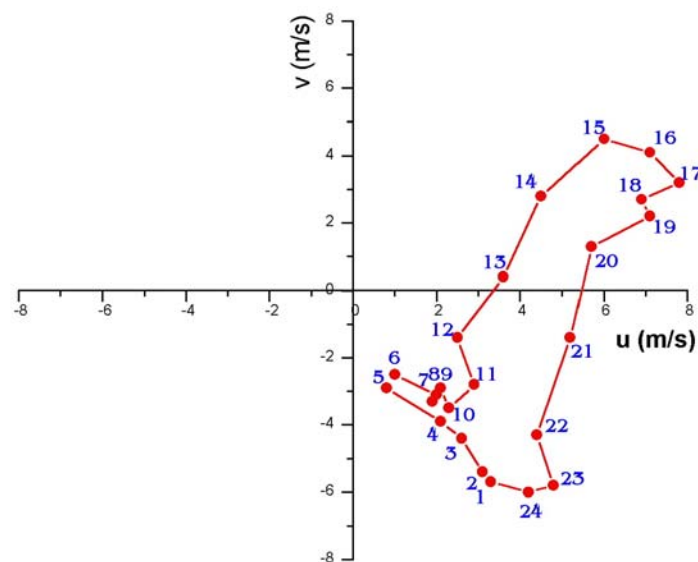


**Figura 4.30.** Evolución del viento en La Palma, Almonte, El Campillo y Aroche durante los días 15 al 18 de 2001. Situación de brisa de tipo 2.

Dos casos especiales serían Almonte y Aroche, el primero de ellos es especial por su ubicación, puesto que es el punto más cercano al valle del Guadalquivir que aunque está a la misma distancia de la costa que Gibrleón o Tartesos, sin embargo, el patrón de comportamiento del viento no es tan claro de brisa tipo 2, como el que muestran éstos. Causado probablemente por la influencia que pudiera tener como canal natural, el mencionado valle, reafirmando esta hipótesis la mayor presencia del viento en dirección oeste y sudoeste y sobre todo las velocidades más altas que las registradas en otras estaciones agrometeorológicas como son Lepe o Gibrleón, originadas muy probablemente por el acople con la brisa del valle, que al ser un flujo de escala regional origina vientos más intensos.

La localidad de Aroche, situada al noroeste de la provincia y a más de 80 km de la costa, presenta una evolución del viento prácticamente en dirección oeste-noroeste. La estación de Aroche es la que muestra las velocidades más bajas de todas las estaciones, pudiendo deberse este hecho a que el viento vendría muy debilitado por el rozamiento con la tierra. Pero esta dirección del viento es la que se pudiera considerar como propio de la escala sinóptica, puesto que coincide perfectamente con la que se obtiene en el mapa de campo de vientos (figura 4.28). Del comportamiento del viento en esta estación se deduce que a esta distancia de la costa no se observa patrón de brisa, por tanto, no llega a este emplazamiento.

Con objeto de conocer el sentido de giro que presenta este tipo de brisa se ha calculado la hodógrafa media del período del 15 al 18 de agosto de 2001, con los datos de viento de Punta del Sebo (figura 4.31). En dicha hodógrafa se observa que la brisa gira de forma anticiclónica, entre las 13 y las 20 horas los puntos se sitúan en el primer cuadrante, correspondiendo a la brisa diurna en dirección sudoeste, mientras que el resto de puntos se ubican en el segundo cuadrante, correspondiendo a la dirección de la brisa nocturna del noroeste. Así, se obtiene que el mayor desarrollo nocturno se encuentra entre las 23 y 24 horas y entre las 15 y las 17 horas la máxima intensidad de la brisa marina.

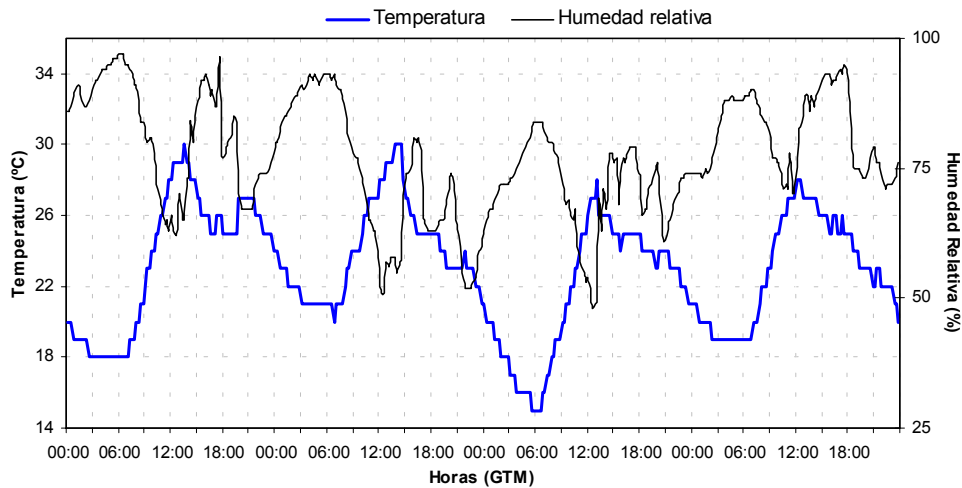


**Figura 4.31.** Hodógrafa media de Punta del Sebo para el período del 15 al 18 de agosto de 2001. Situación típica de brisa 2.

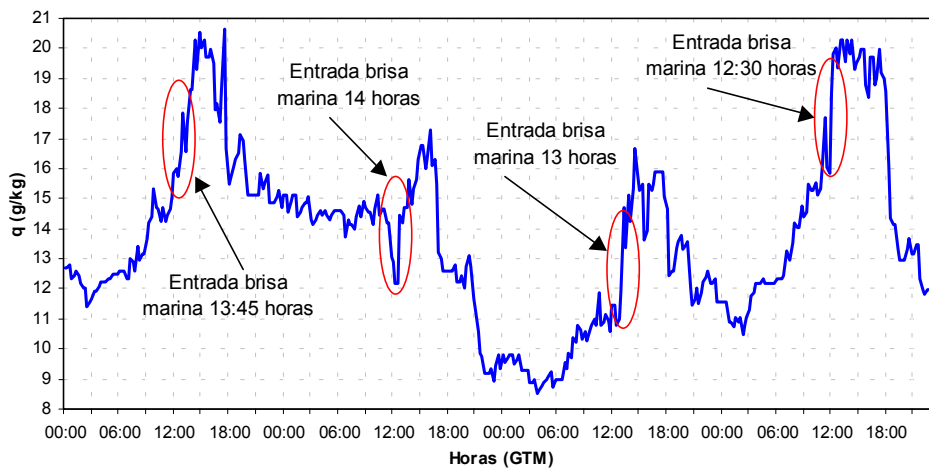
De los registros de temperatura durante este período en la estación de Moguer (figura 4.32) se obtienen valores máximos que no se superan los 30 °C, con máximos que oscilan entre los 27 °C y los 29 °C. Los mínimos fluctúan entre los 8 °C y los 11 °C, se tiene por tanto, un contraste térmico medio de 10 °C, inferior al encontrado en la brisa de tipo 1. Se deduce de ello que la estratificación térmica será menor y habrá mayor estabilidad atmosférica.

La humedad relativa máxima oscila entre el 84% y el 96%, mientras que los mínimos se encuentran entre el 50% y el 70%. La diferencia entre los valores de humedad relativa diurnos y nocturnos oscila entre el 30% y el 40%.

La evolución que muestra la humedad específica no sigue un ciclo diario tan claro como el que se obtenía para la brisa de tipo 1. Si se aprecia, sin embargo, los cambios bruscos que experimenta esta variable cuando entra la brisa marina, los cuales coinciden perfectamente con los cambios de dirección detectados en la torre meteorológica de Punta del Sebo, es decir, cuando comienza a soplar la brisa desde el sudoeste se produce un incremento de la humedad específica. Estos incrementos tienen lugar entre las 12:30 horas y las 14 horas (figura 4.33).



**Figura 4.32.** Evolución de la humedad relativa y la temperatura de Moguer del 15 al 18 de agosto de 2001.



**Figura 4.33.** Evolución de la humedad específica en Moguer del 15 al 18 de agosto de 2001.

De igual manera que se ha hecho para el caso de la brisa de tipo 1, se ha calculado los valores del parámetro de estabilidad  $\alpha_{est}$  para cada día de este período de brisa de tipo 2. De los resultados obtenidos (tabla 4.18), si se comparan con los de la brisa de tipo 1 (tabla 4.17) se observa que en general los valores son más pequeños para el caso de la brisa 2. Esto indicaría que la brisa de tipo 2 se produce bajo condiciones más estables que la de tipo 1. Por término medio el  $\alpha_{est1}$  presenta para este período un valor de 4.4 °C/km y el  $\alpha_{est2}$  de 5.0 °C/km.

Parámetro / Día	15/08/01	16/08/01	17/08/01	18/08/01	Media
$\alpha_{\text{est1}}$ (°C/km)	6.3	4.8	3.5	2.9	4.4
$\alpha_{\text{est2}}$ (°C/km)	5.4	5.5	4.8	4.2	5.0

**Tabla 4.18.** Valores de  $\alpha_{\text{est1}}$  y  $\alpha_{\text{est2}}$  durante el período de brisa de tipo 2, del 15 al 18 de agosto de 2001.

Para finalizar con el análisis de este tipo de brisa se muestran los hechos más relevantes que se han obtenido de los análisis realizados a situaciones de brisa tipo 2.

- La situación a escala sinóptica de este tipo de brisa viene caracterizada por un gradiente isobárico que se dirige de este a oeste, encontrándose presiones más altas sobre el Atlántico y menores en la Península Ibérica y el Mediterráneo occidental, incluyéndose situaciones en las que se forma una baja relativa sobre el centro peninsular.
- La evolución del viento es atípica de lo que sería una brisa costera en esta región, ya que la brisa nocturna sopla desde el noroeste, no es perpendicular a la costa, debido a que es la dirección desde donde sopla el viento sinóptico.

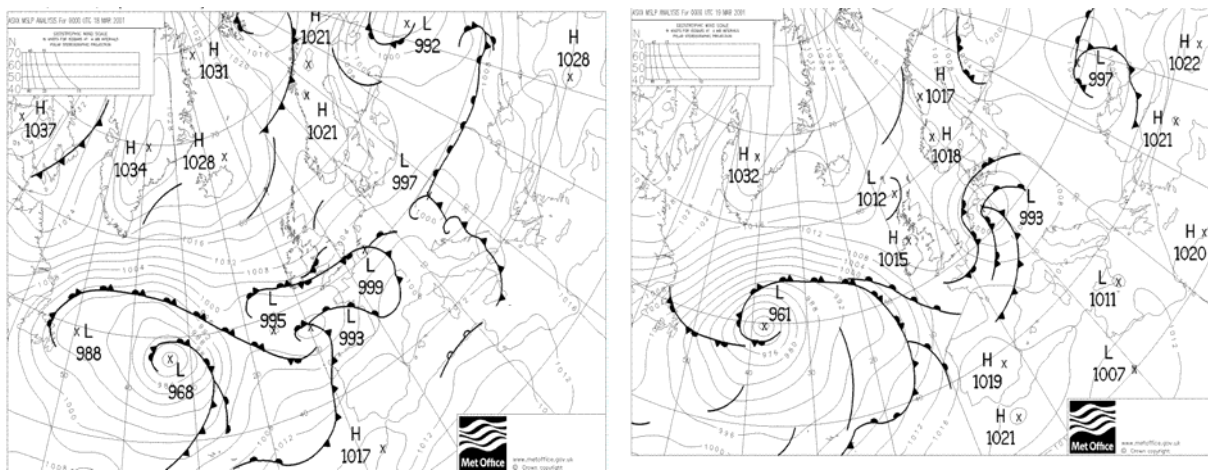
En estudios anteriores se ha constatado la existencia de esta dirección durante el régimen de brisas nocturno y se ha justificado por la influencia del río Odiel, que actuaría como canal natural (CSIC, 2002). Pero se cree que esta justificación no tiene consistencia, ya que la influencia de este río pudiera ser mínima o nula en puntos alejados, en los que se ha evidenciado que la brisa presenta esta dirección. Por lo que la hipótesis más coherente para explicar este comportamiento está más probablemente en la situación sinóptica y no en la influencia orográfica.

- Las velocidades del viento medidas bajo este tipo de brisa son más elevadas de lo que correspondería a una brisa costera típica. Habiéndose utilizado los datos de Punta del Sebo, se obtiene un valor medio de 6 m/s (superior a los 3 m/s que se obtenía con la brisa 1) y rachas máximas de entre 11 a 13 m/s (prácticamente el doble de lo que se obtiene con la brisa 1). La explicación de estos hechos puede ser doble. Durante la noche el viento sopla del noroeste, teniendo su origen en la ya mencionada situación sinóptica, por tanto, aunque no se midan velocidades altas, pero la velocidad nocturna es ligeramente más elevada a lo que correspondería al derrame nocturno. Durante el día, la brisa sopla desde el sudoeste y debido a esta configuración isobárica en las que se incluye la formación de la baja térmica sobre el centro peninsular hace que el flujo en esta dirección sea más intenso de lo que sería en una brisa diurna normal, por ello las velocidades alcanzadas son más elevadas.
- La brisa diurna soplando desde el sudoeste se produce aproximadamente entre las 13 y las 20 horas, es decir, durante 7 horas, y en ocasiones este intervalo es aun menor. Mientras que, la brisa nocturna tiene una dirección de casi 15 horas, desde las 21 horas hasta prácticamente el mediodía siguiente.
- Por último, se ha encontrado que bajo este tipo de brisa, el contraste térmico entre el día y la noche es menor de lo que sería normal para este tipo de fenómenos, con una diferencia media entre el máximo diurno y el mínimo nocturno de 10 °C, frente a los 14 °C que había en la brisa 1. Este hecho pudiera explicarse con ayuda del parámetro de estabilidad, ya que se observa que este tipo de brisa se produce bajo condiciones relativamente estables, esto inhibiría los procesos de mezcla vertical, la estratificación térmica es menor y los contrastes de temperatura entre la noche y el día también son menores.

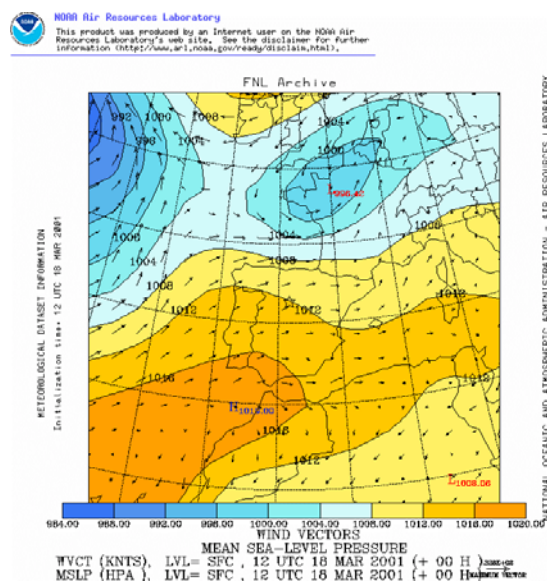
### *Análisis de la brisa tipo 3*

Este último patrón de brisas que se ha identificado, se caracteriza por presentar una brisa diurna del sudoeste (perpendicular a la línea de costa) que permanece hasta bien entrada la noche. La brisa marina comienza sobre el mediodía y permanece el resto del día y parte de la madrugada siguiente. Entre las 4 y las 6 horas es cuando se produce el giro anticiclónico y se detecta la brisa de tierra, por tanto, las direcciones del flujo son como las de la brisa de tipo 1 pero la duración de la diurna es mayor.

Como caso representativo de este tipo de brisa se va a mostrar el período del 17 al 19 de marzo de 2001. Las condiciones sinópticas durante este período se caracterizaron por ausencia de gradiente isobárico sobre la Península Ibérica (figura 4.34), lo cual facilitaría el desarrollo de procesos locales. Se observa en el Atlántico un potente centro depresionario que a escala sinóptica trae viento hacia la zona de estudio con componente sudoeste, como bien confirma el campo de vientos del día 18 (figura 4.35).



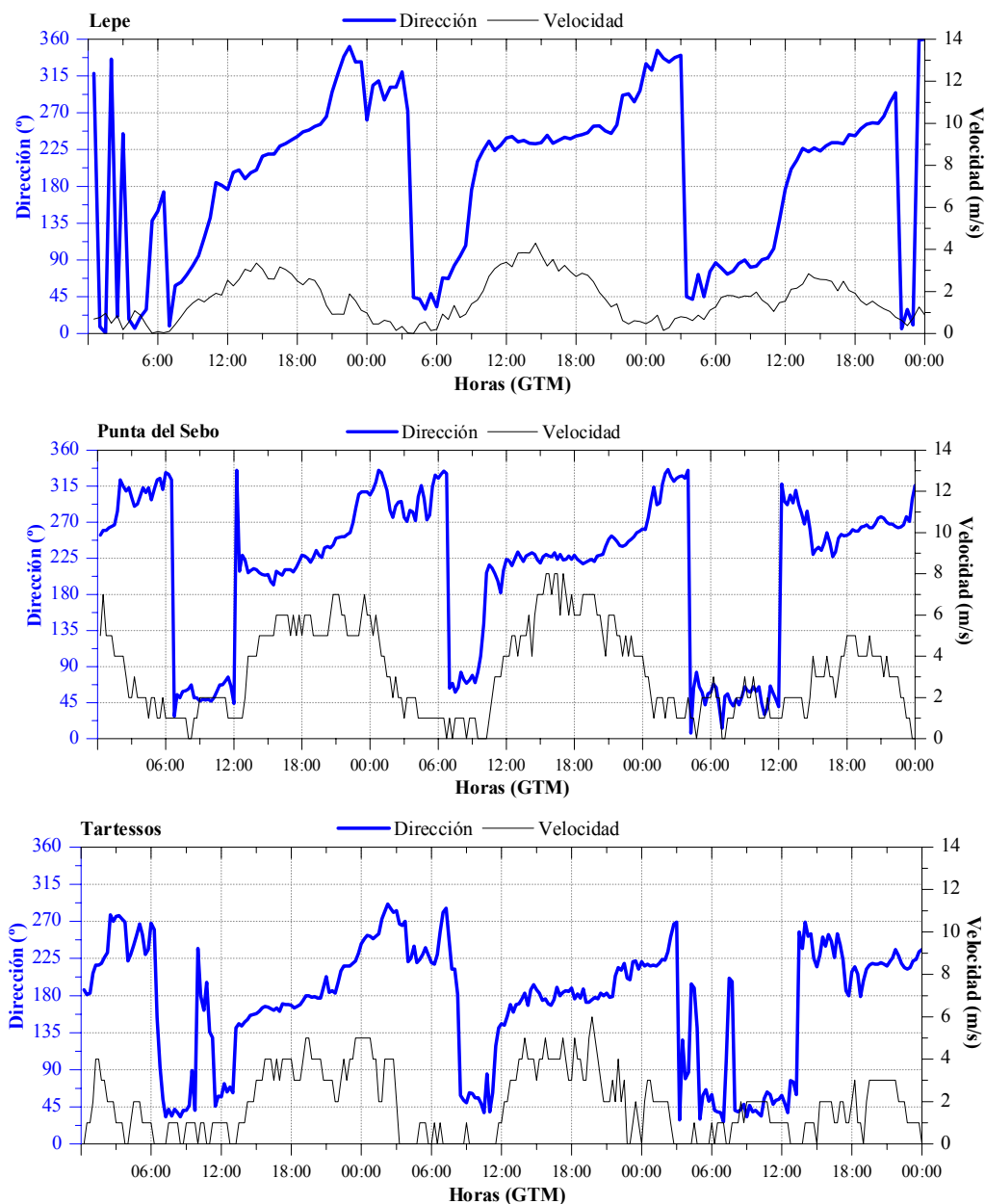
**Figura 4.34.** Mapas de presión a nivel superficial correspondientes a los días 18 y 19 de marzo de 2001 a las 0 horas (GTM).



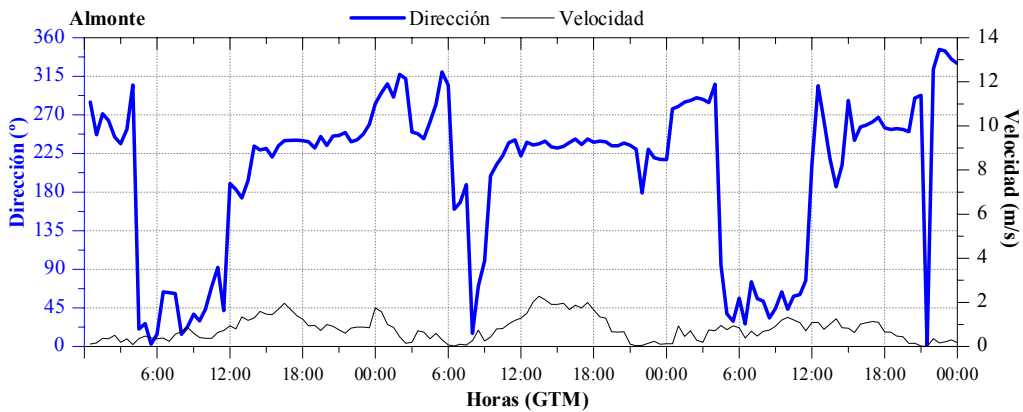
**Figura 4.35.** Campo de vientos a nivel superficial del 18 de marzo de 2001 a las 12 horas (GTM).

Para mostrar el comportamiento del viento en este tipo de situaciones se expone en la figura 4.36 la evolución del viento durante los días 17 al 19 de marzo de 2001, en las estaciones de Lepe, Punta del Sebo, Tartessos y Almonte.

En la citada figura se puede observar como el viento presenta un comportamiento muy similar en todas las estaciones, con las mismas direcciones para el flujo diurno y nocturno, y con las transiciones ocurriendo a la misma hora. Estos hechos vuelven a ratificar lo ya mencionado, que cuando se desarrolla brisa lo hace de igual manera en toda la costa onubense, ya que Lepe y Almonte están separados unos 70 km y como se observa la evolución del viento en ambos emplazamientos es similar.



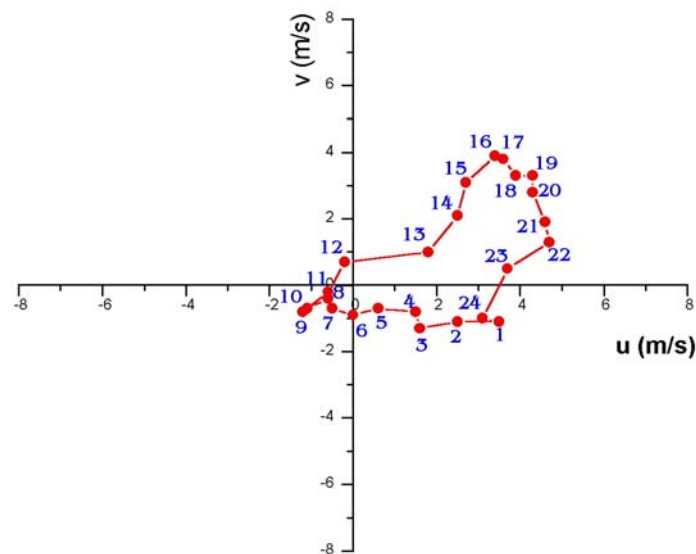
**Figura 4.36.** Evolución del viento en Lepe, Punta del Sebo, Tartessos y Almonte durante los días 17 al 19 de marzo de 2001. Situación de brisa de tipo 3.



**Figura 4.36 (continuación).** Evolución del viento en Lepe, Punta del Sebo, Tartessos y Almonte durante los días 17 al 19 de marzo de 2001. Situación de brisa de tipo 3.

La velocidad media del viento en este tipo de brisa es de 3 m/s, con los datos de Punta del Sebo y similar a la del tipo 1, sin embargo las rachas máximas son algo superiores, con velocidades de 8 m/s.

El sentido de giro es anticiclónico, al igual que en los otros dos patrones (figura 4.37), la hodógrafa de este tipo de brisa 3 presenta puntos en los cuadrantes primero, segundo y tercero. Los puntos del primer cuadrante corresponden a los vectores del viento diurnos, mientras que los del segundo y tercer cuadrante serían los del régimen nocturno.

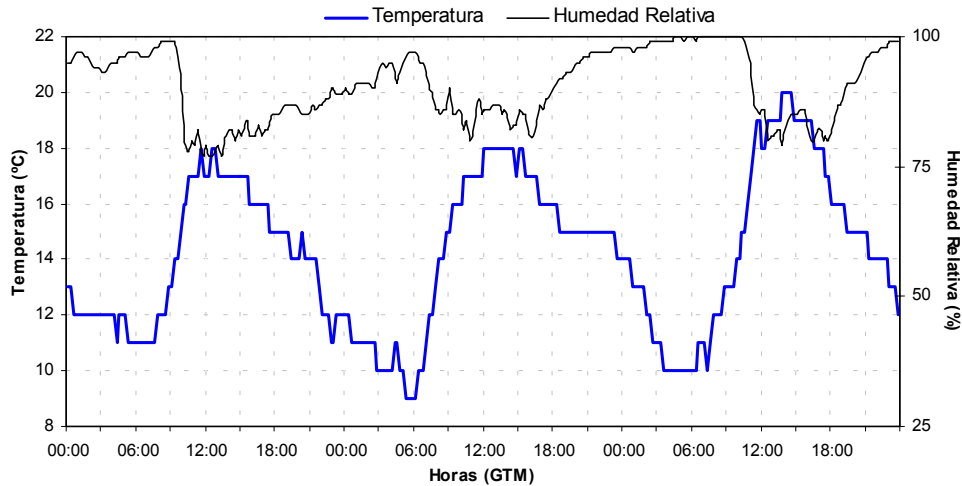


**Figura 4.37.** Hodógrafa media de Punta del Sebo para el período del 17 al 19 de marzo de 2001. Situación típica de brisa 3.

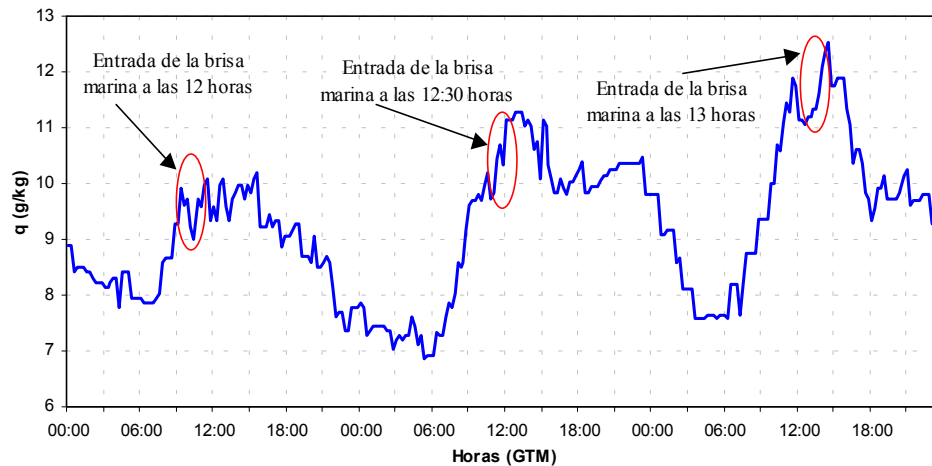
Los máximos de temperatura registrados durante este período oscilan entre los 17 °C y los 19 °C, con mínimos de 9 °C a 11 °C (figura 4.38), obteniéndose un contraste térmico de tan sólo 9 °C. Este contraste térmico es más pequeño que el obtenido para la brisa de tipo 1, aunque hay que considerar que esta brisa se produce en marzo y el caso expuesto de la brisa 1 corresponde al mes de agosto.

Los valores de humedad relativa obtenidos en este período son muy altos, con máximos superiores al 95% y mínimos por encima del 77%, las diferencias entre los valores diurnos y nocturnos es de tan sólo un 17% en términos medios.

De la evolución de la humedad específica (figura 4.39) se deduce cuando entra el frente de brisa marina, éste se produce entre las 12 y las 13 horas (GTM). A pesar de que se obtienen unos valores de humedad relativa muy altos, el contenido absoluto de humedad en el aire no es tan elevado, puesto que los valores máximos no alcanzan los 12 g/kg, recuérdese que para el caso mostrado de brisa de tipo 1, se obtenían para el mes de agosto valores de 19 g/kg.



**Figura 4.38.** Evolución de la temperatura y la humedad relativa en Moguer durante el periodo del 17 al 19 de marzo de 2001.



**Figura 4.39.** Evolución de la humedad específica en Moguer durante el periodo del 17 al 19 de marzo de 2001.

Para estimar las condiciones de estabilidad en este tipo de brisa 3, se ha calculado el valor de  $\alpha_{est}$  (tabla 4.19), obteniéndose valores intermedios entre los de brisa de tipo 1 y 2. Son mayores que los de tipo 2 pero menores que los de tipo 1, es decir la atmósfera es más estable que en situaciones de brisa 1 pero menos estable que las de brisa de tipo 2.

Parámetro / Día	17/03/01	18/03/01	19/03/01	Media
$\alpha_{est1}$ (°C/km)	9.7	7.3	4.9	7.3
$\alpha_{est2}$ (°C/km)	6.2	5.7	5.1	5.7

**Tabla 4.19.** Valores de  $\alpha_{est1}$  y  $\alpha_{est2}$  durante el periodo de brisa de tipo 3, del 17 al 19 de marzo de 2001.

De los análisis realizados de este tipo de situaciones de brisa 3, se han obtenido una serie de hechos relevantes, que a modo de resumen se exponen a continuación.

- La situación sinóptica se caracteriza por un débil o nulo gradiente isobárico sobre la Península Ibérica y por la influencia de centros de bajas presiones ubicadas en el Atlántico.
- El régimen diurno es típico de una brisa costera en esta región, con viento soplando desde el sudoeste. Lo más peculiar de la brisa 3 se encuentra en su régimen nocturno en el que gran parte de la tarde-noche permanece la dirección de la brisa marina, debido al acople con viento sinóptico de componente sur, y no es hasta bien entrada la madrugada cuando comienza a soplar la brisa de tierra desde el noroeste.
- Las hodógrafas han mostrado que los giros que se producen tienen el sentido horario y se encuentran puntos en los cuadrantes primero, segundo y tercero.
- La velocidad media es de 3 m/s y las rachas máximas de 8 m/s, superiores a las encontradas en la brisa de tipo 1, durante la brisa marina.
- El contraste térmico encontrado entre el día y la noche es del orden de 10 °C.
- Las condiciones de estabilidad atmosféricas son mayores que las de brisa 1 pero menores que las de brisa 2.

*A modo de resumen*, se van a exponer los hechos más destacables que se han obtenido del análisis del comportamiento de la brisa:

- La brisa de tipo 1, se puede decir que es la brisa típica, con direcciones perpendiculares a la línea de costa, que se forma bajo un gradiente isobárico débil o ausencia de éste. Este tipo de situaciones se pueden dar en cualquier época del año.
- La brisa de tipo 2, es una brisa que se forma con forzamiento sinóptico, viento sinóptico con componente noroeste. Este patrón de brisa se forma cuando se tiene un gradiente isobárico que se dirige de este a oeste, es decir situaciones sinópticas anticiclónicas en el Atlántico y baja presión sobre la Península Ibérica o el Mediterráneo occidental, englobándose dentro de este tipo de situaciones los casos en los que se forma baja relativa sobre el centro peninsular. La presencia del anticiclón de las Azores es más frecuente en los meses de verano, es por ello, que este tipo de configuraciones sinópticas son más propicias en estos meses, y por tanto, la razón por la que la frecuencia de ocurrencia de la brisa de tipo 2 es mayor en verano. La brisa marina de tipo 2 comienza tarde, porque hasta que no se ha calentado lo suficiente la tierra como para que se desarrolle la brisa marina y pueda vencer al viento sinóptico, no se produce ésta. La duración de la brisa diurna es muy corta, porque en el momento en el que la tierra comienza a enfriarse y pierde intensidad el viento local, soplando desde el sudoeste, de nuevo vuelve a dominar el viento sinóptico del noroeste.
- La brisa de tipo 3, también es una brisa que se desarrolla bajo un forzamiento sinóptico, pero a diferencia de la brisa de tipo 2, en este caso el viento sinóptico tiene componente sur. En este tipo de brisa existe un gradiente isobárico débil o bien ausencia de éste, pero sobre el Atlántico generalmente se sitúa un centro de bajas presiones que hace llegar hasta la región de estudio viento sinóptico desde el tercer cuadrante. Lo que ocurre es que el viento sinóptico soplando desde el sur o sudoeste, tiene la misma dirección que la brisa marina, sumándose a ésta.

Al final de la tarde, cuando el calentamiento de la tierra comienza a desaparecer y también lo debiera hacer la brisa de mar, el viento sigue soplando desde el sur, debido a que no es ya viento local sino sinóptico.

No es hasta bien entrada la noche e incluso de madrugada, cuando la tierra se ha enfriado lo suficiente, como para que la brisa de tierra se puede generar y vencer este viento sinóptico del sur, razón por la cual la brisa diurna permanece tantas horas y la nocturna comienza tan tarde.

- La brisa de tipo 1, como se ha mencionado, es la típica, se produce con condiciones de estabilidad débil, por tanto, en estos casos la capacidad de mezclado vertical será mayor. Esto se traduce en una mayor estratificación térmica y por tanto, en mayores contrastes entre las temperaturas diurnas y nocturnas.

En orden de estabilidad de menor a mayor, el siguiente tipo de brisa más estable sería el 3. Esta es una brisa que se encuentra más afectada por las condiciones sinópticas y es por ello que la estabilidad atmosférica es mayor, traduciéndose en menores contrastes entre las temperaturas diurnas y nocturnas, así como algo menos de capacidad de mezcla vertical que el caso de brisa de tipo 1.

La brisa que se encuentra más influenciada por las situaciones sinópticas, llegando incluso a condicionar la dirección de su brisa nocturna, es la de tipo 2. Este tipo de brisa es la que presenta la estabilidad atmosférica mayor, por consiguiente menor capacidad de mezclado vertical y menores contrastes de temperatura que los dos tipos de brisa anteriores.

- El parámetro de estabilidad y el análisis del contraste térmico se han mostrado herramientas útiles para estimar qué tipo de estabilidad atmosférica se tiene en cada tipo de brisa.
- Los giros de la dirección del viento, junto con los cambios en la humedad específica, han sido útiles para conocer las horas de transición entre la brisa de tierra y de mar, así como para conocer la entrada del frente de brisa marino.

#### **4.7. Compuestos atmosféricos de interés**

Existen numerosos compuestos atmosféricos que guardan relación con el ozono, y que pueden proporcionar información adicional sobre el mismo, por ello, se ha creído conveniente presentar la distribución temporal y/o espacial de aquellos compuestos, de los que se dispone información y que guardan relación con el ozono.

##### **4.7.1. Contenido total de ozono**

Se entiende por contenido total de ozono a la medida de todo el ozono integrado desde el suelo hasta la cima de la atmósfera. La unidad utilizada para la medida del ozono total es el Dobson (DU), así 1 DU es el equivalente a un espesor de  $10^{-5}$  m de una atmósfera constituida únicamente por ozono y reducida a condiciones normales de presión y temperatura.

Si se mide a nivel superficial, éste sería sólo un porcentaje pequeño del contenido total, ya que el ozono se encuentra mayoritariamente en la estratosfera (entre el 85% y el 90%) (Staehelin et al., 2001). Por ello, el ozono total es utilizado básicamente para medir la concentración en la denominada “capa de ozono” que se encuentra en la estratosfera.

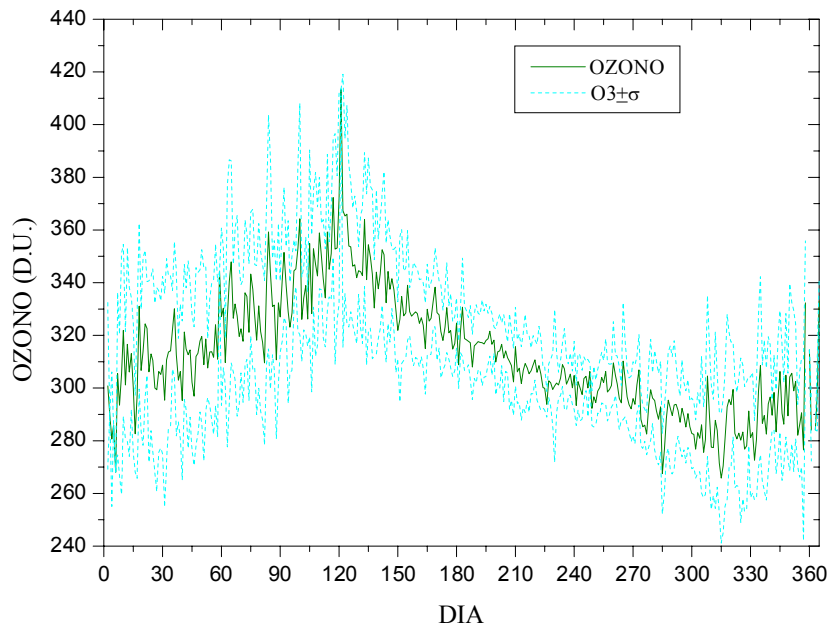
Pero esto no es del todo cierto, pues tienen interés, por ejemplo, en la corrección y validación de perfiles verticales de ozono realizados con radiosondeos, además las variaciones experimentadas diariamente en el contenido total de ozono, pueden dar una información muy valiosa sobre las variaciones de ozono que se experimentan en la troposfera (Labajo et al., 2004).

En la ESAt de El Arenosillo se realizan medidas del contenido total de ozono desde el año 1980, utilizándose para ello un espectrofotómetro Dobson (figura 4.40), catalogado con el número 120 en la Organización Mundial Meteorológica (WMO - World Meteorological Organization).



**Figura 4.40.** Espectrofotómetro Dobson en el interior de la ESAt de El Arenosillo.

En la figura 4.41 se ha representado la evolución promedio anual del contenido total de ozono medido con el Dobson en El Arenosillo desde 1980. En dicha figura se observa como el ozono presenta un comportamiento típico de latitudes medias, con una marcada oscilación periódica anual, caracterizada por máximos en primavera y mínimos en los meses de otoño e invierno.



**Figura 4.41.** Evolución anual promedio y desviación estándar del contenido total de ozono medido en El Arenosillo con el espectrofotómetro Dobson. Serie 1980-2003 (Vilaplana, 2004).

Los valores más altos de ozono fueron registrados durante los meses primaverales de los primeros años de la década de los 80, en los que se llegaron a alcanzar valores superiores a las 400 DU. Estos valores no se volvieron a detectar de nuevo hasta la primavera de 1998. Como ya se ha mencionado, los mínimos se miden en los meses de otoño e invierno, y en los últimos veinte años se ha obtenido una disminución progresiva del contenido total de ozono en estos meses, sin que se observe la recuperación que ha tenido los meses de primavera en los últimos años. Del análisis de tendencia que se ha realizado, se ha obtenido una disminución total del 7.34% (24 DU) para todo el período de observaciones, lo cual equivale a un promedio anual del 0.32% (Vilaplana, 2004).

#### **4.7.2. Material particulado atmosférico**

El material particulado se define como aquel componente de la atmósfera constituido de materia líquida o sólida, y composición química variada. En química atmosférica los términos de material particulado y aerosol se utilizan indistintamente, aunque el aerosol hace referencia a las partículas sólidas o líquidas que se encuentran en un medio de dispersión ya sea gas o aire (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

El material particulado atmosférico se puede clasificar en función del tipo de fuente, en naturales y antropogénicas, y en función de su formación en primarias o secundarias. Las primarias serían aquellas emitidas directamente a la atmósfera y las secundarias son originadas a partir de las emisiones de precursores gaseosos, mediante transformaciones químicas.

Las partículas naturales primarias tienen su origen en las regiones áridas, océanos y volcanes, mientras que las naturales secundarias se clasifican según su precursor gaseoso en sulfatos, nitratos y aerosoles orgánicos. Por otro lado, las partículas antropogénicas primarias son emitidas por el tráfico y por procesos industriales, aunque otras fuentes (construcción, minería y agricultura) pueden tener también cierta importancia. Las antropogénicas secundarias, al igual que las secundarias naturales, se denominan según su precursor gaseoso, en nitratos, sulfatos y aerosoles orgánicos secundarios.

El material particulado se puede también clasificar, según su tamaño, en partículas finas y gruesas. Se consideran partículas finas aquellas con un diámetro inferior a 2.5  $\mu\text{m}$ . Estas partículas son generalmente secundarias, originadas en procesos de nucleación y condensación de precursores gaseosos.

Las partículas gruesas (mayores que 2.5  $\mu\text{m}$ ) son mayoritariamente primarias y generadas a partir de procesos mecánicos y de evaporación. Dentro de este tipo, destacan como fuentes importantes los aportes minerales locales o aquellos que sufren transportes a larga distancia, el aerosol marino y las partículas primarias con origen industrial o del tráfico.

En los últimos años, se ha dedicado un gran esfuerzo por parte de diversas instituciones y universidades (INTA, Universidad de Huelva, Universidad de Valladolid, Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Consejo Superior de Investigaciones Científicas), en intentar conocer cuál es el origen y composición del material particulado atmosférico presente en la zona de Huelva (Vergaz, 2001; Querol et al., 2002; Sánchez de la Campa, 2004; Cachorro et al., 2005); siendo el tema del material particulado una de las líneas de investigación de mayor actualidad, junto con la contaminación fotoquímica, en el campo de la contaminación atmosférica.

De los estudios realizados, se conoce que el material particulado presente en la atmósfera de Huelva tiene principalmente tres fuentes. Una de ellas es el Océano Atlántico, ya que una de las direcciones predominantes del viento es del sudoeste, por lo que el arrastre del aerosol marino desde el océano hacia el interior de la provincia es algo común. Debido a la relativa cercanía con los desiertos del Sáhara y del Sahel, el aporte de partículas de origen africano es también frecuente en nuestra región. Por último, los polígonos industriales ubicados en Huelva y los diversos procesos industriales que en ellos se realizan, hacen que se emita a la atmósfera una gran cantidad de partículas, con diferente composición química y granulometría.

El conocimiento del material particulado puede ser enormemente útil a la hora de interpretar las concentraciones de ozono bajo determinadas situaciones meteorológicas. La relación entre el ozono y el material particulado dependerá del escenario meteorológico. Así, se pueden encontrar situaciones en las que hay una disminución simultánea de las concentraciones de ozono y de partículas, otras en las que ocurre el fenómeno contrario, un aumento de las concentraciones de ozono lleva aparejado un incremento de las partículas y por último, se pueden encontrar un incremento notable de las partículas asociado a un descenso importante de ozono (Rodríguez et al., 2002).

Las situaciones en las que las concentraciones de ozono y de partículas descienden simultáneamente, se debe a la entrada de frentes, masas de aire procedentes generalmente del Atlántico, que producen un efecto de limpieza en la atmósfera, situaciones que están muy bien documentadas en algunas zonas del Atlántico (Rodríguez y Guerra, 2001b).

En verano, bajo condiciones de gran insolación, se producen de forma simultánea incrementos importantes en las concentraciones de ozono y de material particulado. El origen de estos eventos está, tanto en los procesos meteorológicos, como fotoquímicos y bajo estas condiciones, se desarrollan circulaciones de brisa, que transportan las masas de aire desde la costa hacia el interior.

Si en la costa se tienen focos de emisión de contaminantes primarios, como pudieran ser ciudades o áreas industriales, como ocurre en la zona del Levante español y en el Golfo de Cádiz, estas emisiones son transportadas hacia las zonas rurales; en este transporte se producen una serie de reacciones fotoquímicas entre los  $\text{NO}_x$ , los COV y el  $\text{SO}_2$ , formándose componentes ácidos, partículas secundarias (sulfatos, nitratos, y partículas orgánicas),  $\text{O}_3$  y otros oxidantes.

La tercera situación que se puede encontrar, es el aumento de la concentración de partículas y el descenso acusado de los niveles de ozono y este tipo de situaciones se producen bajo la entrada de masas de aire saharianas, las cuales ocasionan la intrusión de una gran cantidad de partículas que conlleva la destrucción del ozono.

En la zona de estudio la CMA de la Junta de Andalucía dispone de una serie de estaciones de medida de PM10 (partículas con diámetro inferior a  $10 \mu\text{m}$ ). Con idea de mostrar los niveles de PM10 existentes en la provincia, se han representado en la figura 4.43, las concentraciones medias mensuales de PM10 registradas durante el período 2000-2003, en cuatro estaciones de medición: La Orden (ciudad de Huelva), Palos, Punta Umbría y San Juan (véase el mapa de la figura 4.42).

La estación de medición de La Orden está en la propia ciudad de Huelva, hacia el noroeste de la misma. Es típicamente urbana, enclavada en una de las partes más altas de la ciudad. La de Palos está ubicada en la localidad del mismo nombre, a unos 6.5 km de la costa y cercana al polígono industrial de Palos, en el margen derecho del río Tinto (en dirección desde su desembocadura hacia el interior).

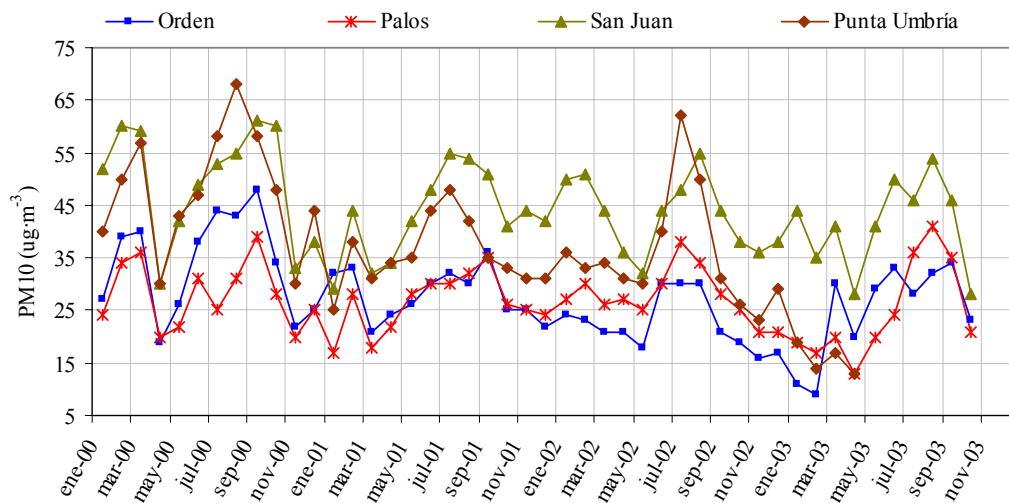


**Figura 4.42.** Ubicación de las estaciones de medición de PM10 de La Orden (ciudad de Huelva), Palos de la Frontera, Punta Umbría, San Juan del Puerto y Niebla, pertenecientes a la Red de Calidad de Aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

La de Punta Umbría está localizada al sudoeste de la ciudad de Huelva, a unos 15 km. Por último, la de San Juan está en el margen izquierdo del río Tinto, a 15 km de la ciudad de Huelva en dirección nordeste. Se tienen, por tanto, estaciones urbanas, suburbanas e industriales, ubicadas al nordeste y sudoeste de la ciudad y de las zonas industriales.

Del análisis realizado de PM10 en la región, se puede deducir que éstas presentan un claro comportamiento estacional, con concentraciones máximas en los meses estivales y máximos relativos en los meses de primavera, encontrándose por el contrario mínimos en invierno y otoño (figura 4.43).

Los máximos primaverales y estivales tienen su origen en las masas saharianas, que cargadas con material particulado llegan en esta época con mayor frecuencia a esta región (Sánchez de la Campa, 2004).



**Figura 4.43.** Concentraciones medias mensuales de PM10 en las estaciones de La Orden, Palos, Punta Umbría y San Juan.

Dentro del período analizado se destacan los máximos de agosto y septiembre de 2000 y 2002, superando en algunas estaciones los  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en menor medida los máximos registrados en verano de 2001 y 2003.

La estación de San Juan es la que muestra las medias mensuales más altas, con una media anual (para el período 2000 a 2003) de  $44 \pm 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este hecho se debe principalmente a la influencia de los polígonos industriales de Palos y Tartessos, y a las emisiones de la ciudad, ya que siempre que el viento sople desde el sur y sudoeste (lo cual es frecuente como ya se ha mostrado), las emisiones generadas por los mencionados polígonos y por la ciudad impactan directamente sobre esta localidad, además sin tiempo a que se produzca dispersión, debido a la cercanía de la misma.

La estación de Punta Umbría es la segunda, después de San Juan, que registra las concentraciones más altas, con una media anual de  $37 \pm 13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este hecho podría parecer contradictorio, puesto que si se considera que los principales focos de emisión de contaminantes de la zona son los polígonos industriales y la ciudad de Huelva, la localidad de Punta Umbría no debería presentar valores tan altos de PM10, ya que se encuentra en la dirección opuesta de las direcciones más frecuentes del viento. Pero la explicación de estos valores altos se encuentra en la intensa actividad turística que se desarrolla en los meses de verano en esta ciudad. Su población aumenta considerablemente en estos meses y con ella el número de vehículos y las emisiones de éstos, siendo estas fuentes móviles las causantes de estos niveles de PM10.

La Orden presenta una media anual de  $28 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , quizás cabría esperar valores más altos, debido a que es una estación puramente urbana, pero su localización al noroeste de la ciudad es quizás la causa de estos valores, ya que muy posiblemente son las zonas más cercanas al río Tinto las que se ven más afectadas por las emisiones de los polígonos industriales.

La localidad de Palos de la Frontera, se encuentra a escasos kilómetros del polígono industrial del mismo nombre, por lo que cabría esperar que éste sería el lugar con las concentraciones de PM10 más altas, pero ocurre todo lo contrario, que es la estación con los valores más bajos, junto con los de La Orden, presentando una media anual de  $27 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La explicación de estos niveles está, muy probablemente en la ubicación de la estación de medición, ésta se encuentra en una zona baja cercana al río Tinto y protegida o apantallada por el desnivel del terreno, del impacto de los penachos contaminantes de la industria, que pasan a mayor altura, no registrándose por tanto, a nivel superficial los niveles más elevados que muy probablemente se miden en la ciudad de Palos.

#### **4.7.3. Precursores de ozono**

Este último apartado se va a dedicar a los componentes más influyentes en las concentraciones de ozono, como son sus precursores, considerándose como tales aquellos compuestos emitidos directamente a la atmósfera, y que en presencia de la radiación solar, contribuyen a la formación de ozono. Dentro de éstos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ).

Este apartado se ha dividido en dos partes, en base a la información que se ha podido recopilar y analizar. En la primera se muestran los niveles de emisión, en forma de toneladas por año, de algunos compuestos que intervienen directa o indirectamente en los mecanismos de formación y destrucción de ozono, intentando mostrar de esta forma que niveles de emisión se tienen en el área de estudio.

En la segunda parte se muestran y analizan las concentraciones de  $\text{NO}_x$  que se han medido en diferentes puntos de la provincia. Sería de gran interés conocer los COV, pero en la actualidad no se disponen en la provincia de Huelva de medidas de este tipo de compuestos.

#### 4.7.3.1. Inventarios de emisión

En la Comunidad Autónoma Andaluza, la Consejería de Medio Ambiente (CMA) de la Junta de Andalucía ha realizado en los últimos años dos inventarios de emisiones. El primero de ellos se realizó en el año 1998 (CMA, 1998) con los datos de las emisiones de 1995 y 1996, y el segundo en el año 2003 (CMA, 2003) con los datos de las emisiones del año 2000, en el que se han incluido todos los gases de efecto invernadero contemplados en el protocolo de Kioto y también los COV y los metales pesados.

Las sustancias emitidas (en toneladas por año) a la atmósfera de la provincia de Huelva de los principales contaminantes que se recogen en estos informes, se muestran en la tabla 4.20. En dicha tabla se puede observar que en líneas generales las emisiones han ido disminuyendo, excepto en el caso del  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , que han aumentado en un factor de 1.2 y 4.8 respectivamente.

La reducción más drástica se ha producido en el material particulado (PM) los cuales se han disminuido a la mitad; en el caso de mayor aumento también se ha producido en el de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM), que como se observa en la tabla ha aumentado en un factor de 6.7, debido a que en el inventario de emisiones de 2003 se han considerado muchos más compuestos y fuentes de emisión que en el inventario de 1998.

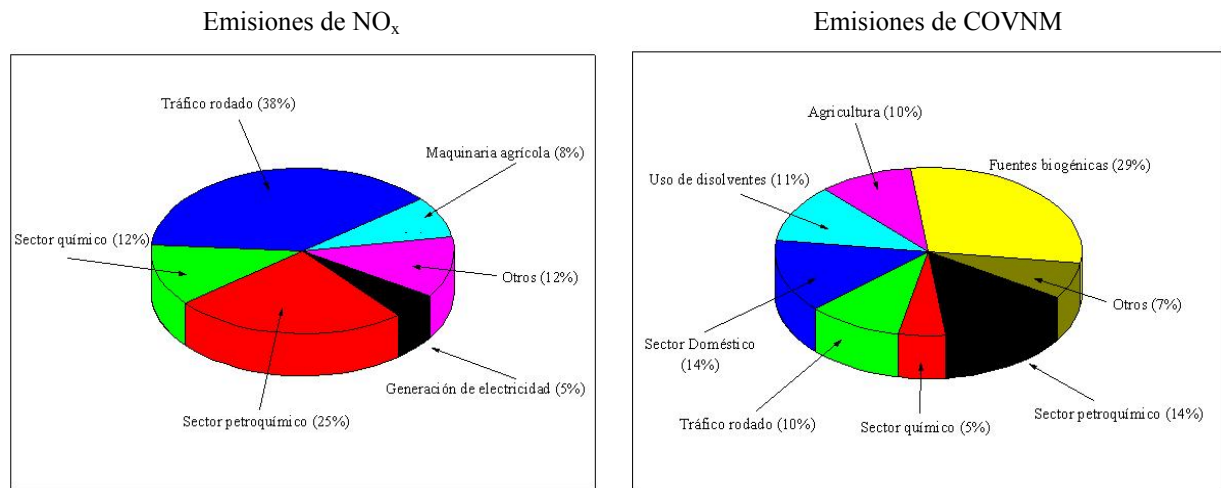
Año/Sustancia	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_x$	PM	$\text{CO}_2$	CO	COVNM	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O}$	Benceno
1998	23719	16910	31720	4715	54203	5915	1346	187	-
2003	21701	13853	15472	5811	35615	40153	23431	909	215

**Tabla 4.20.** Emisiones en toneladas/año (t/a) a la atmósfera de Huelva de distintas sustancias contaminantes recogidas en los inventarios de emisiones de 1998 y 2003.

Las emisiones que tienen una mayor influencia sobre las concentraciones de ozono son las de  $\text{NO}_x$  y las de COVNM. A la atmósfera de Huelva se emiten entre 13 mil y 16 mil t/a de óxidos de nitrógeno, y de COVNM del orden de 40 mil t/a. Estas emisiones unidas a los niveles de radiación solar que se tienen, las temperaturas elevadas en verano, y las condiciones meteorológicas de la zona, hacen de la provincia de Huelva una zona muy propicia para la formación de contaminantes fotoquímicos, como es el ozono.

Con el fin de conocer un poco más en detalle cuales son los sectores que emiten  $\text{NO}_x$  y COVNM a la atmósfera, en la figura 4.44 se representa la contribución porcentual de distintos sectores, a estos dos grupos de contaminantes.

El tráfico (con un 38%) y los sectores petroquímicos (con un 25%) y químicos (con un 12%) son las principales fuentes de emisión de  $\text{NO}_x$ , es decir, la industria y la ciudad son los responsables del 75% de las emisiones. La mayor fuente de COVNM es de origen natural (con un 29%), seguido de las emisiones de los sectores petroquímicos (con un 14%) y doméstico (también con un 14%).



**Figura 4.44.** Emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) en el año 2000 en Huelva (CMA, 2003).

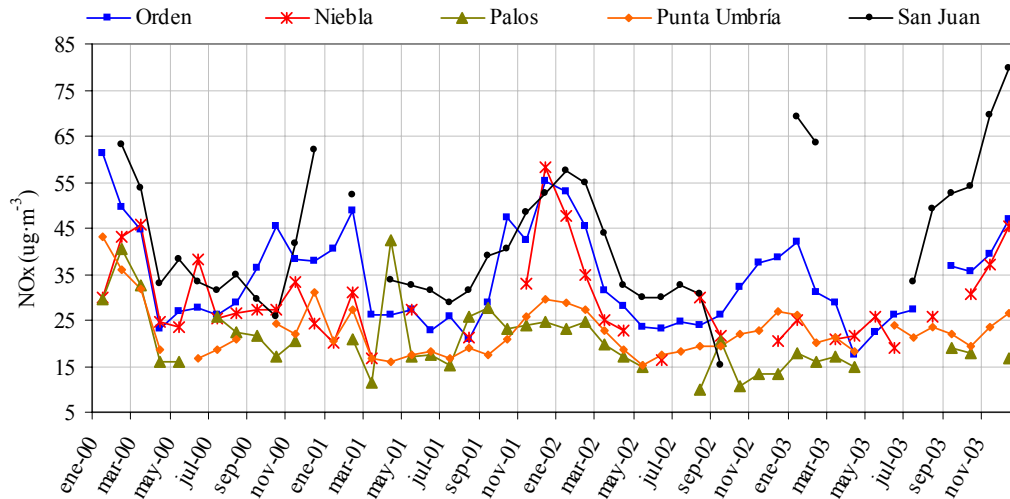
#### 4.7.3.2. Óxidos de nitrógeno

Anteriormente se ha expuesto que el ozono superficial se origina a partir de una serie de mecanismos fotoquímicos, en los que intervienen los COV y los NO<sub>x</sub>, como sustancias precursoras. En este apartado se analizan los niveles de NO<sub>x</sub> que se tienen en la zona de estudio.

La situación ideal hubiera sido tener medidas simultáneas de óxidos de nitrógeno y ozono en las estaciones de medida (Arenosillo, Cartaya, Huelva y Valverde), pero esto no ha sido posible, excepto en el caso de Huelva capital, que aunque no en la misma ubicación sí que se tienen valores de estas dos sustancias.

Con el fin de conocer los niveles de NO<sub>x</sub> en la provincia de Huelva se han utilizado los datos proporcionados por la Red de Calidad del Aire de la CMA de la JA en Huelva, en concreto, se han utilizado las series de medidas de NO<sub>x</sub> de las estaciones de medida de La Orden (ciudad de Huelva), Niebla, Palos, Punta Umbría y San Juan (véase el mapa de la figura 4.42). A excepción de la de Niebla, el resto de estaciones ya se ha descrito su ubicación en el apartado sobre material particulado. La localidad de Niebla se encuentra a 28 km de la costa al nordeste de la ciudad de Huelva y en el margen izquierdo del río Tinto (véase el mapa de la figura 4.42).

Se han calculado los valores medios mensuales de las concentraciones de NO<sub>x</sub> en las cinco estaciones mencionadas, para el período de 2000-2003 (figura 4.45). Se ha encontrado que las concentraciones de NO<sub>x</sub> muestran un claro comportamiento estacional con valores más altos en los meses de invierno y más bajos en verano, hecho que pudiera ser explicado debido a que en invierno los niveles de radiación solar y las temperaturas son menores, los procesos de mezclado tienen menor intensidad, las inversiones térmicas nocturnas son mayores, y todo ello lleva a que se forme menos ozono y por tanto, se consuma menos NO<sub>x</sub>. Por el contrario, en verano, las temperaturas son más altas, la radiación solar también, hay mayor intensidad en los procesos de mezclado, existen y con mayor frecuencia los procesos recirculatorios, etc., teniéndose condiciones más propicias para la formación de ozono, con el consiguiente consumo de NO<sub>x</sub> (Adame et al., 2003c).



**Figura 4.45.** Valores medios mensuales de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en La Orden, Niebla, Palos, Punta Umbría y San Juan.

Los emplazamientos de La Orden y de San Juan son los dos puntos de medida donde se registran las mayores concentraciones de NO<sub>x</sub>. En los meses de invierno se tienen concentraciones medias de  $45 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $62 \pm 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en La Orden y San Juan respectivamente (tabla 4.21). En el caso de la ciudad de Huelva su origen pudiera estar en las emisiones del tráfico y de los polígonos industriales cercanos, que bajo determinadas condiciones meteorológicas llegan a la ciudad. En la localidad de San Juan se registran estas elevadas concentraciones de NO<sub>x</sub> por la influencia directa de las emisiones industriales, puesto que está en la dirección del flujo (de sudoeste a nordeste) tanto de las brisas marinas como de las masas de aire procedentes del Atlántico, por tanto, las nubes con NO<sub>x</sub> procedentes de la zona industrial son transportadas con frecuencia hacia esta zona.

	La Orden	Niebla	Palos	Punta Umbría	San Juan
Invierno	$45 \pm 8$	$34 \pm 12$	$22 \pm 8$	$28 \pm 6$	$62 \pm 9$
Primavera	$27 \pm 6$	$25 \pm 7$	$20 \pm 9$	$19 \pm 5$	$37 \pm 8$
Verano	$25 \pm 2$	$25 \pm 6$	$19 \pm 6$	$19 \pm 2$	$33 \pm 5$
Otoño	$37 \pm 6$	$30 \pm 5$	$19 \pm 5$	$22 \pm 2$	$42 \pm 15$
Anual	$34 \pm 10$	$29 \pm 9$	$20 \pm 7$	$22 \pm 6$	$43 \pm 15$

**Tabla 4.21.** Valores medios estacionales y desviaciones de las concentraciones de NO<sub>x</sub> en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Casi en la misma línea de flujo de San Juan pero a unos 13 km hacia el interior se encuentra la localidad de Niebla, en este punto de medida se miden concentraciones de NO<sub>x</sub> más bajas, del orden de  $29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  menores que en San Juan, en valor medio en invierno (tabla 4.21). A medida que aumenta la distancia de las zonas de emisión, las concentraciones de NO<sub>x</sub> descienden, debido a su eliminación por deposición o consumo en la formación de ozono.

Las estaciones de medida de Palos y Punta Umbría son los dos emplazamientos con las concentraciones de NO<sub>x</sub> más bajas. En Palos el valor medio en invierno sólo alcanza los  $22 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en Punta Umbría los  $28 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El caso de Punta Umbría parece lógico, pues está situado al sudoeste de la ciudad de Huelva y de los polígonos industriales y en la dirección contraria de los flujos predominantes del sudoeste y nordeste, estando poco afectada esta zona por las emisiones de NO<sub>x</sub>.

Como ya se ha mencionado, la localidad de Palos está muy cerca de uno de los tres polígonos industriales de Huelva, y las “bajas” concentraciones de  $\text{NO}_x$  registradas, en comparación con el resto de estaciones de muestreo, parece algo paradójico, pues al estar tan cerca de la industria debería registrar las concentraciones más altas.

Dada la relación tan directa que guardan las concentraciones de  $\text{NO}_x$  con las de ozono, se ha creído interesante, no sólo conocer los valores medios mensuales de la zona, sino también mostrar que evolución diaria presentan las concentraciones de  $\text{NO}$  y de  $\text{NO}_2$ . Para ello, se han seleccionado los meses de enero y julio como representativos del período invernal y estival, y se han calculado las variaciones medias diarias de estos dos meses con los datos del período que abarca desde 2000 a 2003, para las ya citadas estaciones de medida (figura 4.46).

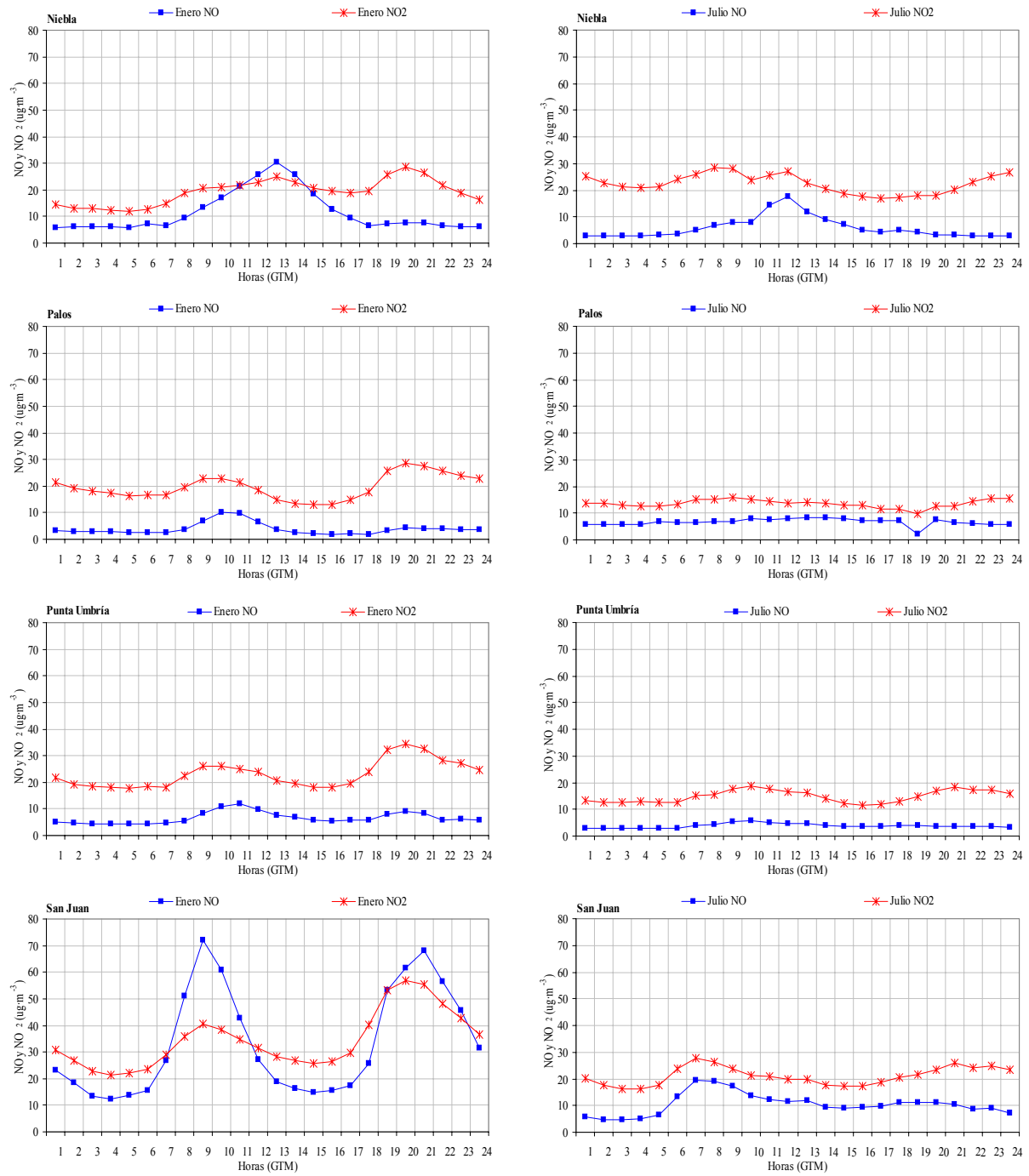
El ciclo diario de  $\text{NO}_x$  difiere claramente de unas localidades a otras y entre los meses de enero y julio. Las mayores concentraciones se tienen en enero y las mayores diferencias entre los meses de enero y julio se registran en La Orden y San Juan.

Las variaciones diarias de La Orden y San Juan son típicas de un entorno urbano y suburbano, con valores altos de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a primeras horas de la mañana (entre las 8 y las 9 horas) y últimas horas de la tarde (sobre las 20 – 21 horas). Las causas pudieran estar en las mayores emisiones que se registran a esta hora por parte del tráfico, y también se puede atribuir a causas meteorológicas, ya que la actividad convectiva y de mezclado disminuye, y es cuando la atmósfera comienza a estabilizarse, acumulándose con mayor facilidad contaminantes como los  $\text{NO}_x$ .

Los máximos matinales pudieran estar originados por la existencia de la inversión térmica, que perdura de la noche anterior y que comienza a romperse, pero la capacidad de mezclado es pequeña y todo el  $\text{NO}_x$  emitido se mantiene con facilidad confinado en las capas más superficiales.

Los máximos de Palos y Punta Umbría del mes de enero igualmente se producen a primeras horas de la mañana y últimas horas de la tarde, pero son mucho menores que las de San Juan y La Orden. Las concentraciones en el mes de julio, en Palos y Punta Umbría tienen un comportamiento prácticamente plano y con concentraciones muy bajas.

En Niebla el máximo de enero tiene lugar a últimas horas de la tarde, a la misma hora que en el resto de estaciones de medida, pero el matinal se produce sobre el mediodía, pudiendo tener su origen en los  $\text{NO}_x$  que se han transportado desde otras zonas. Sin embargo, en julio tiene lugar el máximo al mediodía, pero el de últimas horas de la tarde es inapreciable.



**Figura 4.46.** Evolución media diaria de NO y NO<sub>2</sub> para los meses de enero y junio de La Orden, Niebla, Palos, Punta Umbria y San Juan.

*Capítulo V*

---

## **Caracterización del ozono superficial**

## 5.1. Introducción

Para poder interpretar el comportamiento del ozono superficial es necesario conocer qué niveles y variabilidad presentan las concentraciones de ozono; así como relacionar estas características entre los diferentes emplazamientos de medida. Igualmente, es de gran interés conocer cómo le afecta al ozono otros parámetros atmosféricos. Todo este estudio es el que se presenta en este capítulo.

Una primera aproximación de los rangos y niveles de estas concentraciones, se puede realizar a través de los diagramas de caja, las cuales permiten mostrar de forma general las principales características estadísticas del ozono.

El siguiente paso consiste en conocer, también de forma general, qué relación existe entre las concentraciones de ozono medidas en los diferentes emplazamientos. La determinación de esta relación se ha realizado a través del cálculo de coeficientes de correlación lineal y de las diferencias porcentuales existentes entre las concentraciones de ozono medidas en los distintos emplazamientos.

Una vez presentadas las concentraciones de ozono, y teniéndose estos conocimientos previos sobre ellas, en los dos siguientes apartados se muestran y analizan los dos ciclos que presenta este gas en la baja atmósfera: el ciclo estacional y el diario.

Los mecanismos físico-químicos que se producen en la troposfera regulan la formación y la destrucción del ozono. Los mayores exponentes de estos dos procesos se alcanzan cuando se tienen concentraciones máximas o mínimas. En dos apartados se exponen y analizan con detalle, no sólo estos máximos y mínimos sino también sus horas de ocurrencia.

El siguiente apartado del presente capítulo se dedica a conocer la correlación existente entre las concentraciones de ozono y el contenido total de ozono, los óxidos de nitrógeno, el material particulado, así como tres variables meteorológicas: la velocidad del viento, la temperatura y la humedad relativa.

Los problemas ambientales que ha generado este contaminante secundario ha llevado a las autoridades que tienen las competencias en política medioambiental a legislar y establecer unos umbrales, tanto para la protección de la salud, como para la protección de la vegetación. Por ello, en este capítulo se dedica un apartado a esta temática, donde se expone el número de superaciones de los umbrales citados. Pero no sólo es importante conocer de forma numérica el número de superaciones, sino también si éstas se producen de forma consecutiva o espaciadas en el tiempo, puesto que los impactos ambientales serán distintos, razón por la que seguidamente se realiza un análisis de la persistencia de superación de los umbrales.

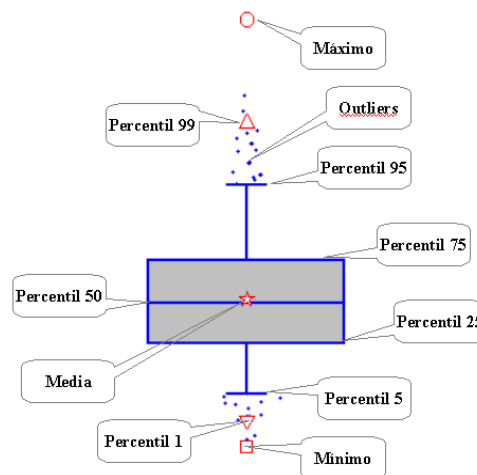
El desarrollo de este capítulo permitirá conocer las características más relevantes que muestra el ozono y disponer de la base de conocimientos necesaria para poder interpretar su comportamiento, que será el objeto del siguiente capítulo.

## 5.2. Concentraciones de ozono superficial. Diagrama de cajas

Con el propósito de tener una visión general de las concentraciones de ozono registradas en las cuatro estaciones de medida, se han utilizado los diagramas de cajas, también conocidos como “box and whisker”. Estos diagramas son ampliamente usados para caracterizar el comportamiento de distintos contaminantes atmosféricos, entre ellos el ozono (Logan, 1989; Butkovic et al., 1990; Glavas, 1999; Pochanart et al., 2001; Naja et al., 2003)..

Los diagramas de caja se han construido con los valores horarios de las concentraciones de ozono y se ha dividido en las cuatro estaciones del año, con el objeto de obtener una información más detallada de cada emplazamiento.

La caja consta de un rectángulo, una barra horizontal intermedia, dos verticales en los extremos, así como una serie de puntos y símbolos (figura 5.1). Los límites superior e inferior de la caja corresponden a los valores de los percentiles 75 y 25 respectivamente, la barra horizontal intermedia al percentil 50 o mediana, la estrella que se encuentra en el interior del rectángulo indica la media aritmética de la serie. Los extremos de las barras verticales superior e inferior indican los valores del percentil 95 y 5 respectivamente. En la parte superior, el triángulo indica el valor del percentil 99 y el círculo el valor del máximo de la serie, los puntos fuera de rango o “outliers” son valores que están fuera del rango delimitado por la barra vertical superior de la caja. En la parte inferior, el triángulo indica el percentil 1 y el cuadrado el valor mínimo de la serie. Los puntos o “outliers” son valores que se salen del rango delimitado por la barra vertical inferior o percentil 5.

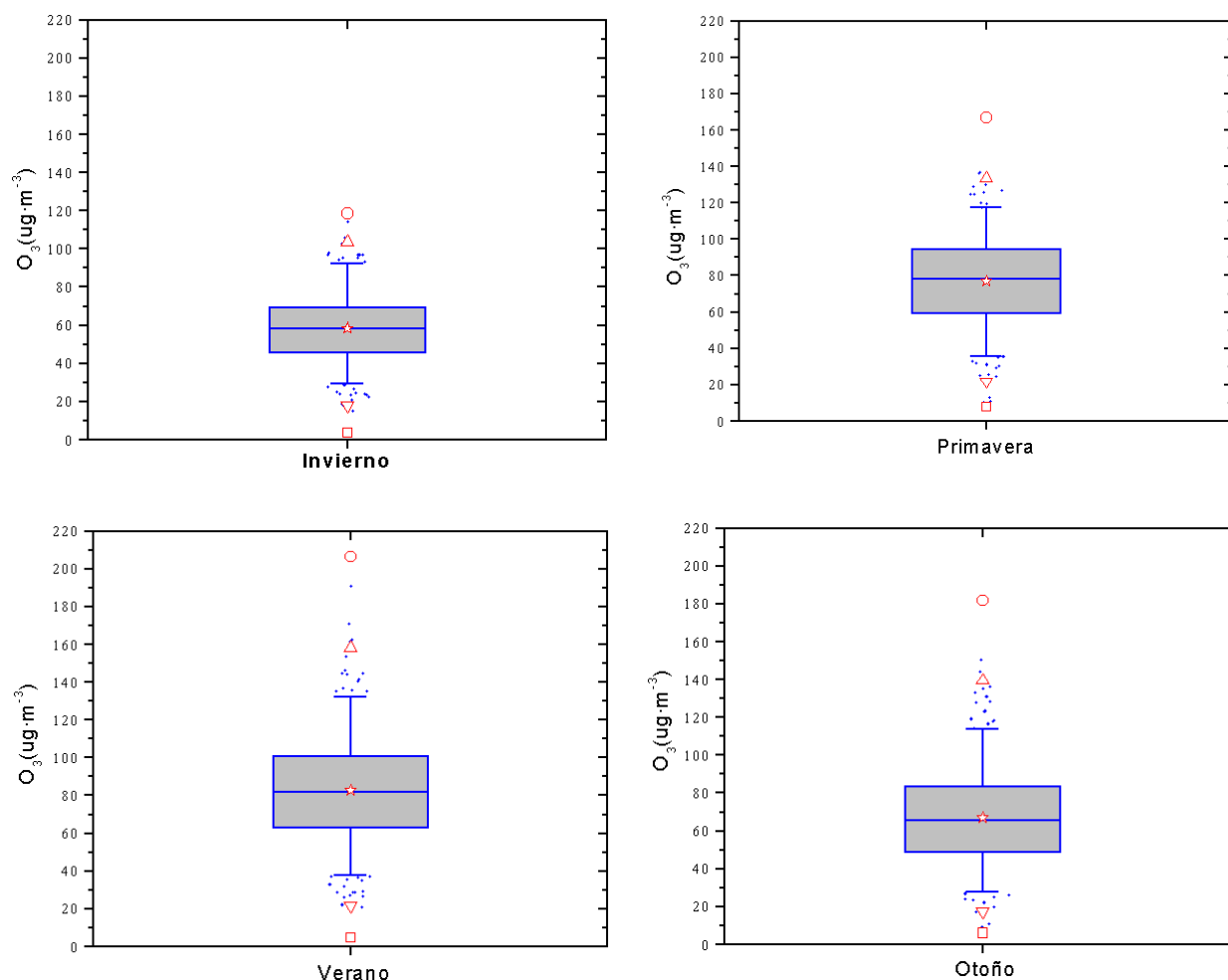


**Figura 5.1.** Simbología utilizada en los diagramas de cajas.

En El Arenosillo (figura 5.2) se encuentran “outliers” tanto superiores como inferiores en cualquier época del año, pero preferentemente en primavera y verano, esto indica que se dan situaciones meteorológicas que conducen a elevadas concentraciones de ozono. El máximo horario en primavera es de  $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en verano se superan los  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , sin embargo el percentil 95 en verano está en  $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , lo cual indica que sólo un 5% de las concentraciones alcanzan valores tan elevados.

El valor medio es de  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en invierno y otoño respectivamente, y de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera y verano. Las cajas son simétricas respecto a la mediana y de mayor rango en verano que en primavera, indicando una mayor variabilidad de concentraciones, debido a la mayor intensidad de procesos fotoquímicos.

La caja más estrecha se obtiene para el invierno, por lo que el rango de concentraciones es menor. El percentil 5 presenta valores del orden de entre  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en todas las cajas, lo cual indica que sólo en un 5% de los casos se baja de este nivel.

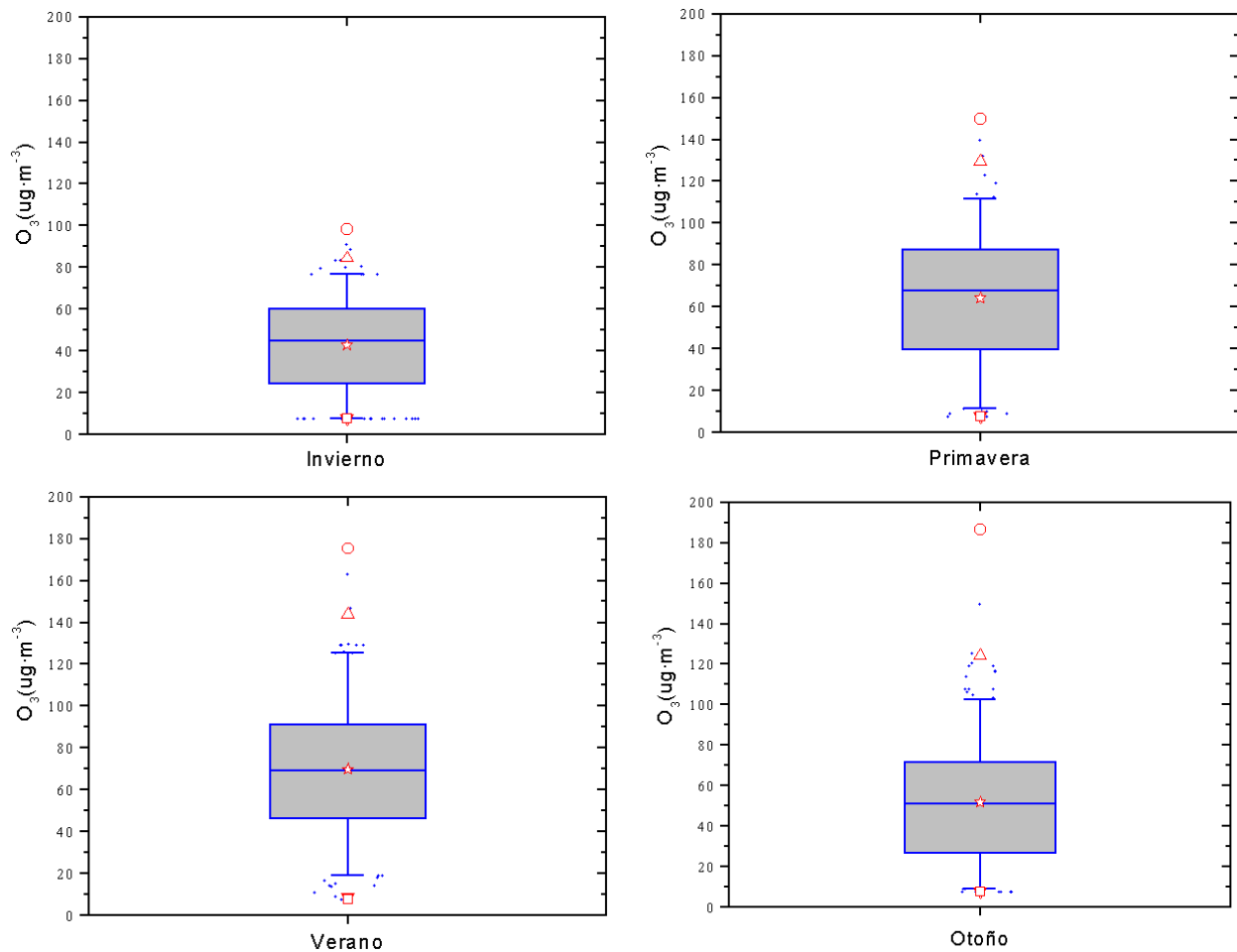


**Figura 5.2.** Diagrama de cajas para El Arenosillo.

En los diagramas de cajas de Cartaya (figura 5.3) aparece menor número de “outliers” que en El Arenosillo, por lo que no se tienen muchas situaciones en las que la concentración de ozono esté fuera del rango establecido por los intervalos de la caja. Los máximos tienen valores de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano y de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera. Resulta curioso el máximo superior a los  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  que se obtuvo en el otoño, el cual pertenece al 7 de septiembre de 2000. Las cajas son más anchas que en El Arenosillo, por lo que existe mayor rango de concentraciones y no son tan simétricas. Los valores medios se encuentran entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en otoño e invierno y de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera y verano. Menos en los meses de verano, el mínimo y el percentil 5 coinciden y están muy cercanos a cero, lo que muestra que los procesos de eliminación deben ser muy efectivos en este emplazamiento.

En Huelva el mayor número de “outliers” se encuentra en invierno y otoño (figura 5.4), sobre todo los superiores, aunque los máximos en estos meses sean de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en invierno y de  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en otoño. Del orden de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  son los máximos registrados en primavera y en verano.

Las cajas son simétricas y los rangos son muy similares, aunque ligeramente más amplios en primavera y verano. El valor medio oscila entre los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en otoño e invierno y de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera y verano. Los mínimos coinciden con el percentil 5 en otoño e invierno y son del orden de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , siendo algo superiores en primavera y verano.



**Figura 5.3.** Diagrama de cajas para Cartaya.

Los diagramas de caja para Valverde (figura 5.5) muestran que el mayor número de “outliers” se encuentran en invierno y otoño, por lo que en estos meses se deben producir situaciones que originan concentraciones que se salen fuera del rango establecido por los intervalos de la caja. Los máximos son de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera y de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano. Las cajas son simétricas, menos en otoño que presentan cierta asimetría, siendo la caja más ancha por encima del percentil 50. En invierno y otoño las cajas son muy estrechas, con una anchura que no supera los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , lo cual indica que las concentraciones de ozono en este lugar y en estos meses son poco variables, hecho que se muestra más marcado en invierno. Por el contrario, en primavera y verano el mayor rango indica mayor variabilidad y por tanto, mayor intensidad de procesos fotoquímicos y de transporte. Los valores medios son elevados, con concentraciones de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en invierno y otoño, y de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en primavera y verano respectivamente.

El percentil 5 tiene el mayor valor de los cuatro lugares estudiados, entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , lo cual indica que los procesos de eliminación no hacen descender las concentraciones de ozono como en otros emplazamientos y que se tiene una concentración de ozono donde el 95% de las medidas se sitúan por encima de estos valores.

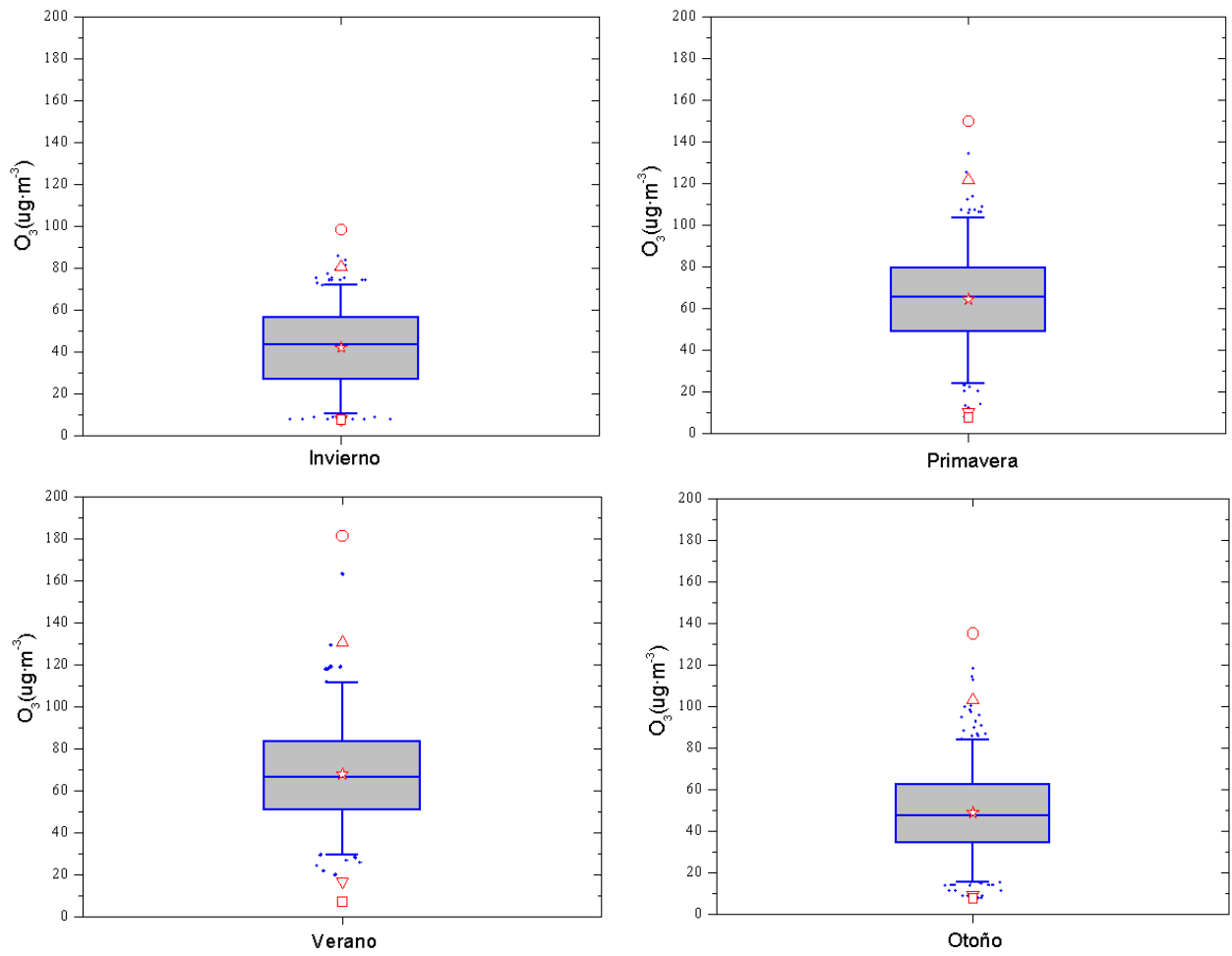


Figura 5.4. Diagrama de cajas para Huelva.

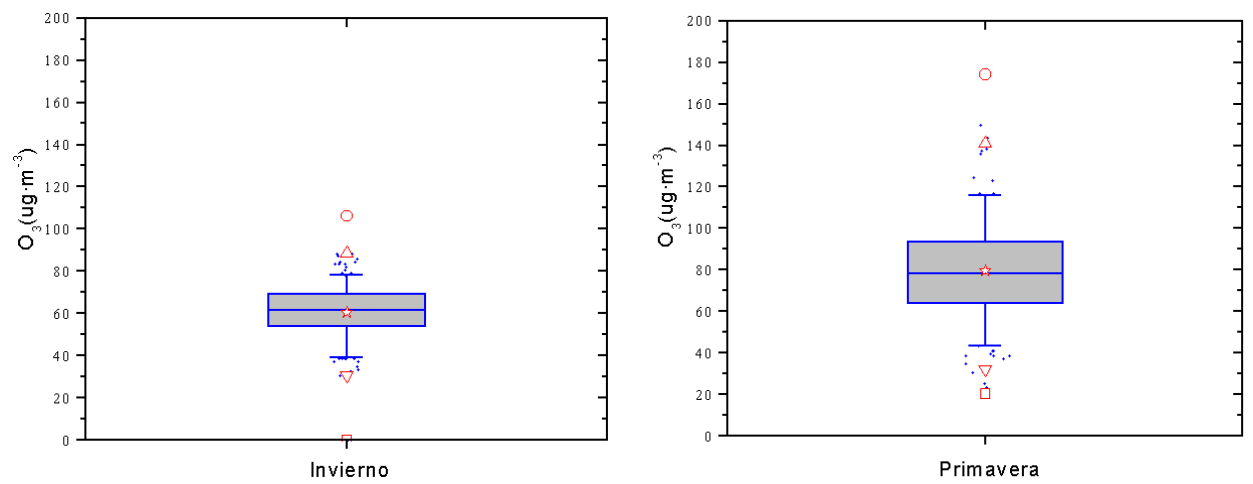


Figura 5.5. Diagrama de cajas para Valverde.

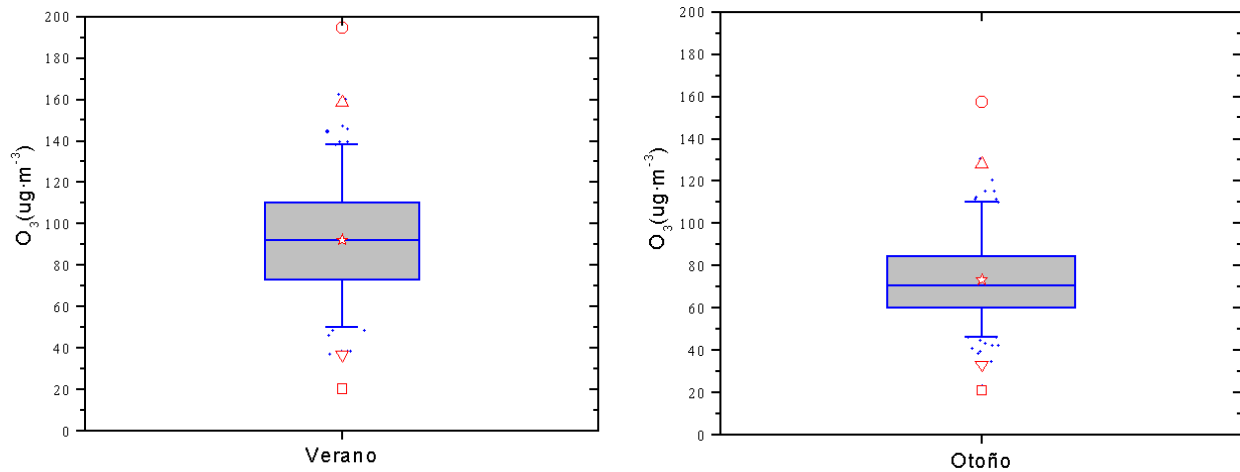


Figura 5.5 (continuación). Diagrama de cajas para Valverde.

### 5.3. Relación de las concentraciones de ozono entre las diferentes estaciones de medida

Con el fin de conocer la variación de las concentraciones de ozono medidas en las diferentes estaciones del año, se ha realizado un análisis de regresión lineal entre las series de concentraciones horarias de ozono medidas en los cuatro emplazamientos. Los resultados obtenidos, es decir, los coeficientes de correlación lineal, se presentan en la tabla 5.1.

En invierno las correlaciones son las más bajas que se han encontrado, con valores del coeficiente de correlación lineal comprendido entre 0.23 y 0.72, puesto que la circulación atmosférica en estos meses se encuentra más desacoplada entre unos lugares y otros. Esto ocurre preferentemente entre la zona de la costa y el interior, y por esta razón los coeficientes de correlación más bajos se obtienen para las series de Valverde con los otros tres emplazamientos costeros. La mayor correlación para los meses de invierno se obtiene con las series de Cartaya y Huelva, con un valor de 0.72.

En primavera los coeficientes de correlación obtenidos son más altos que en invierno. Los coeficientes más altos de estos meses primaverales se obtienen para las series de los tres emplazamientos costeros, siguiendo la misma tendencia que se presentaba en invierno, con valores de 0.78 entre Cartaya y Huelva y de 0.75 entre El Arenosillo y Huelva.

	<i>Arenosillo</i>	<i>Cartaya</i>	<i>Huelva</i>	<i>Valverde</i>
<i>Arenosillo</i>	1			
<i>Cartaya</i>	0.59	1		
<i>Huelva</i>	0.49	0.72	1	
<i>Valverde</i>	0.39	0.23	0.31	1

Invierno

	<i>Arenosillo</i>	<i>Cartaya</i>	<i>Huelva</i>	<i>Valverde</i>
<i>Arenosillo</i>	1			
<i>Cartaya</i>	0.71	1		
<i>Huelva</i>	0.75	0.78	1	
<i>Valverde</i>	0.64	0.49	0.62	1

Primavera

**Tabla 5.1.** Coeficientes de correlación lineal de las concentraciones horarias de ozono medidas en los cuatro emplazamientos y en las cuatro estaciones del año.

	<i>Arenosillo</i>	<i>Cartaya</i>	<i>Huelva</i>	<i>Valverde</i>
<i>Arenosillo</i>	1			
<i>Cartaya</i>	0.67	1		
<i>Huelva</i>	0.69	0.79	1	
<i>Valverde</i>	0.75	0.57	0.67	1

Verano

	<i>Arenosillo</i>	<i>Cartaya</i>	<i>Huelva</i>	<i>Valverde</i>
<i>Arenosillo</i>	1			
<i>Cartaya</i>	0.75	1		
<i>Huelva</i>	0.64	0.73	1	
<i>Valverde</i>	0.72	0.55	0.62	1

Otoño

**Tabla 5.1 (continuación).** Coeficientes de correlación lineal de las concentraciones horarias de ozono medidas en los cuatro emplazamientos y en las cuatro estaciones del año.

De igual manera el grado de correlación entre la costa y Valverde es mayor que en invierno. La explicación de esta mayor correlación entre los emplazamientos costeros pudiera estar en el desarrollo de los fenómenos de brisa en esta época. Este fenómeno comienza a tener cierta importancia, pero su intensidad no es elevada, por lo que la penetración tierra adentro y las corrientes de retorno en altura deberán ser de poca intensidad. Debido a ello, el ozono que se genera en la zona de la costa permanece cercano a la costa y cuando se adentra hacia el interior lo hace de forma débil.

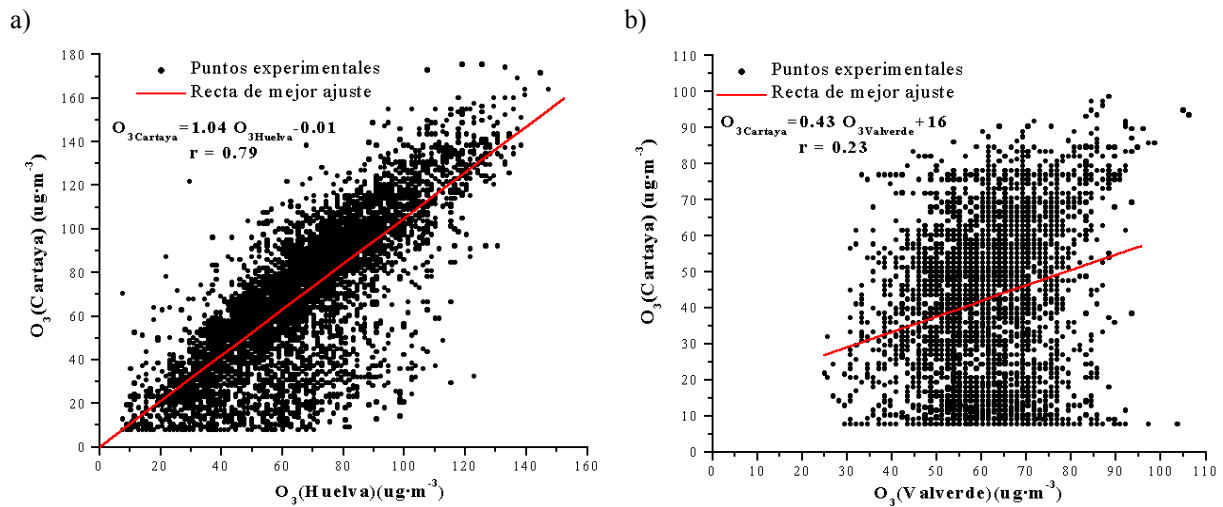
En verano la circulación atmosférica en la provincia parece ser más uniforme, tanto en la zona de la costa como en el interior, por lo que el ozono generado en la zona de la costa puede llegar con mayor facilidad hacia puntos interiores, debido a la mayor intensidad y frecuencia de las circulaciones locales, manifestándose este hecho en unos coeficientes de correlación mayor entre las concentraciones medidas en lugares costeros, como las que hay entre la zona costera y el punto interior de Valverde. Así, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.75 entre El Arenosillo y Valverde. El máximo coeficiente obtenido en el verano con un valor de 0.79 vuelve a ser entre las series de Cartaya y Huelva.

En otoño vuelven a estar mejor correlacionadas las series de los emplazamientos costeros, obteniéndose una correlación alta para las series de Valverde y El Arenosillo con un coeficiente de 0.72. Esto pudiera ser debido a que en septiembre los desarrollos de brisa todavía son intensos y el acople entre esta zona de la costa y el interior es elevado. El menor coeficiente para el otoño es de 0.62 y se obtiene entre las series de Huelva y Valverde.

De todo el análisis realizado, en las cuatro estaciones del año y para los cuatro emplazamientos, el mayor coeficiente de correlación, con un valor de 0.79 se ha obtenido con las series de datos de Cartaya y Huelva, registrado durante los meses de verano. En la figura 5.6a se muestran los puntos experimentales, junto con la recta de mejor ajuste y la ecuación lineal correspondiente, para este período y estos dos emplazamientos. Se puede observar que la mayor dispersión de datos se obtiene para concentraciones inferiores a  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los mejor correlacionados son los que están por encima de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Por el contrario, el coeficiente de correlación más bajo obtenido en este estudio, con un valor de 0.23, ha sido para las concentraciones de Cartaya y Valverde durante el invierno. En la figura 5.6b se muestra la nube de puntos experimentales, junto con la recta de mejor ajuste y la ecuación lineal.

Se deduce de la gran dispersión de puntos observados en este gráfico, que el ozono medido en estos dos lugares y en estos meses parece ser muy dispar.



**Figura 5.6.** a) Puntos experimentales y recta de mejor ajuste de las concentraciones de ozono de Cartaya frente a Huelva para el período de verano (emplazamientos mejor correlacionados). b) Puntos experimentales y recta de mejor ajuste de las concentraciones de ozono de Cartaya frente a Valverde para el período de invierno (emplazamientos peor correlacionados).

Como las series de ozono que muestran los coeficientes de correlación más altos se obtienen en los meses de verano, se ha querido conocer qué diferencias porcentuales existen entre las concentraciones de ozono medidas en las diferentes estaciones de medida durante el período estival. Para ello, se han utilizado las concentraciones medias diarias, mostrándose los resultados obtenidos en la figura 5.7.

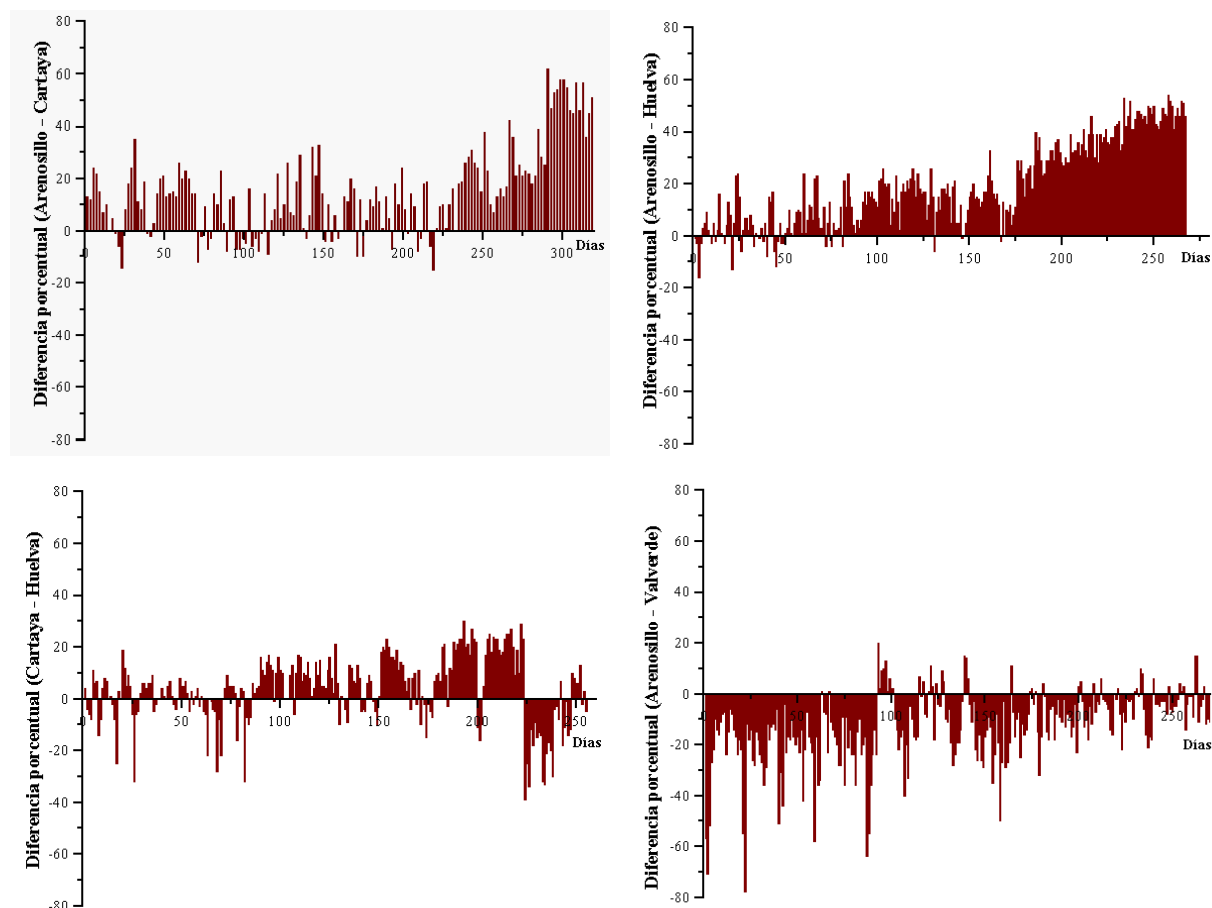
De la relación entre las concentraciones de El Arenosillo y Cartaya, se ha obtenido que las de El Arenosillo son superiores a las de Cartaya, con unas diferencias que oscilan entre el 10 y el 30%, con un valor medio del 17%.

Se han registrado situaciones en las que los valores de El Arenosillo superan a los de Cartaya en un 60%, por el contrario, son muy escasos los días en los que el ozono en Cartaya es más alto que en El Arenosillo.

El mismo comportamiento y prácticamente las mismas diferencias porcentuales se tienen entre los valores de ozono de El Arenosillo y de Huelva, en termino medio un 20%; siendo si cabe, más escasas las situaciones en las que el ozono en Huelva sea superior al medido en El Arenosillo.

Las diferencias porcentuales en verano, en el ozono medido entre Cartaya y Huelva, indican un predominio de las medidas en Cartaya por encima de las de Huelva, con porcentajes que no superan el 20%, con un 11% de media. Ahora bien, no es despreciable el número de días en los que la situación se invierte, e incluso con porcentajes superiores al 20% el ozono en Huelva es superior al de Cartaya.

Por último, si se calculan en el período de verano las diferencias porcentuales entre las concentraciones de ozono de El Arenosillo y Valverde, ésta última tiene en general concentraciones superiores, existiendo en determinados días diferencias por encima del 70%. En términos medios el ozono medido en Valverde es un 15% más elevado que el registrado en El Arenosillo, aunque la mayor parte de los días las diferencias se encuentran entre el 10% y el 30%. También existen días, aunque muy pocos, en los que en El Arenosillo el valor diario supera al de Valverde, pero con diferencias que no llegan al 20%.



**Figura 5.7.** Diferencia porcentual entre las diferentes estaciones de medida de las concentraciones diarias de ozono durante los meses de verano.

#### 5.4. Variación estacional del ozono superficial

La variación estacional será diferente según el emplazamiento considerado. Estas diferencias no se refieren sólo a la magnitud de la concentración de ozono, sino a la ocurrencia del máximo. La concentración de ozono, depende de múltiples factores, tales como la proximidad a las fuentes precursoras, la localización geográfica o factores meteorológicos (Monks, 2000).

Con el fin de conocer el comportamiento que muestra el ozono a lo largo del año, se han calculado los valores medios mensuales de todo el período de medida, a partir de éstos se ha promediado y obtenido un ciclo estacional para cada estación de medida (figura 5.8)

Los máximos anuales se miden en los meses de verano (junio, julio y agosto), así en El Arenosillo desde el mes de abril y hasta el mes de agosto se han superado los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de media mensual, con un máximo en el mes de agosto de  $83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En Cartaya el máximo se ha obtenido en el mes de julio con una concentración de  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , superando los  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  las medias mensuales de los meses de mayo a julio. La estación de la ciudad de Huelva ha registrado máximas mensuales en los meses de junio y julio con niveles de  $72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , superándose en el período de mayo a julio los  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Por último, Valverde es el lugar en el que las concentraciones medias mensuales son más elevadas, obteniéndose un máximo en el mes de junio de  $94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , obteniéndose que entre los meses de junio a agosto se han superado los  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

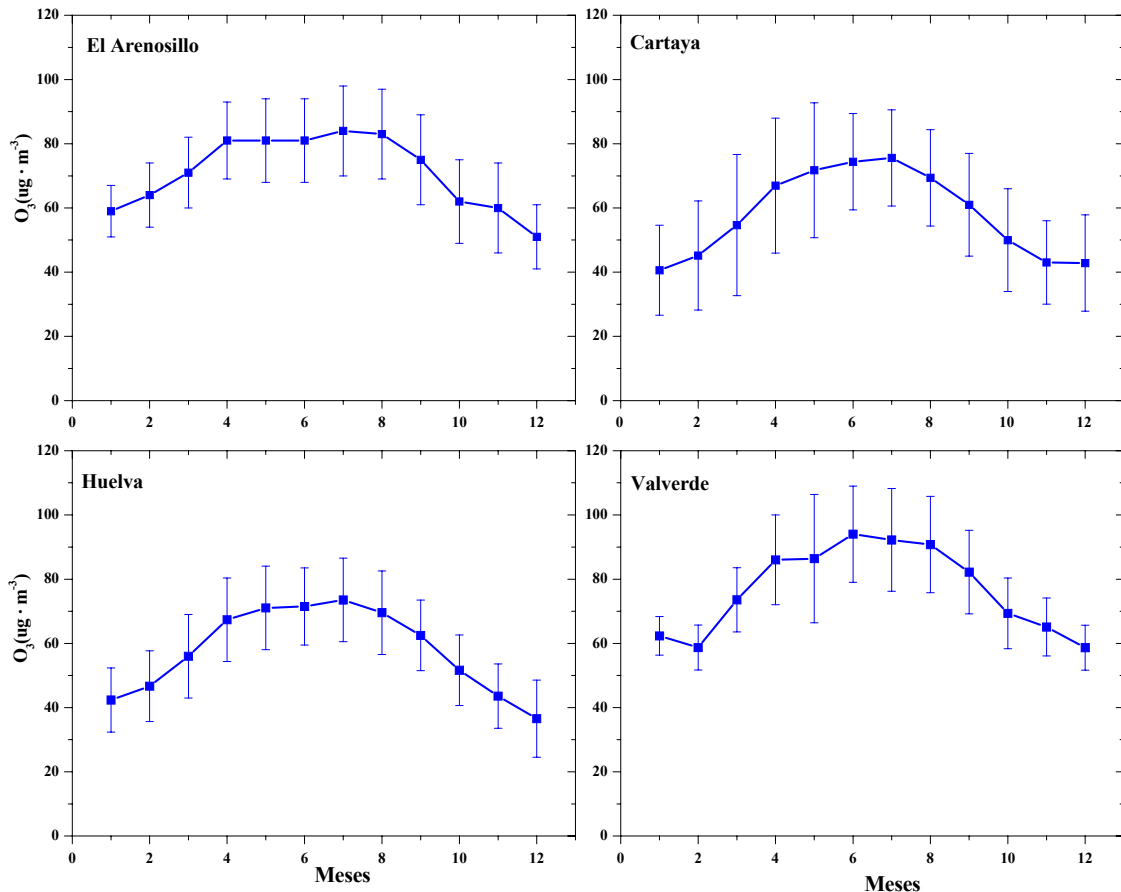


Figura 5.8. Valores medios mensuales de ozono superficial del período comprendido entre 2000 y 2003.

Si se hace un análisis por emplazamientos de medida, las concentraciones medias mensuales más altas se han obtenido en Valverde, seguida de El Arenosillo, Cartaya y Huelva. Entre los máximos de Valverde y Huelva se obtienen unas diferencias de  $22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Las concentraciones más pequeñas de las medias mensuales se presentan en invierno, concretamente en los meses de diciembre y enero. En El Arenosillo el mínimo anual se mide en diciembre, con un valor de  $51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya el mínimo se obtiene en enero con un nivel de  $41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , mientras que en Huelva y Valverde los mínimos se dan en diciembre con concentraciones medias mensuales de  $36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente. De nuevo las mayores diferencias, al igual que ocurría con las máximas, se obtienen entre Valverde y Huelva, con una diferencia de  $22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , exactamente la misma diferencia que se registra con las medias mensuales máximas. Esto refleja que aunque el comportamiento estacional es similar, las diferencias en las concentraciones registradas en los diferentes emplazamientos se mantienen a lo largo del año.

Las desviaciones de cada media mensual indicará la variabilidad de las concentraciones de ozono medidas en ese mes. Las mayores desviaciones se obtienen en los meses estivales, con valores de entre  $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , debido a que los procesos de destrucción y de formación de ozono son mayores. Por el contrario los meses invernales presentan desviaciones más pequeñas, del orden de los  $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  registradas en Valverde y los  $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  que se obtienen en Cartaya.

La amplitud mensual ( $A_{\text{mensual}}$ ) de cada emplazamiento, es decir, la diferencia entre el máximo y el mínimo mensual, es de  $33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para El Arenosillo,  $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para Cartaya,  $36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para Huelva y  $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para Valverde. Valores todos ellos muy similares, lo cual indica que obtiene no sólo un comportamiento estacional similar, sino que la amplitud de este ciclo estacional es del mismo orden en todos los emplazamientos, aunque las concentraciones medias mensuales sean distintas entre los cuatro emplazamientos de medida.

Una vez expuesta la evolución mensual que muestra el ozono, de forma general para todo el período de medida, a continuación se realiza un análisis más detallado año en año de la evolución estacional que experimenta el ozono (figura 5.9), utilizándose como herramienta de ayuda para la interpretación de estos ciclos, las condiciones meteorológicas que se han desarrollado en cada período.

Durante el año 2000 se observa cómo el máximo anual se registra en julio y agosto, puesto que en estos meses se registran las temperaturas más altas (figura 5.9). En abril y mayo la tendencia creciente del ozono cesa e incluso en el mes de mayo se produce un ligero descenso, debido a que en estos meses hay lluvias intensas durante gran parte de los meses, en junio se vuelve a recuperar la tendencia. A partir del mes de septiembre la tendencia, como es lógico, es decreciente, las elevadas precipitaciones de los últimos meses del año (240 mm en el mes de diciembre) y las temperaturas típicas de estos meses hace que las concentraciones sean las más bajas del año (Adame et al., 2001a,b).

Los primeros meses del año 2001 son similares a los últimos del año 2000. El incremento de ozono se produce de forma más consistente entre los meses de marzo a abril, en estos meses las temperaturas comienzan a ascender y las precipitaciones son escasas, este año se tuvo una primavera seca. Los máximos anuales se producen en mayo y junio, coincidiendo con temperaturas elevadas, puesto que en algunos días se alcanzaron valores de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por el contrario, en julio y agosto no se registran temperaturas tan altas como en los meses anteriores, se tienen situaciones que no favorecen el desarrollo de procesos locales, teniendo éstas escasa frecuencia e intensidad en estos meses.

Estas condiciones son las que provocan un descenso de ozono en julio y agosto, respecto a los meses de mayo y junio. Se observa una ligera recuperación en el mes de septiembre de 2001, apreciándose muy claramente en los ciclos de El Arenosillo y Valverde, debido al incremento de temperatura en la primera quincena del mes y al desarrollo de brisa durante algunos días, curiosamente la segunda mitad del mes de septiembre es más inestable y durante cinco días llueve de forma copiosa (Adame et al., 2002).

El descenso lógico de las concentraciones de ozono a finales de año se produce por la bajada de las temperaturas, el descenso en los niveles de radiación solar, y las precipitaciones que son abundantes, sobre todo en el mes de noviembre.

Esta misma tendencia que se observa en los últimos meses del año 2001 se tiene para los dos primeros meses del año 2002, pero a partir del mes de marzo la formación de ozono comienza a ser importante. Entre los meses de abril y julio de 2002 se producen las concentraciones más elevadas del año. En la segunda quincena del mes de julio las temperaturas medias alcanzan los  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y se producen circulaciones locales que propician la formación de ozono.

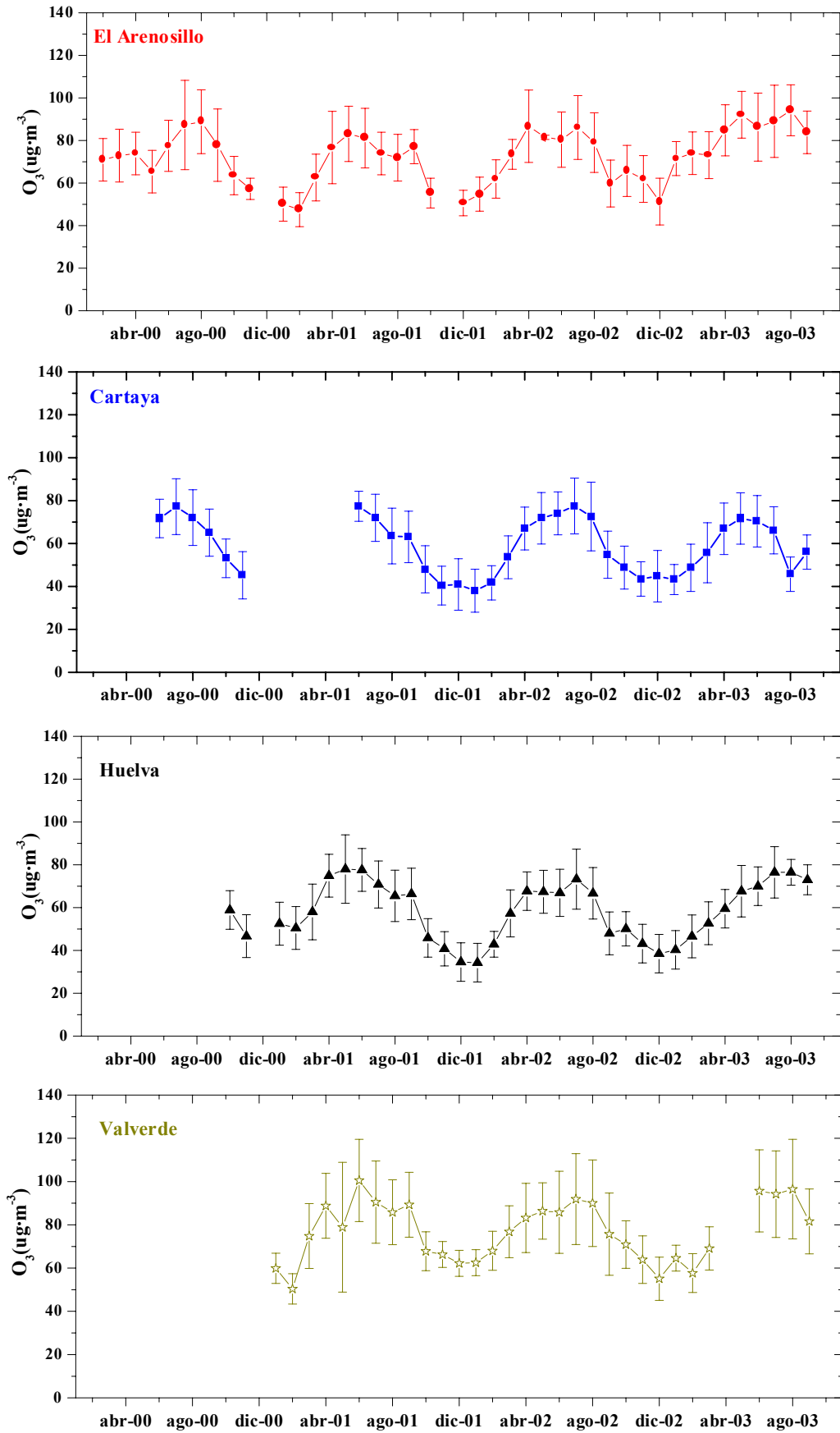


Figura 5.9. Valores medios mensuales en los cuatro años de medidas.

En los meses de mayo y junio se mantienen los niveles alcanzados en abril e incluso en El Arenosillo se produce un ligero descenso, para de nuevo aumentar en julio. En El Arenosillo los máximos de abril, y julio son de la misma intensidad, y algo inferior es el máximo de abril con respecto al de julio en Huelva. Estos hechos pudieran explicarse con la hipótesis planteada por Millán (1999), en la cual se indica que los máximos primaverales son más intensos en lugares más cercanos a la costa, porque el desarrollo de la brisa cobra mayor intensidad. Sin embargo, en Valverde este tipo de circulaciones no llegarían o serían de escasa intensidad, por lo que el aumento de ozono en el mes de abril no es tan apreciable como en los emplazamientos costeros. El mes de agosto se caracteriza por mantener el nivel de ozono de julio o producirse un ligero descenso. A partir de este mes, de nuevo las concentraciones comienzan a bajar.

Durante el mes de octubre en El Arenosillo y Huelva las concentraciones de ozono aumentan respecto al mes anterior, debido a que durante algunos días de este mes las temperaturas máximas estuvieron entre los 25 °C y los 30 °C y se produjeron con vientos débiles procedentes del este y sudeste. Los dos siguientes meses (noviembre y diciembre) las temperaturas bajan, la precipitación aumenta y por consiguiente, es lógico el descenso observado en las concentraciones de ozono.

El año 2003 comienza con concentraciones de ozono típicas del mes de enero, pero a partir de febrero comienza el ascenso y los procesos de formación se intensifican. Aumento que culmina entre los meses de mayo y agosto, en los que se registran las concentraciones más altas del año. Tanto el final de la primavera (mayo) como el comienzo del verano de 2003 se caracterizaron por las escasas precipitaciones y las temperaturas elevadas.

A modo recordatorio, se puede indicar que en los meses de julio y agosto se produjo una gran “ola de calor” con temperaturas máximas que superaron los 40 °C (INM, 2004). Debido a ello, en estos meses se produjeron circulaciones locales, intensos procesos fotoquímicos, que llevaron a que los niveles de ozono alcanzaran niveles elevados (en el capítulo VI se analiza con detalle algunas de las situaciones que produjeron altas concentraciones de ozono durante el verano de este año 2003).

En El Arenosillo se vuelven a observar dos picos (como en el año anterior), pero esta vez en los meses de mayo y agosto, pudiendo explicarse también por la mayor incidencia que pudiera tener la brisa en este lugar costero. Después de tener elevadas concentraciones durante el verano de 2003, en el mes de septiembre las temperaturas descienden y con ellas los niveles de ozono.

### **5.5. Variaciones diarias del ozono superficial**

Los ciclos diarios que presenta el ozono en un lugar dependen de diversos factores tales como la geografía, orografía, la radiación solar, los escenarios meteorológicos y por supuesto, de las concentraciones de sus precursores. Así, la onda diaria de ozono será diferente en un lugar costero, que uno interior, o distinto en uno urbano que en uno rural, en una zona elevada que en una zona llana o de valle (Colbeck y MacKenzie, 1994).

En este apartado se van a exponer los ciclos medios diarios mensuales de ozono de cada emplazamiento, realizándose un análisis de los mismos. Posteriormente, se mostrará el estudio que se ha realizado sobre las tasas de crecimiento y destrucción de ozono, a partir de estos mismos ciclos. Por último, se presentarán algunos ciclos diarios típicos que se pueden encontrar en las estaciones de medida.

En las figuras 5.10 a la 5.13 se muestran los ciclos medios diarios mensuales de los cuatro lugares de medida. En ellos se puede observar que durante los meses invernales de diciembre, enero y febrero el ozono alcanza un valor a las 0 horas que oscila entre los  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  medidos en Cartaya y los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. A partir de esta hora se destruye de forma muy suave o se mantiene casi constante a lo largo de toda la noche, registrándose valores nocturnos de entre  $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo,  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya,  $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde. Durante estos meses y en esta franja horaria la variabilidad de las concentraciones es pequeña en Valverde con desviaciones de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y algo mayor en el resto de emplazamientos, con desviaciones que oscilan entre los  $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El mínimo nocturno, que coincide con el mínimo diario, se produce sobre las 8 horas. A partir de este instante la concentración de ozono comienza a subir, debido a la acción de la radiación solar y la consiguiente actividad fotoquímica. La salida del Sol en estos meses tiene lugar entre las 7:30 y las 8 horas (GTM). Por tanto, las concentraciones de ozono empiezan a subir entre 1 a 1.5 horas después de la salida del Sol. Durante toda la mañana los registros de ozono crecen hasta alcanzarse un máximo sobre las 15 ó 16 horas, entre 2.5 y 3 horas después de producirse el máximo de radiación solar, que se produce sobre las 12:30-13 horas. Estos valores máximos oscilan entre los  $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  medidos en El Arenosillo, los  $63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya, los  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva y los  $66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. Se observa que en El Arenosillo, Huelva y Cartaya la desviación de las concentraciones diurnas es menor que las que se obtiene para el período nocturno, a excepción de Valverde donde se obtienen desviaciones similares en ambos períodos.

Se observa claramente que la concentración de ozono en estos meses va en aumento durante estas horas en las que se producen los niveles máximos, obteniéndose las mayores diferencias entre los máximos de diciembre y febrero en El Arenosillo y las menores en Valverde, zona en la que las concentraciones de ozono máximas en las horas centrales del día son muy similares. Una vez alcanzado el máximo diario, la actividad fotoquímica disminuye su intensidad y los procesos de eliminación comienzan a tener mayor relevancia causando un descenso en las concentraciones de ozono. Este descenso es más acusado en las primeras horas de la tarde, ya que sobre las 19 o 20 horas la curva de ozono presenta un punto de inflexión. En estos meses a partir de estas horas el nivel de ozono disminuye de forma muy lenta o permanece casi constante.

La primavera, meses de marzo, abril y mayo se caracteriza por un incremento notable en los niveles de ozono respecto a los registrados de los meses invernales. La noche comienza con concentraciones de ozono que oscilan entre los  $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Cartaya y los  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. Durante toda la noche el ozono se va destruyendo de forma muy suave en El Arenosillo y Valverde y con pendientes más elevadas en Cartaya y Huelva. Los valores nocturnos registrados en estos meses varían entre los  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de El Arenosillo, los  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Cartaya, los  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Huelva y los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. En estos meses amanece entre las 5:30 horas (mes de mayo) y las 7 horas (mes de marzo) y los mínimos de ozono nocturnos se producen entre las 7 horas (meses de abril y mayo) y las 8 horas (mes de marzo). A partir de estos mínimos el ozono comienza a ascender, por tanto, el incremento de ozono acontece de nuevo entre 1 y 1.5 horas después de la salida del Sol. En las primeras horas de la mañana el ozono se va formando y es transportado tanto horizontal como verticalmente, causando un incremento notable en las concentraciones, llegándose a los niveles máximos del día a primeras horas de la tarde. En el mes de marzo el máximo se produce sobre las 16 horas, unas 3.5 horas después de producirse el máximo de radiación solar, que tiene lugar sobre las 12:30 horas.

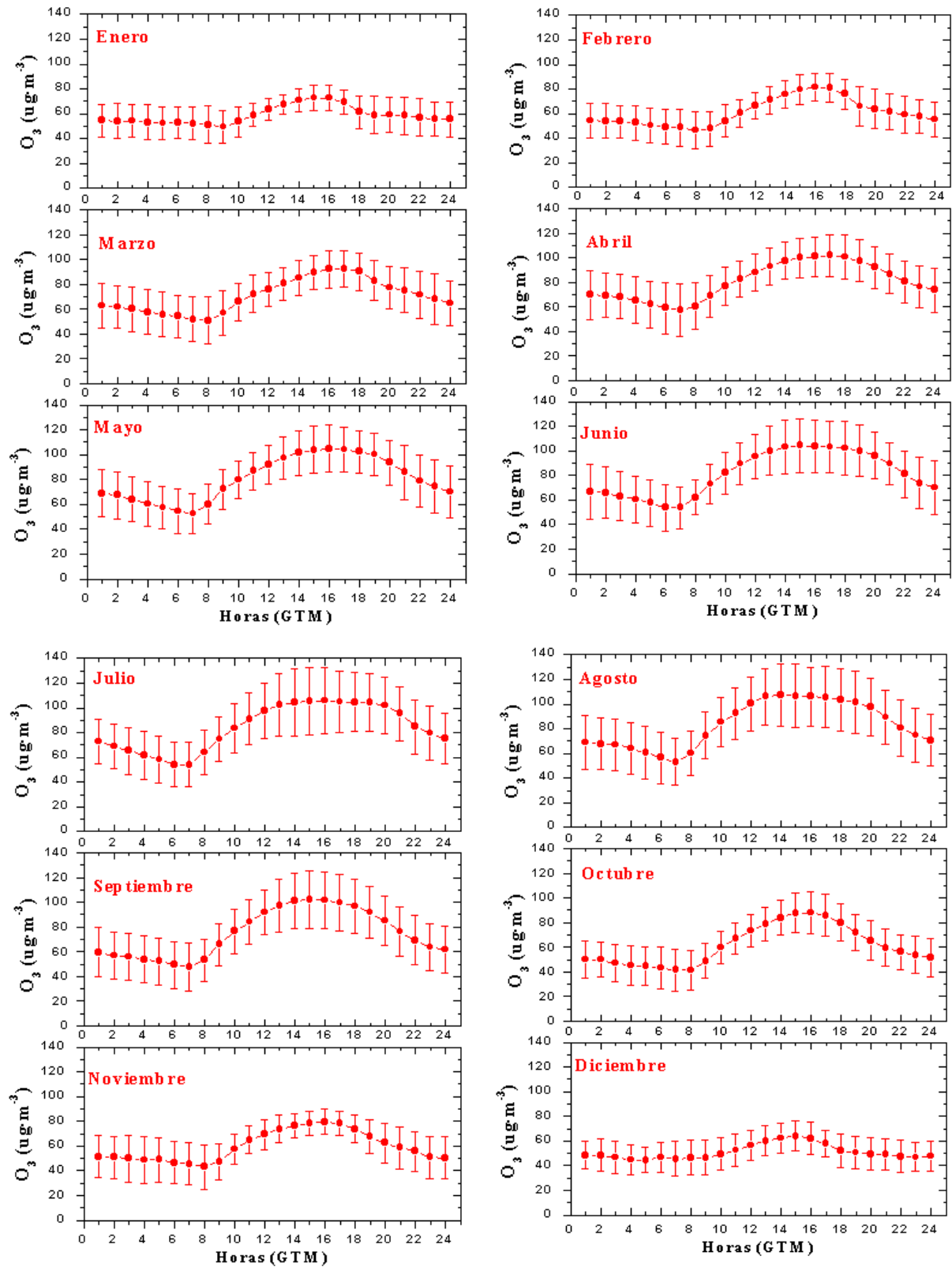


Figura 5.10. Concentraciones medias diarias de ozono de El Arenosillo.

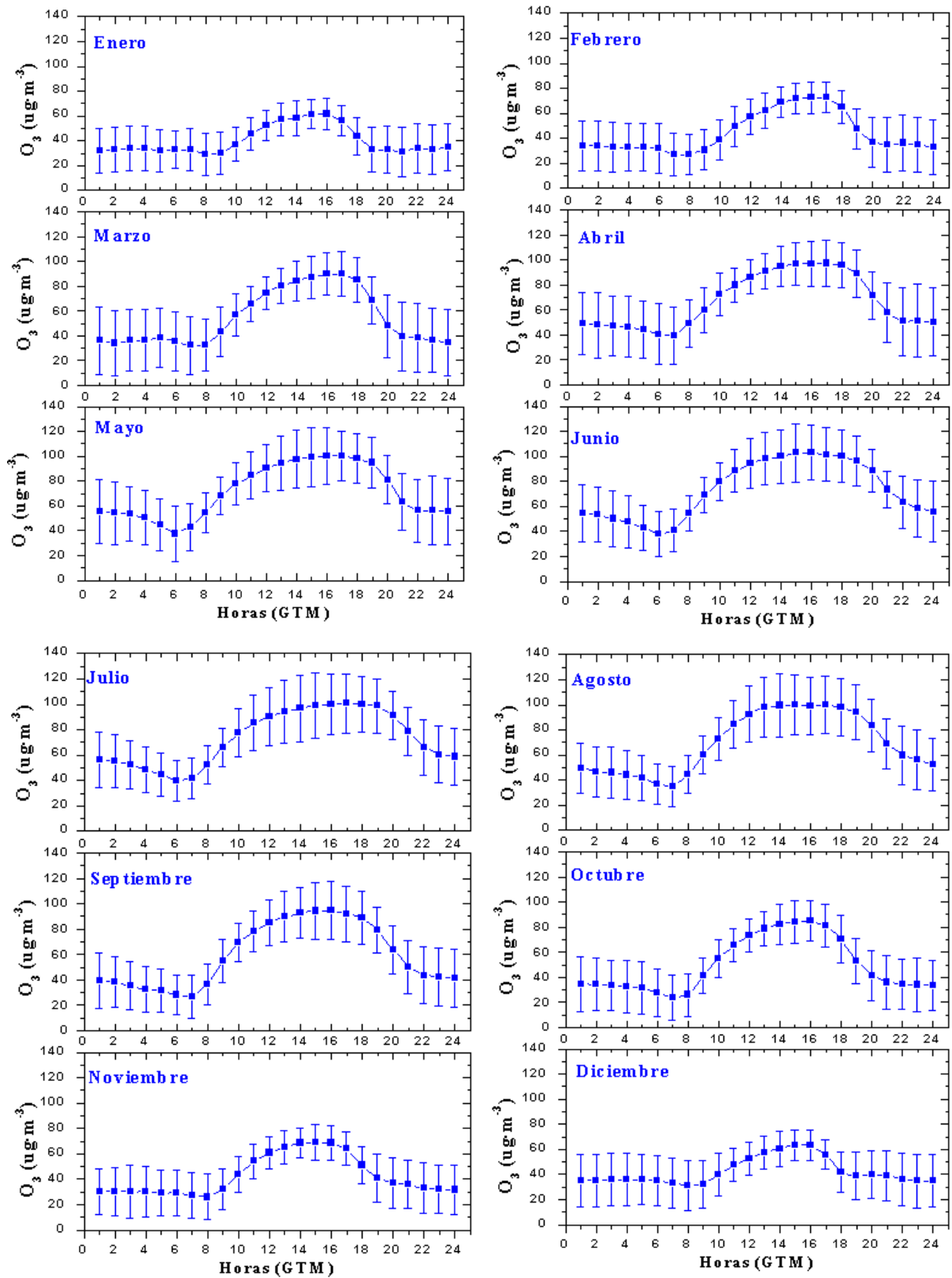


Figura 5.11. Concentraciones medias diarias de ozono de Cartaya.

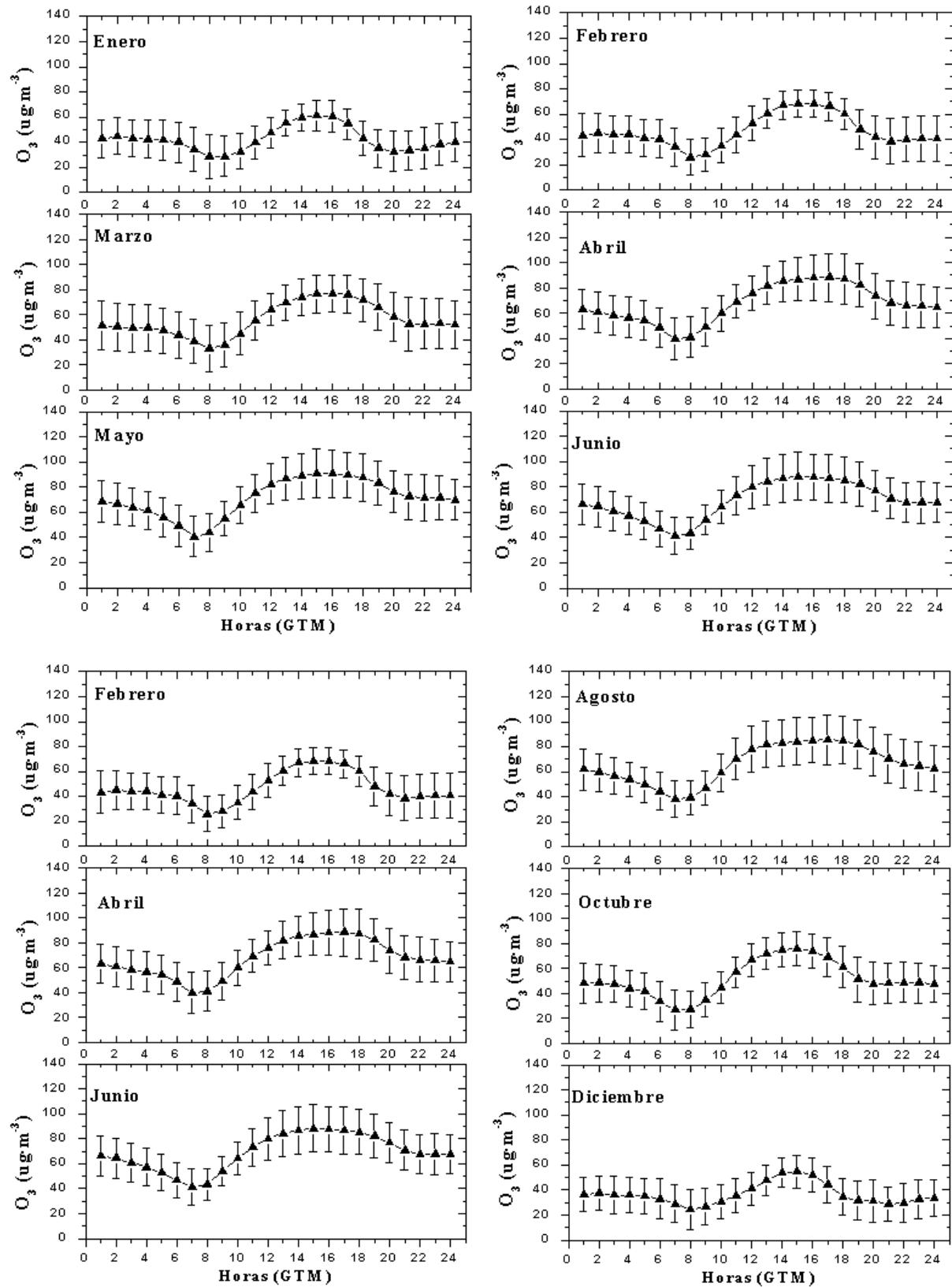


Figura 5.12. Concentraciones medias diarias de ozono de Huelva.

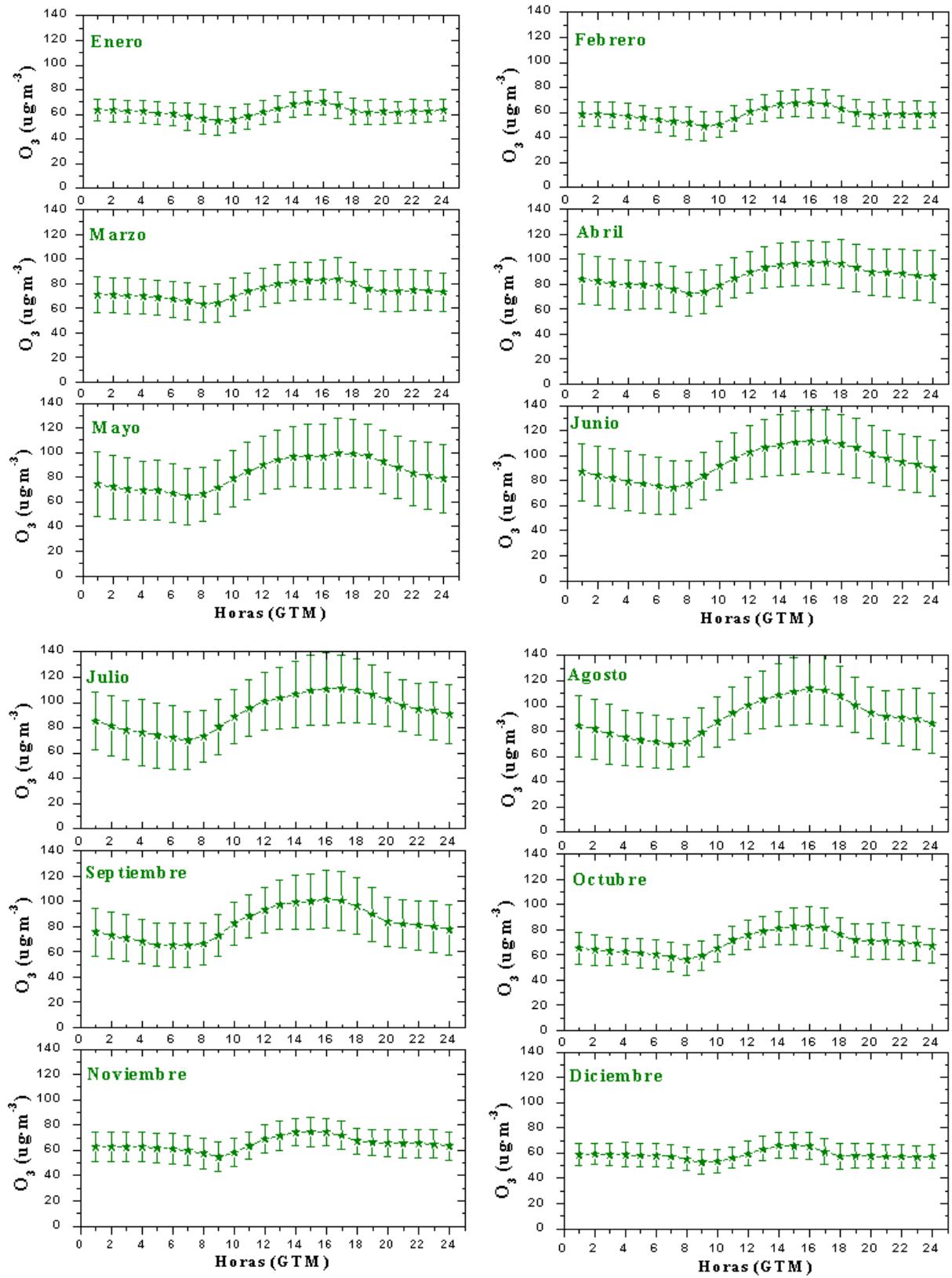


Figura 5.13. Concentraciones medias diarias de ozono de Valverde.

Durante los meses de abril y mayo ya no es posible definir de forma tan clara la hora a la que se produce el máximo, ya que durante un intervalo de 2 a 3 horas las concentraciones de ozono se mantienen en sus niveles máximos, esto se produce entre las 15 y las 17 horas. Este fenómeno es más acusado en Valverde, donde las concentraciones de ozono con niveles máximos permanecen desde las 14 horas hasta prácticamente las 18 horas. Las concentraciones máximas medidas en estos meses oscilan en El Arenosillo entre los  $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $105 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya entre los  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Huelva entre los  $77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y en Valverde entre los  $84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La variabilidad de las concentraciones diurnas en estos meses es elevada, pues se obtienen desviaciones de entre  $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Una vez alcanzadas las concentraciones máximas, el ozono comienza a disminuir, debido a que la radiación solar también cesa, cobrando intensidad los mecanismos de destrucción. Al igual que ocurría en los meses invernales, la eliminación de ozono a media tarde es más rápida que a primeras horas de la noche, encontrándose un cambio en la pendiente de las curvas diarias, sobre las 21 ó 22 horas. A partir de esta hora el descenso de ozono es más suave y se mantiene esta tendencia durante toda la noche del día siguiente, hasta alcanzar un mínimo relativo a las 8 horas, comienzo de nuevo de la radiación solar.

Los meses de verano, donde se alcanzan las temperaturas más altas del año y los mayores índices de radiación solar, es también la época donde las concentraciones de ozono alcanzan los valores más elevados. La tendencia observada en las curvas diarias de estos meses difiere de la de los meses anteriores. Puesto que, cuando se analizaba por ejemplo el mes de marzo, abril y mayo, la curva de ozono del mes de abril era superior a la de marzo y la de mayo superior a la de abril, es decir una tendencia creciente a medida que se avanzaba en el año.

Sin embargo, el ciclo diario de junio presenta concentraciones ligeramente superiores a las de julio, y éste a las de agosto (El Arenosillo es el lugar donde estas diferencias mensuales son más pequeñas), invirtiéndose a partir del mes de junio la tendencia creciente que se tenía desde el mes de diciembre y manifestándose a partir de este primer mes de verano una tendencia negativa.

En los meses de junio, julio y agosto, las concentraciones nocturnas oscilan entre los  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo, los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Cartaya, los  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Huelva y los  $83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. El ozono se va destruyendo a lo largo de toda la noche, siendo el ritmo de eliminación en estas horas el más elevado, si se compara con el resto de meses del año. Puede observarse en las curvas de las figuras 5.10 a 5.13 cómo durante toda la noche las pendientes negativas de las curvas de ozono son más pronunciadas que en otros meses. El descenso nocturno termina sobre las 7 horas, momento en el que se alcanza el mínimo nocturno y también diario. En estos meses amanece sobre las 5:30 ó 6 horas, por tanto, las concentraciones comienzan a aumentar a partir de las 7 horas, de nuevo entre 1 a 1.5 horas después de la salida del Sol.

Durante las primeras horas de la mañana se produce el aumento del nivel de ozono bastante rápido, favorecido por las altas temperaturas y la radiación solar. El origen de este mayor aumento matinal, comparado con meses anteriores, habría que buscarlo no sólo en los procesos de formación, sino probablemente en la existencia de capas de ozono residuales situados en estratos superiores, que debido a los procesos convectivos favorecen la mezcla vertical y el descenso del ozono residual de estas capas altas hasta la superficie, añadiéndose al que ya se está formando en la propia superficie.

Esto propicia no sólo este aumento tan rápido en las primeras horas de la mañana, sino que se consigan sobre las 12 ó 13 horas concentraciones elevadas que se mantendrán durante las 5 ó 6 horas siguientes, hasta aproximadamente las 19 horas. Por esta razón en estos meses estivales no se puede definir una hora de ocurrencia del máximo, sino que hay un período de 5 o 6 horas en el que las concentraciones de ozono son máximas (este fenómeno ya comenzaba a presentarse, aunque con menor intensidad en los meses de abril y mayo). Sin embargo, en el emplazamiento de Valverde este fenómeno no es tan evidente y sigue presentándose un máximo sobre las 16 horas. Este hecho, unido a que las concentraciones que se miden son más altas, puede tener su origen en el fenómeno de transporte. Mientras que, en El Arenosillo, Cartaya y Huelva el ozono una vez que ha alcanzado un nivel máximo se mantiene y no aumenta más, en Valverde sigue en aumento, teniendo estas concentraciones su origen no sólo en la propia formación fotoquímica que se produce en la zona de Valverde, sino en el transporte que se produce durante estas horas desde otras zonas, causado muy probablemente este transporte por la brisa marina, que transporta el ozono que se ha formado en la zona de la costa hacia el interior. Los máximos de ozono registrados en Valverde en estos meses tienen valores del orden de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Volviendo a las estaciones de Arenosillo, Cartaya y Huelva y a la franja horaria en la que las concentraciones son elevadas y constantes, los niveles máximos que se registran en el intervalo de las 12 a las 19 horas en El Arenosillo tienen un valor aproximado de  $105 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya entre  $95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y en Huelva entre los  $78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . A partir de las 19 horas hay un descenso continuado de las concentraciones de ozono en todas las estaciones estudiadas, permaneciendo este comportamiento durante el resto de la tarde y siguiente noche. Las desviaciones de las concentraciones diurnas en estos meses son elevadas, superiores a los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , indicando este hecho la existencia de mecanismos de formación y destrucción y transporte de ozono.

En otoño, meses de septiembre, octubre y noviembre, se sigue la misma pauta observada en los meses anteriores, con ciclos de ozono de menores concentraciones a medida que se avanza en el año. Los valores nocturnos de El Arenosillo se encuentran entre los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya entre los  $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Huelva entre los  $25$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y en Valverde entre los  $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El descenso nocturno de ozono es menos acusado que en los meses anteriores, pero sí se mantiene una suave pendiente negativa a lo largo de toda la noche. Los valores mínimos nocturnos se miden entre las 8 y 9 horas, a partir de este momento las concentraciones de ozono comienzan a subir. Conociéndose que la salida del Sol en estos meses se produce entre las 6:30 y las 7:30 horas, se deduce que la actividad fotoquímica se inicia entre 1 a 1.5 horas después de haber amanecido.

Las primeras horas de la mañana se caracterizan por un ascenso de los niveles de ozono, llegándose a un máximo entre las 15 y las 16 horas, unas 3.5 a 4 horas después del máximo de radiación solar, que tiene lugar a las 12:30 horas. Los niveles máximos alcanzados en estos meses fluctúan en El Arenosillo entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $102 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya entre los  $68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Huelva entre los  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en Valverde entre los  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Una vez alcanzado el máximo diario comienzan a tener más importancia los mecanismos de eliminación y por consiguiente, las concentraciones de ozono descienden. Primero de una forma relativamente rápida, hasta las 19 ó 20 horas, y a partir de entonces la caída se hace mucho más suave, continuando este descenso durante las siguientes horas que restan del día y la noche del día siguiente. Se ha observado que la amplitud de los ciclos diarios, el aumento de la concentración de ozono, tras la salida del Sol, o la eliminación de éste tras el cese de la actividad solar, muestran comportamientos distintos según la época del año y el emplazamiento de medida; seguidamente se va a profundizar en estos aspectos.

Se define la amplitud del ciclo diario de ozono con el parámetro  $A_{O_3}$  y se obtiene como la diferencia entre la concentración máxima y mínima diaria. Una amplitud del orden de  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  es típica de zonas contaminadas (Oltmans and Levy, 1994), mientras que amplitudes con valores de  $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  es de zonas con escasa o nula contaminación como son los lugares de alta montaña (Naja et al., 2003).

Valores altos de  $A_{O_3}$  demuestran la existencia de un marcado ciclo diario de ozono en los que han intervenido procesos de formación y/o transporte, y procesos de destrucción. Mientras que valores bajos de  $A_{O_3}$  son indicativos de zonas con ciclos diarios muy suaves en los que los mencionados procesos no tienen lugar o se desarrollan muy débilmente, como ocurre en zonas con concentraciones de fondo con un único origen natural.

Con el fin de conocer la amplitud de las curvas de ozono se ha calculado este coeficiente para los ciclos diarios medios mensuales de cada emplazamiento, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2. El  $A_{O_3}$  en todos los emplazamientos presenta una evolución estacional, con valores más elevados en los meses de junio, julio y agosto, reflejo de la mayor intensidad de los mecanismos fotoquímicos que se tienen en esta época. Los valores más bajos se obtienen para los meses de diciembre y enero, indicando ciclos diarios más suaves.

$A_{O_3}(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic
Arenosillo	23	35	41	44	52	50	52	54	54	47	36	20
Cartaya	32	46	57	58	63	68	64	65	70	61	43	32
Huelva	32	42	44	48	51	50	50	47	44	49	40	30
Valverde	15	19	21	25	35	37	41	44	36	27	20	13

**Tabla 5.2.** Valores de  $A_{O_3}$  para cada mes y emplazamiento.

Por emplazamientos, Cartaya es el que muestra los valores de  $A_{O_3}$  más elevados, con máximos de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en el mes de septiembre. Esto mostraría que la magnitud de los procesos de formación y/o transporte y destrucción es elevada. Por el contrario, el emplazamiento de Valverde es el lugar con los  $A_{O_3}$  más bajos, presentando un máximo de  $44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en el mes de agosto, una diferencia de  $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respecto al máximo de Cartaya. Valverde tiene los ciclos diarios de ozono más suaves, pero los valores de  $A_{O_3}$  que se obtienen en los meses de verano son indicativos de la actividad fotoquímica que se desarrolla en esta zona. El Arenosillo no muestra  $A_{O_3}$  tan elevados como Cartaya pero sí mayores que Valverde o Huelva, con máximos de  $54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en agosto y septiembre, y mínimos de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en diciembre. Huelva presenta máximos de  $A_{O_3}$  de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en el mes de agosto y mínimos de  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en diciembre.

El ritmo de crecimiento de ozono en las primeras horas de la mañana es reflejo de la actividad fotoquímica que guía a la formación de ozono o bien a la acción del transporte horizontal o vertical. Para conocer este ritmo de crecimiento o aumento de las concentraciones de ozono se va a definir y utilizar el coeficiente  $P_{O_3}$  (producción de ozono) que se determina como el cociente de la concentración media en un intervalo de tiempo, es decir, no será más que la pendiente de la curva de ozono en una franja horaria determinada.

Se ha elegido el período comprendido entre las 10 y 13 horas, por ser este período en el que ha dado suficiente tiempo para que estén bien establecidos los citados mecanismos que guían a la producción de ozono. Conocido esto, el coeficiente  $P_{O_3}$  se define matemáticamente según la expresión 5.1.

$$P_{O_3} = \frac{\Delta O_3}{\Delta T} = \frac{(O_3)_{13h} - (O_3)_{10h}}{(10h) - (13h)} \quad (5.1)$$

Los valores que se han obtenido del coeficiente  $P_{O_3}$  en cada emplazamiento y mes se muestran en la tabla 5.3. En la citada tabla se observa que el ritmo de crecimiento de ozono difiere de forma estacional en todos los emplazamientos, con mayor nivel en los meses de verano (junio, julio y agosto) y menor ritmo de crecimiento en los meses de diciembre y enero.

$P_{O_3} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic
Arenosillo	3.4	4.2	3.7	4.1	4.4	4.5	4.8	5.2	5.1	4.7	4.1	2.7
Cartaya	4.9	5.9	5.9	4.7	4.2	4.5	4.6	6.2	5.5	5.9	5.3	4.4
Huelva	5.6	6.5	6.1	5.5	5.3	5.7	5.1	5.6	4.4	6.7	5.8	4.2
Valverde	2.4	3.4	2.6	3.6	3.8	3.6	3.8	4.3	3.7	3.3	3.4	2.4

**Tabla 5.3.** Valores del coeficiente  $P_{O_3}$  para cada mes y emplazamiento.

Durante el mes de agosto en El Arenosillo se obtiene la tasa de crecimiento de ozono más elevada del año, con un valor de  $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ , en Cartaya el máximo acontece también en el mes de agosto con un valor de  $6.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ , en Huelva en octubre con  $6.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$  y en Valverde de nuevo en agosto con  $4.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ .

Los mayores coeficientes de  $P_{O_3}$  se obtienen para Cartaya y los menores para Valverde, estos resultados son coherentes con los obtenidos para el coeficiente  $A_{O_3}$ , ya que es lógico que ciclos diarios más marcados (con altos valores de  $A_{O_3}$ ) vendrán definidos por elevadas pendientes (altos valores de  $P_{O_3}$ ).

A pesar de que Cartaya y Huelva presentan los  $P_{O_3}$  más elevados, después no son los que registran las concentraciones más altas de ozono, de hecho Valverde, con los menores valores de  $P_{O_3}$  es el lugar con las concentraciones más elevadas. La interpretación del coeficiente  $P_{O_3}$  hay que realizarla como una muestra de la velocidad con la que actúan los mecanismos fotoquímicos y de transporte, pero las concentraciones de ozono que después se midan dependen tanto de los procesos de formación y transporte como de los procesos de deposición y eliminación fotoquímica.

Una vez analizado el crecimiento matinal de ozono, es igual de interesante conocer la velocidad de eliminación, utilizando para ello, de la misma forma un coeficiente de las mismas características que el  $P_{O_3}$ . Como ya se ha descrito anteriormente, el proceso de eliminación o descenso de las concentraciones de ozono, comienza a partir del instante que se alcanza el máximo diario. Este fenómeno se pudiera dividir en dos partes en la mayoría de los meses y lugares muestreados. Se definirá una primera fase como aquella que abarcaría desde la hora inmediatamente después de la ocurrencia del máximo, hasta aproximadamente las 19 ó 20 horas, durante este intervalo el descenso de ozono es más acusado. Sin embargo, una vez entrada la noche el ritmo de eliminación de ozono se ralentiza. Es por esta razón por lo que se va a definir un coeficiente  $(D_{O_3})_1$  (destrucción de ozono) para la primera parte, que abarcaría desde las 18 a las 21 horas y un segundo  $(D_{O_3})_2$  que comprendería un período de madrugada, desde las 2 a las 5 horas. Las expresiones matemáticas que se han utilizado para la determinación de estos coeficientes son las que se presentan a continuación (5.2 y 5.3):

$$(D_{O_3})_1 = \frac{\Delta O_3}{\Delta T} = \frac{(O_3)_{18h} - (O_3)_{21h}}{(21h) - (18h)} \quad (5.2)$$

$$(D_{O_3})_2 = \frac{\Delta O_3}{\Delta T} = \frac{(O_3)_{2h} - (O_3)_{5h}}{(5h) - (2h)} \quad (5.3)$$

Los valores que se han obtenido para los coeficientes  $(D_{O_3})_1$  y  $(D_{O_3})_2$  para cada mes y emplazamiento se exponen en las tablas 5.4 y 5.5. De los resultados obtenidos se deduce que tanto el descenso en el período de la tarde, como el que se produce por la noche presentan una variación estacional, con tasas más altas durante los meses estivales.

Durante la tarde el emplazamiento de Cartaya es donde esta tendencia decreciente es más rápida, presentando los valores más altos de  $(D_{O_3})_1$  con un máximo en el mes de septiembre de  $9.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ . Por el contrario, Valverde muestra los valores más bajos durante esta franja horaria de la tarde, con un valor máximo de  $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$  en el mes de agosto, prácticamente la mitad que el máximo de Cartaya.

La disminución de ozono durante estas horas se deberá a los ya mencionados mecanismos de destrucción de ozono, reacciones del ozono con otras sustancias y deposición seca. En el emplazamiento de Cartaya esta tasa tan elevada pudiera tener su origen en la deposición seca o en la presencia de sustancias destructoras, pero parece contradictorio que El Arenosillo que es un emplazamiento rodeado de pinares (con gran vegetación en sus alrededores) y donde la eliminación debería ser mayor, sin embargo tenga los valores de  $(D_{O_3})_1$  más bajos que Cartaya. Esto pudiera deberse a que en El Arenosillo hay mayor cantidad de precursores que en Cartaya, que ayudan a que la formación en estas últimas horas sea de mayor intensidad que en Cartaya, de hecho en El Arenosillo se registran concentraciones más altas que en Cartaya.

La ciudad de Huelva presenta las descensos más acusados después de Cartaya, su origen pudiera esta claramente en la presencia de NO y material particulado (agentes que destruyen el ozono) emitidos por el tráfico de la ciudad en estas horas de la tarde, en el que se aumenta el uso de los transportes.

Por último, Valverde muestra valores de  $(D_{O_3})_1$  muy pequeños, por lo que la escasa destrucción de ozono se deberá principalmente a la deposición seca y en mucha menor medida al tráfico. Es llamativo como, por ejemplo, en el mes de diciembre el valor de  $(D_{O_3})_1$  en Valverde es de  $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$  y en enero de  $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ , lo cual indica que en estas horas la concentración de ozono se mantiene prácticamente constante. Los valores tan pequeños de la velocidad de destrucción de ozono serían una de las causas que explicaría que las concentraciones más altas se miden en este lugar.

$(D_{O_3})_1$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ )	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic
Arenosillo	0.72	3.62	3.83	3.48	4.11	3.21	2.30	3.51	5.10	5.14	3.80	0.70
Cartaya	3.26	7.49	11.41	9.43	8.67	6.79	5.71	7.26	9.49	8.71	3.84	0.66
Huelva	2.33	5.40	4.81	4.67	3.80	3.90	3.32	3.69	2.85	3.35	1.99	1.40
Valverde	0.24	1.12	1.66	1.80	2.79	2.77	2.97	4.05	3.56	1.24	0.48	0.06

**Tabla 5.4.** Valores del coeficiente  $(D_{O_3})_1$  para cada mes y emplazamiento.

$(D_{O_3})_2$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ )	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic
Arenosillo	0.39	0.93	1.55	1.79	2.47	2.06	2.70	1.73	1.11	1.32	0.50	0.96
Cartaya	0.15	0.36	-1.02	0.84	2.37	2.71	2.54	0.80	1.88	0.69	0.35	-0.16
Huelva	0.73	0.81	0.69	1.55	2.73	2.83	2.93	2.36	2.24	1.67	1.21	0.63
Valverde	0.60	0.73	0.54	0.75	0.74	1.60	1.87	2.17	1.80	0.63	0.17	0.28

**Tabla 5.5.** Valores del coeficiente  $(D_{O_3})_2$  para cada mes y emplazamiento.

Si se analizan los valores de eliminación de ozono de la franja horaria de la madrugada, es decir los valores del coeficiente  $(D_{O_3})_2$ , lo primero que se observa es que estos valores son más pequeños que los  $(D_{O_3})_1$ . Lo cual indica lo que ya se ha observado y mencionado en el análisis de los gráficos de los ciclos diarios, que la velocidad de destrucción de ozono durante la tarde es mayor que durante la noche. Esto pudiera deberse a que determinadas sustancias (como el NO) que ayudan a destruir ozono se han consumido durante la tarde y primeras horas de la noche, por lo que durante la noche ya se encuentran en concentraciones más bajas. Por tanto, la eliminación de ozono durante la noche se deberá preferentemente a procesos de deposición seca.

Los valores de  $(D_{O_3})_2$  igualmente presentan un carácter estacional, destruyéndose más ozono durante los meses de mayo a agosto, lo cual es esperable, puesto que si son meses donde se forma más, también se destruirá más. Los valores de  $(D_{O_3})_2$  no muestran diferencias tan apreciables entre los diferentes emplazamientos de medida como ocurre en el caso de los  $(D_{O_3})_1$ . Se obtiene en El Arenosillo, Cartaya y Huelva valores relativamente similares, con máximos en El Arenosillo de  $2.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ , en Cartaya de  $2.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$  y en Huelva de  $2.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$ . La estación de medida de Valverde sigue siendo el lugar donde los procesos de destrucción son menos intensos con un máximo de  $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{h}$  en el mes de agosto.

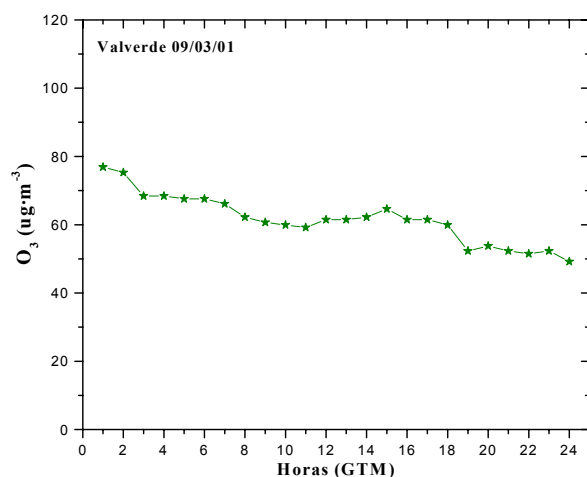
Para el emplazamiento de Cartaya se han obtenido valores de  $(D_{O_3})_2$  negativos para los meses de marzo y diciembre, lo cual indica que en estas horas la concentración de ozono no disminuye sino que aumenta.

Los ciclos diarios medios que se han mostrado, sólo indican las evoluciones diarias obtenidas como valores promedios de muchos días. Ahora bien, el comportamiento que muestra el ozono día a día, en muchas ocasiones difiere de forma considerable de lo que después indican los valores medios. Por ello, se ha querido mostrar diferentes evoluciones que pueden experimentar las concentraciones de ozono a lo largo de un día, las cuales se han recogido en los distintos emplazamientos de medida durante el período de medidas y que obedecen a diversas situaciones meteorológicas.

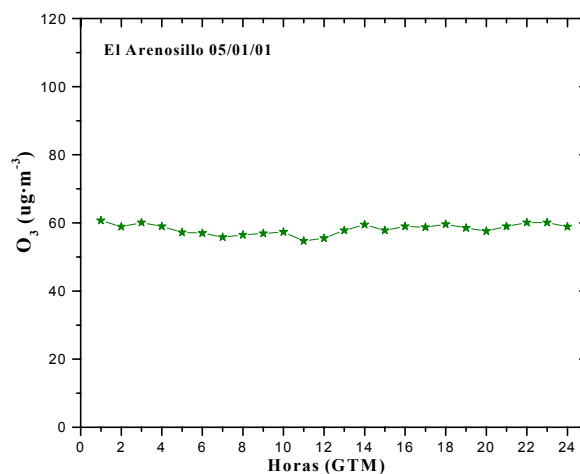
Estos ciclos diarios se exponen en la figura 5.14 y 5.15, seguidamente se indicarán algunos detalles de estos comportamientos, así como las situaciones que las originaron.

(1) La concentración de ozono que se midió en Valverde el 9 de marzo de 2001, muestra un descenso continuado de la concentración desde la medianoche, con un valor de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  hasta alcanzar un valor cercano a los  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  al final del día. El escenario meteorológico que ocasionó este comportamiento venía caracterizado por al entrada de una masa de aire marítimo Atlántica, con flujo constante del sudoeste durante todo el día, el cual ocasionaba un efecto de limpieza atmosférica. El ozono presente en la baja atmósfera de la región era reemplazado por aire limpio del océano, causando una disminución de sus concentraciones.

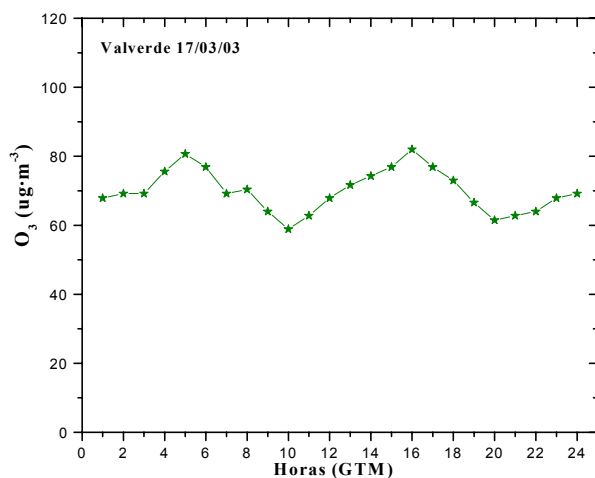
(2) Durante el 5 de enero de 2001, bajo un flujo constante del oeste durante todo el día, en El Arenosillo la concentración de ozono permaneció estacionaria toda la jornada, con un valor medio de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Esta situación hizo que la concentración de ozono no aumentara en las horas centrales del día, pero tampoco que disminuyera durante la noche. Durante el día la velocidad tan elevada de este flujo impediría la formación de ozono y por tanto, un posible incremento, y por la noche los procesos que llevan a disminuir el ozono pudieran ser compensados por ozono que fuera transportado por esta masa de aire, teniendo como consecuencia estos hechos que la concentración permaneciera constante durante todo el día.



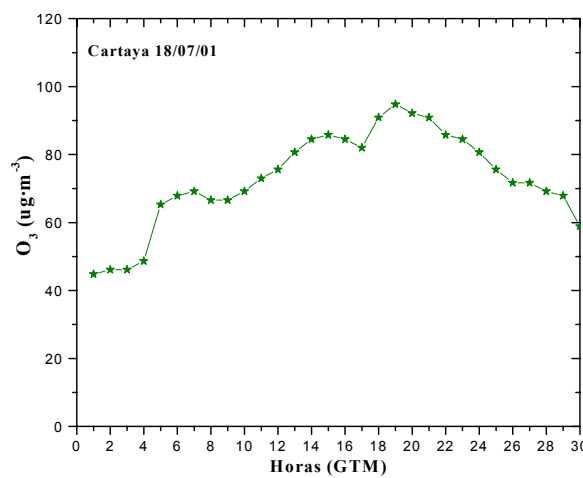
(1)



(2)



(3)

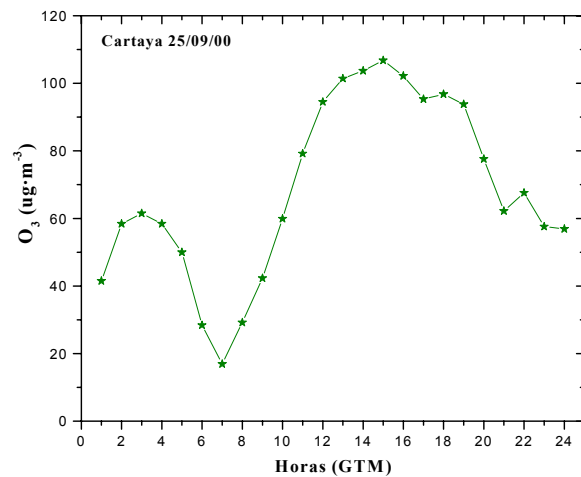


(4)

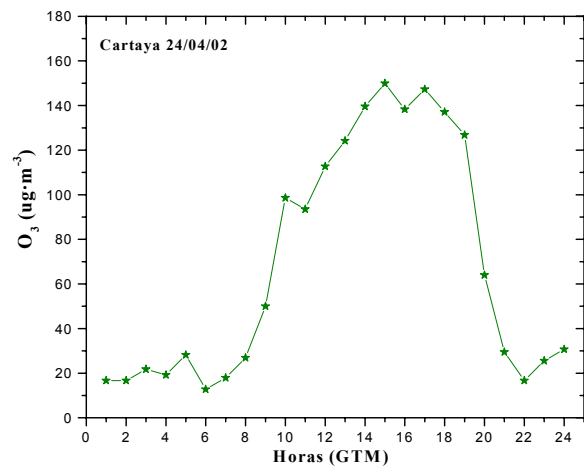
**Figura 5.14.** Evolución diaria del ozono en distintos días.

(3) En Valverde el 17 de marzo de 2003 la evolución que sigue el ozono manifiesta una situación en la que muy probablemente existe transporte regional. Durante esta jornada se producen dos máximos de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , el primero a las 5 horas y el segundo a las 16 horas. La existencia de este primer máximo nocturno sólo puede explicarse con el transporte horizontal. Durante estas dos horas en la zona soplaba viento del noroeste, por lo que se deduce que una masa enriquecida en ozono llegó a la zona y provocó este incremento de ozono. El máximo diurno se produjo con viento del sudoeste (durante este día el viento estuvo soplando desde el tercer y cuarto cuadrante), la hora de ocurrencia de este máximo, a primeras horas de la tarde, también apunta a que muy probablemente se viera influenciado por ozono que le llegara procedente de la zona de la costa.

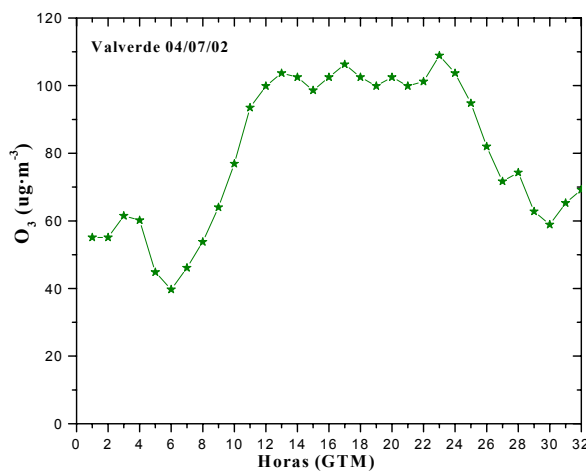
(4) El día 18 de julio de 2001, a primeras horas de la noche, el ozono comienza a aumentar en la estación de Cartaya (lo mismo ocurrió en el resto de estaciones de medida). Como es lógico este incremento nocturno de ozono no tiene su origen en procesos fotoquímicos. El viento procedía del noroeste con velocidades no muy elevadas. Este flujo del cuarto cuadrante traería a la zona una masa de aire enriquecida en ozono y estaría barriendo toda la región durante toda la noche y parte del día, ya que no es hasta las 19 horas cuando se alcanza el máximo, con un valor cercano a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . A partir de esta hora la concentración comienza a disminuir suavemente y sigue esta misma pauta hasta las 6 horas del día siguiente, instante en el que de nuevo comienza a aumentar.



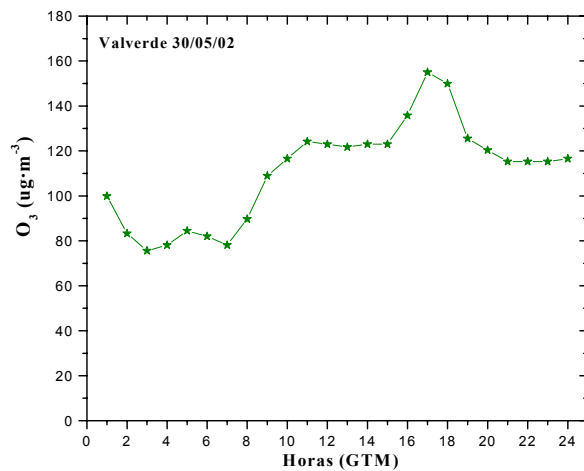
(5)



(6)



(7)



(8)

**Figura 5.15.** Evolución diaria del ozono en distintos días.

(5) En ocasiones durante la noche la concentración de ozono aumenta, produciéndose un máximo secundario. Generalmente estos incrementos están asociados con cambios en la dirección o velocidad del viento, y con situaciones de brisa. Este comportamiento del ozono se registró el 25 de septiembre de 2000 en Cartaya (figura 5.15). En su ciclo diario se puede observar como se alcanza un máximo nocturno a las 3 horas. Este día se tenía brisa de tipo 1 en la zona, y el incremento de ozono coincidió con la transición de brisa marina a terrestre y el máximo nocturno se produjo cuando soplabla la brisa de tierra.

(6) Los ciclos diarios de gran amplitud se han medido en las tres estaciones costeras, pero quizás con mayor frecuencia e intensidad en el emplazamiento de Cartaya. El 24 de abril de 2002 se registró en Cartaya un ciclo diario que presentaba una amplitud de  $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Durante la noche el ozono se mantiene constante con concentraciones alrededor de los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  o  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , pero a las 7 horas comienza a subir de forma rápida, alcanzando los  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas. Estas son situaciones en las que los mecanismos tanto de producción y transporte son de la misma intensidad que los de eliminación.

(7) En la estación de Valverde el 4 de julio de 2002 se registra un ciclo de ozono que se caracteriza por presentar concentraciones elevadas durante un gran número de horas al día. Este día en la zona se tenía brisa de tipo 1. Durante la noche se observa el máximo secundario nocturno que con frecuencia ocurre bajo este tipo de brisas. A partir de las 7 horas el ozono comienza a incrementarse y en 3 horas se pasa de tener  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este ascenso tan elevado en este intervalo tan corto de tiempo no puede ser debido a la producción fotoquímica, sino muy probablemente al proceso de fumigación de estratos de reserva. Desde las 10 horas y hasta las 24 horas la concentración se mantiene constante el ozono que se mide durante este período de 14 horas será la suma del formado ese día en ese lugar más el ozono fresco que va llegando desde la zona de la costa. Es a las 24 horas del día 4 cuando muy probablemente la brisa deja de soplar y por tanto, de transportar ozono y durante las siguientes 6 horas, ya del día 5, el ozono tiende a descender siendo eliminado.

(8) Existen ciclos diarios en los que el máximo diario se produce muy tarde, este tipo de comportamientos se presentan generalmente en estaciones del interior. En Valverde el 6 de mayo de 2001, se produjo un máximo a las 17 horas. A las 8 horas la concentración de ozono comienza a aumentar, alcanzándose una concentración de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 11 horas, la cual se mantiene hasta las 15 horas. A partir de estos momentos el transporte de ozono, hace incrementarse las concentraciones. Este aporte puede ser horizontal, con una masa de aire rica en ozono, que llegue a la zona, o bien vertical, con estratos de reserva que pudieran estar en capas más altas. El desarrollo de la capa límite convectiva alcanzaría a estas horas la altura de los estratos de reserva y los procesos de mezcla harían que este ozono alcanzara la superficie. La acción de estos mecanismos de forma independiente o conjuntamente serían los causantes de este aumento de ozono, hipótesis que habría que corroborar en el futuro con el estudio vertical en este tipo de situaciones.

## 5.6. Análisis de los máximos de ozono

Para el análisis de las concentraciones máximas y mínimas diarias de ozono se ha utilizado la misma metodología, presentándose los resultados obtenidos en este apartado y en el siguiente.

Se comienza realizando una exposición de los rangos de concentraciones máximas y mínimas, en forma de distribución frecuencial en cada estación de medida. Para complementar estos gráficos se muestran también una serie de estadísticos los cuáles permiten un conocimiento más detallado de estas distribuciones. Seguidamente, se realiza también una distribución frecuencial, pero de la hora de ocurrencia de los máximos y de los mínimos de ozono.

### 5.6.1. Concentraciones máximas de ozono

En la figura 5.16 se presenta la distribución frecuencial por estaciones del año, y emplazamientos de medida, de las concentraciones máximas diarias de ozono. Para la interpretación y análisis de estas figuras se utilizará también los estadísticos de la tabla 5.6, donde hay información de la media, la moda, la mediana, el coeficiente de asimetría, la curtosis y el rango.

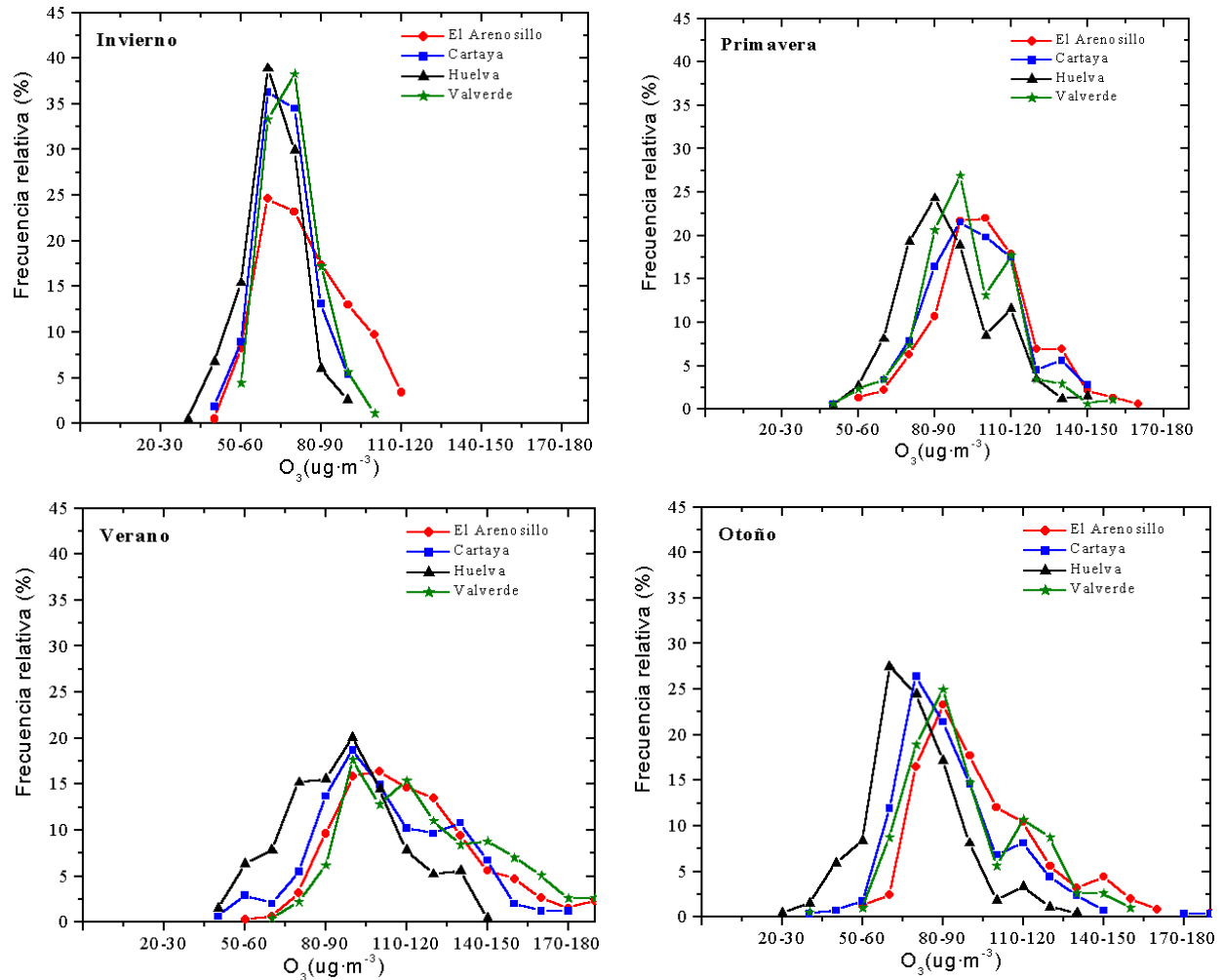


Figura 5.16. Histogramas estacionales de las concentraciones máximas de ozono.

Durante los meses de invierno las concentraciones máximas de ozono están comprendidas entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con valores medios que oscilan entre los  $67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva y los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de El Arenosillo. No parece que se produzcan máximos anómalos, puesto que los valores de la media y la mediana son muy similares. Las distribuciones, como puede observarse son bastante simétricas, con coeficientes de asimetría positivos en todos los casos.

Se obtiene curtosis negativas en El Arenosillo y en Cartaya, lo cual indica el achatamiento de la distribución, mayor en el caso de El Arenosillo, ya que en este lugar la concentración máxima presenta mayor variabilidad (también tiene el rango más elevado), por el contrario, se obtienen curtosis positivas en Valverde y cercana a cero en Huelva.

Durante la primavera las concentraciones máximas están comprendidas entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con valores medios de  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva y  $104 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo. La similitud entre la media y la mediana vuelve a indicar la no existencia de valores anómalos. Todas las estaciones de medida presentan simetría positiva, siendo la distribución de Huelva la más asimétrica. Y el coeficiente de curtosis indica que todas están por encima de lo que sería la distribución normal (curtosis positiva), siendo la elevación mayor en el caso de Valverde.

	El Arenosillo	Cartaya	Huelva	Valverde	
Invierno	Media	79.6	71.4	66.9	74.4
	Desviación	15.9	10.3	11.1	9.6
	Moda	63	77	61	77
	Mediana	78	70	68	74
	Asimetría	0.40	0.13	0.08	0.46
	Curtosis	-0.64	-0.08	0.09	0.38
	Max	119	99	99	106
	Mínimo	42	46	40	54
	Rango	76	53	59	53
Primavera	Media	104.5	101.3	90.7	97.3
	Desviación	19.3	18.4	18.4	18.5
	Moda	96	108	88	92
	Mediana	104	101	88	95
	Asimetría	0.21	0.20	0.54	0.22
	Curtosis	0.44	0.11	0.38	0.85
	Máximo	167	150	150	158
	Mínimo	52	49	47	46
	Rango	115	101	102	111
Verano	Media	116.4	107.7	92.1	121.6
	Desviación	26.1	25.4	21.9	26.7
	Moda	97	102	92	100
	Mediana	112	105	92	117
	Asimetría	0.77	0.19	0.13	0.55
	Curtosis	0.62	-0.25	-0.40	-0.36
	Máximo	207	186	197	195
	Mínimo	55	49	41	65
	Rango	152	127	106	129
Otoño	Media	98.6	88.5	74.0	93.3
	Desviación	22.7	20.7	17.2	21.6
	Moda	79	77	69	85
	Mediana	93	83	73	87
	Asimetría	0.92	1.09	0.57	0.67
	Curtosis	0.64	2.22	0.96	0.00
	Máximo	182	187	135	158
	Mínimo	57	38	29	38
	Rango	126	148	106	119

**Tabla 5.6.** Estadísticos de las distribuciones en frecuencias de las concentraciones máximas diarias de los cuatro emplazamientos de medida, en las cuatro estaciones del año. Media ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), moda ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), mediana ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), asimetría, curtosis y rango ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

En verano los máximos más frecuentes se miden en el rango entre  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , la variabilidad de concentraciones máximas es mayor. Los valores medios oscilan entre los  $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Huelva y los  $122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde. Las diferencias entre la media y la mediana son ligeramente superiores, a las encontradas en las distribuciones de los meses anteriores, lo que indicaría la existencia de máximos anómalos (Adame et al., 2004a).

Como se puede observar en la figura 5.16, en verano se encuentran máximos superiores a los  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en el caso de las estaciones de Valverde y El Arenosillo se obtienen máximos superiores a los  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

En general, en verano estas distribuciones son menos simétricas, sobre todo en El Arenosillo y en Valverde, lo cual es el reflejo de que hay un desplazamiento de máximos superiores a los  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El coeficiente de curtosis es negativo en todos los lugares excepto en El Arenosillo, esto muestra el achatamiento de las distribuciones.

Por último, en otoño las concentraciones mínimas más frecuentes se registran entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con valores medios de los máximos de  $74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva y  $98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo. Existen diferencias entre la media y la mediana, reflejo de los máximos que existen a partir de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , situados en la parte derecha de la distribución.

Los coeficientes de asimetría son los más elevados de todo el año, siendo por tanto estas distribuciones asimétricas. Los coeficientes de curtosis son todos positivos, destacando el de Cartaya, indicando este hecho que las distribuciones son elevadas.

### 5.6.2. Hora de ocurrencia de los máximos de ozono

No sólo es interesante conocer las características que presentan las distribuciones de las concentraciones máximas, sino también la de las horas de ocurrencia de estos máximos. Para ello, se muestran en la figura 5.17 la distribución frecuencial de las horas de ocurrencia del máximo en las cuatro estaciones del año y en los cuatro lugares de medida.

En invierno el máximo se produce con una frecuencia del 50% entre las 14 y las 16 horas, seguido de los intervalos horarios entre las 12 y las 14 horas y el de las 16 y las 18 horas, en los que el máximo se produce con una frecuencia de entre el 15% y el 20%.

A destacar son los máximos diarios que se producen en los intervalos horarios entre las 21 y las 24 horas, y entre la medianoche y las 10 horas, máximos nocturnos que serán analizados con más detalle en el siguiente capítulo.

En los meses de primavera las concentraciones máximas acontecen con una frecuencia entre el 25% y el 40% según la estación de medida, en el intervalo horario comprendido entre las 14 y las 18 horas. Se puede observar un mayor desplazamiento hacia la derecha de la distribución, respecto a los meses de invierno, causado por el mayor número de horas de Sol que hace que los máximos ocurren con mayor frecuencia en horas más tardías. Se siguen presentando máximos nocturnos, aunque con menor frecuencia que en invierno.

En verano las distribuciones son más achatadas y de mayor rango, esto viene originado porque se pueden encontrar máximos entre las 12 y las 20 horas. Se puede observar que los máximos nocturnos ocurren con menor frecuencia e incluso los que se producen desde media noche hasta las 8 horas han desaparecido, excepto en la estación de Valverde.

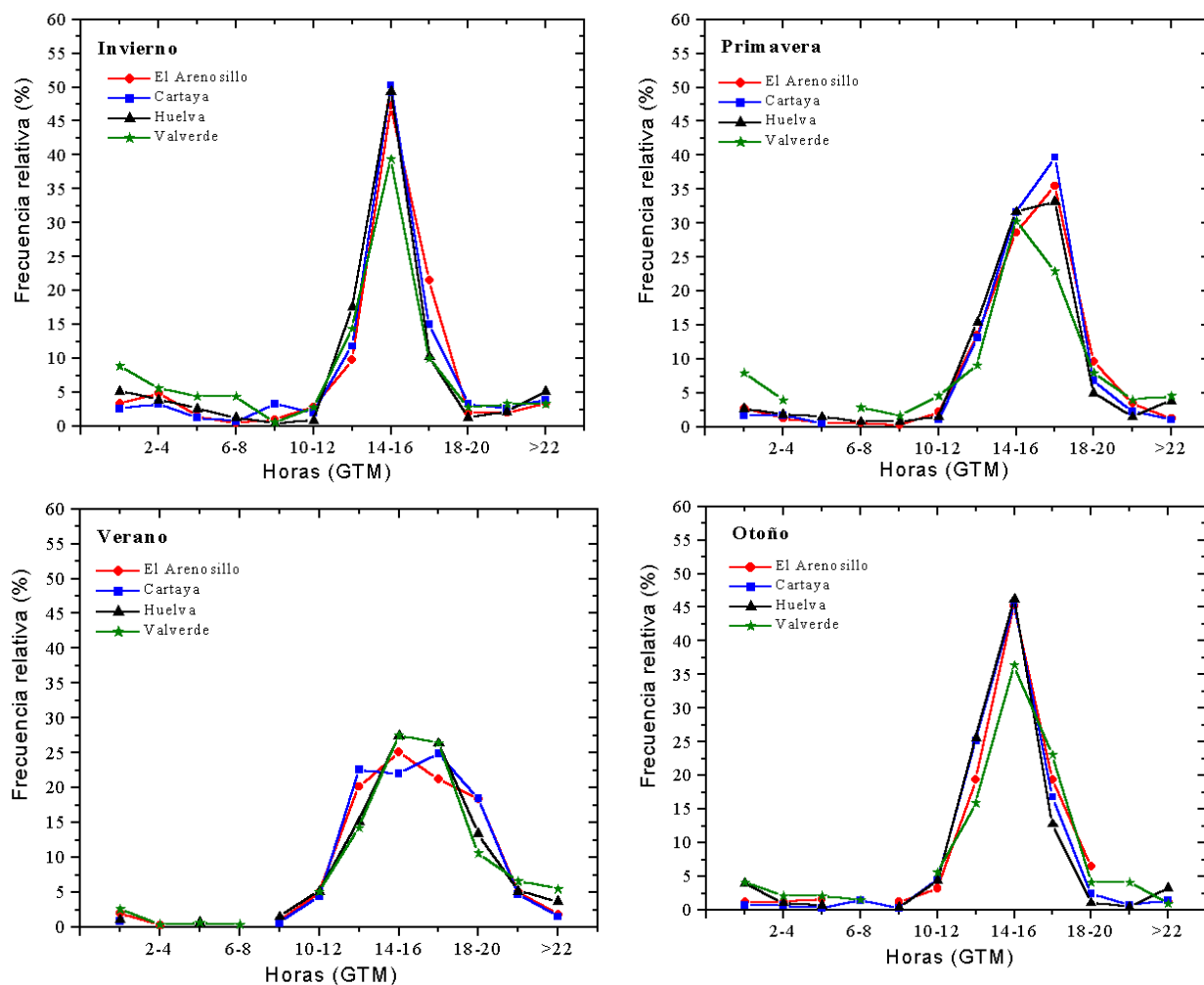


Figura 5.17. Histogramas estacionales de las horas de ocurrencia de las concentraciones máximas de ozono.

En los máximos otoñales las distribuciones vuelven a presentar un comportamiento similar a las del período invernal, con un intervalo horario de ocurrencia del máximo más localizado entre las 14 y las 16 horas. De nuevo vuelven a cobrar cierta importancia los máximos acontecidos entre las 10 y las 12 horas y los del intervalo entre las 16 y las 18 horas. Los máximos nocturnos se presentan nuevamente con mayor frecuencia.

## 5.7. Análisis de los mínimos de ozono

### 5.7.1. Concentraciones mínimas

En la figura 5.18 se ha representado la distribución frecuencial de las concentraciones mínimas de ozono y en la tabla 5.7 algunos estadísticos que ayudarán a la interpretación de estas distribuciones. Como era esperable, las distribuciones son muy diferentes a las de los máximos. Se observa que el comportamiento durante los meses de invierno difiere de unas estaciones a otras. En El Arenosillo y Valverde los valores más frecuentes están comprendidos entre los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente, con medias de  $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y de  $48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde. Sin embargo, en Huelva y Cartaya los valores más frecuentes del mínimo se sitúan en el rango comprendido entre los  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , indicando este hecho que los procesos de eliminación de ozono en estos meses y en estos lugares son más efectivos que en El Arenosillo o Valverde, ya que se obtienen mínimos más pequeños.

Las distribuciones presentan una gran asimetría en Cartaya y Huelva, debido a la mayor frecuencia de concentraciones en rangos pequeños y el coeficiente de curtosis es positivo y alto en estos mismos emplazamientos, siendo negativo en El Arenosillo y Valverde, reflejo de distribuciones más achatadas.

En la primavera la distribución de los mínimos sigue mostrando diferencias entre unas estaciones y otras. La distribución de Cartaya es la más elevada y asimétrica, debido a que se siguen registrando con gran frecuencia mínimos con concentraciones muy bajas. Las distribuciones de Huelva, El Arenosillo y Valverde se muestran desplazadas unas respecto a otras hacia la derecha, lo cual se refleja en los valores de sus medianas. La asimetría es del mismo orden en Huelva y Valverde y menor en El Arenosillo. Los coeficientes de curtosis son negativos en El Arenosillo y Huelva, por ser más achatados que las de Valverde y de Cartaya, que presenta la curtosis más alta.

En los meses de verano, las diferencias en los mínimos son más acusadas entre los diferentes emplazamientos. Las distribuciones se presentan desplazadas hacia la derecha unas respecto a otras, debido a ello se obtienen los valores de sus medianas que fluctúan entre los  $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya y los  $61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Valverde.

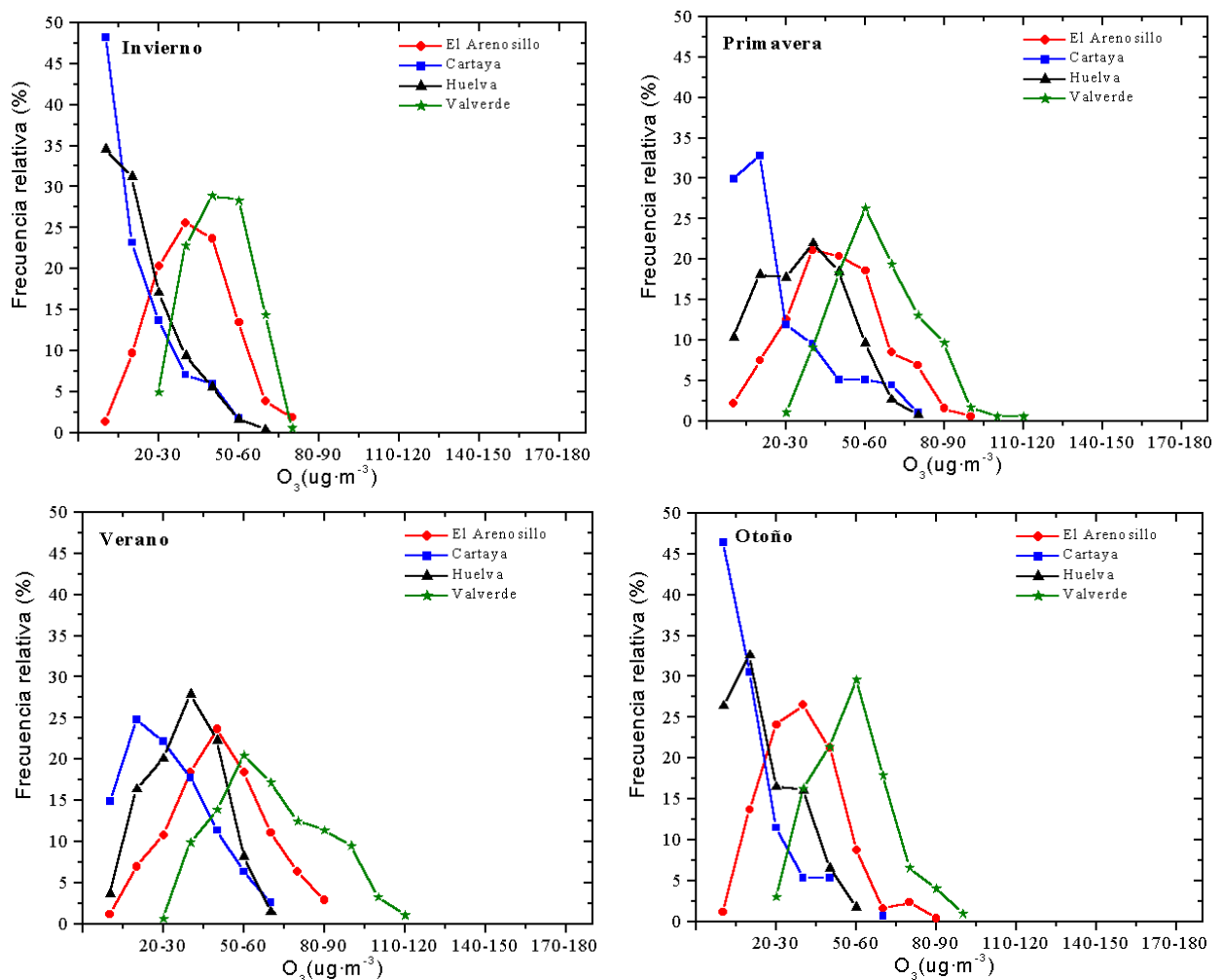


Figura 5.18. Histogramas estacionales de las concentraciones mínimas de ozono.

Estas diferencias reflejan que los procesos de eliminación deben ser distintos en unos puntos y otros. Las distribuciones de El Arenosillo, Huelva y Valverde presentan asimetrías pequeñas, muy cercanas a la normal.

La curtosis es negativa en todas las distribuciones, por lo que las curvas son bastante achatadas, esto indica que tienen colas, sobre todo la de Valverde, con una cola hacia la derecha que alcanza el rango de los  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , revelando este hecho que en este lugar se pueden encontrar concentraciones mínimas de este valor.

	El Arenosillo	Cartaya	Huelva	Valverde	
Invierno	Media	37.4	16.5	18.2	47.5
	Desviación	14.4	12.2	12.1	10.7
	Moda	42	8	8	54
	Mediana	37	10	13	47
	Asimetría	0.26	1.42	1.25	-0.22
	Curtosis	-0.05	1.03	0.87	-0.78
	Máximo	78	55	64	70
	Mínimo	4	8	8	23
	Rango	75	47	56	47
Primavera	Media	44.0	22.0	31.5	59.8
	Desviación	17.5	17.4	16.2	15.8
	Moda	48	8	8	59
	Mediana	44	14	31	59
	Asimetría	0.16	1.33	0.31	0.37
	Curtosis	-0.31	0.75	-0.67	0.10
	Máximo	96	79	78	113
	Mínimo	8	8	8	22
	Rango	88	72	70	91
Verano	Media	45.4	26.9	33.3	65.2
	Desviación	17.2	15.1	13.6	19.9
	Moda	46	8	38	46
	Mediana	45	24	33	61
	Asimetría	0.08	0.60	-0.01	0.27
	Curtosis	-0.46	-0.49	-0.76	-0.62
	Máximo	87	68	67	114
	Mínimo	5	8	8	20
	Rango	82	60	59	94
Otoño	Media	35.1	15.7	20.4	53.6
	Desviación	14.6	11.2	12.1	13.7
	Moda	40	8	8	54
	Mediana	35	11	17	54
	Asimetría	0.52	1.76	0.82	0.41
	Curtosis	0.29	2.60	-0.39	0.38
	Máximo	84	61	54	92
	Mínimo	6	8	8	21
	Rango	77	54	46	71

**Tabla 5.7.** Estadísticos de las distribuciones en frecuencias de las concentraciones mínimas diarias de las cuatro estaciones de medida en las cuatro estaciones del año. Media ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), moda ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), mediana ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), asimetría, curtosis y rango ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Las distribuciones de las concentraciones mínimas que se han obtenido para los meses de otoño son muy similares a las del invierno. De nuevo Cartaya muestra concentraciones mínimas dentro del rango de entre  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  con frecuencias superiores al 45%.

Las concentraciones mínimas más frecuentes en El Arenosillo se dan en el rango comprendido entre los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y en Valverde entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Las medianas son similares (oscilando en valores entre  $11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en Cartaya y Huelva, y mayores en El Arenosillo ( $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) y Valverde ( $54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), lo cual indica el desplazamiento de la distribución.

La asimetría es positiva, presenta evidentemente los mayores coeficientes en Cartaya y Huelva, al igual que la curtosis que presenta un valor de 2.60 para la distribución de Cartaya y valores más bajos, distribuciones más achatadas, en el resto. En El Arenosillo y Valverde se encuentran mínimos superiores a los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , aunque con frecuencias inferiores al 5%.

### 5.7.2. Hora de ocurrencia de los mínimos de ozono

Con el fin de conocer la hora de ocurrencia de las concentraciones mínimas diarias se han calculado y representado la frecuencia de ocurrencia del mínimo en diferentes intervalos horarios. Estos resultados se exponen en la figura 5.19.

Para los meses de invierno el mínimo se puede presentar con mayor frecuencia entre las 6 y las 8 horas o bien entre las 20 y las 22 horas. En los mínimos de primeras horas de la mañana, se observa un desplazamiento de la distribución de Valverde, en la cual el intervalo horario más frecuente está desplazado 2 horas respecto al resto de emplazamientos. Se observa como se pueden encontrar mínimos a cualquier hora del día, siendo las menos frecuentes (por debajo del 5%) las que se producen en las horas centrales del día.

En los meses de primavera el intervalo horario de las 6 a las 8 horas muestra una mayor frecuencia de ocurrencia, con valores por encima del 35%. Menor frecuencia muestran los mínimos que ocurren en las horas centrales del día, entre el 1% y el 2%, y frecuencias similares a las que se encontraban en los meses de invierno se obtienen para la primavera en las horas finales del día, aunque se obtiene que el mínimo ocurre de forma más frecuente a partir de las 22 horas.

En el período estival, la distribución bimodal que se ha encontrado en los meses precedentes, ya no se obtiene aquí de forma tan clara. La frecuencia máxima se obtiene entre el período de las 6 y las 8 horas, seguida de un máximo con carácter secundario a partir de las 22 horas. Valverde, junto con Cartaya, aunque esta última en un intervalo horario menor, son los lugares que siguen presentado mínimos en las horas centrales del día, aunque las frecuencias son muy bajas.

En los meses de otoño los mínimos se siguen obteniendo con mayor frecuencia entre las 6 y las 8 horas, destaca Huelva con un 55% de casos dentro de este intervalo horario, los mínimos que acontecen pasadas las 21 horas siguen teniendo importancia, entre el 10% y el 15% de los casos, y en las horas centrales del día vuelven ocurrir mínimos diarios en las estaciones de El Arenosillo y Huelva.

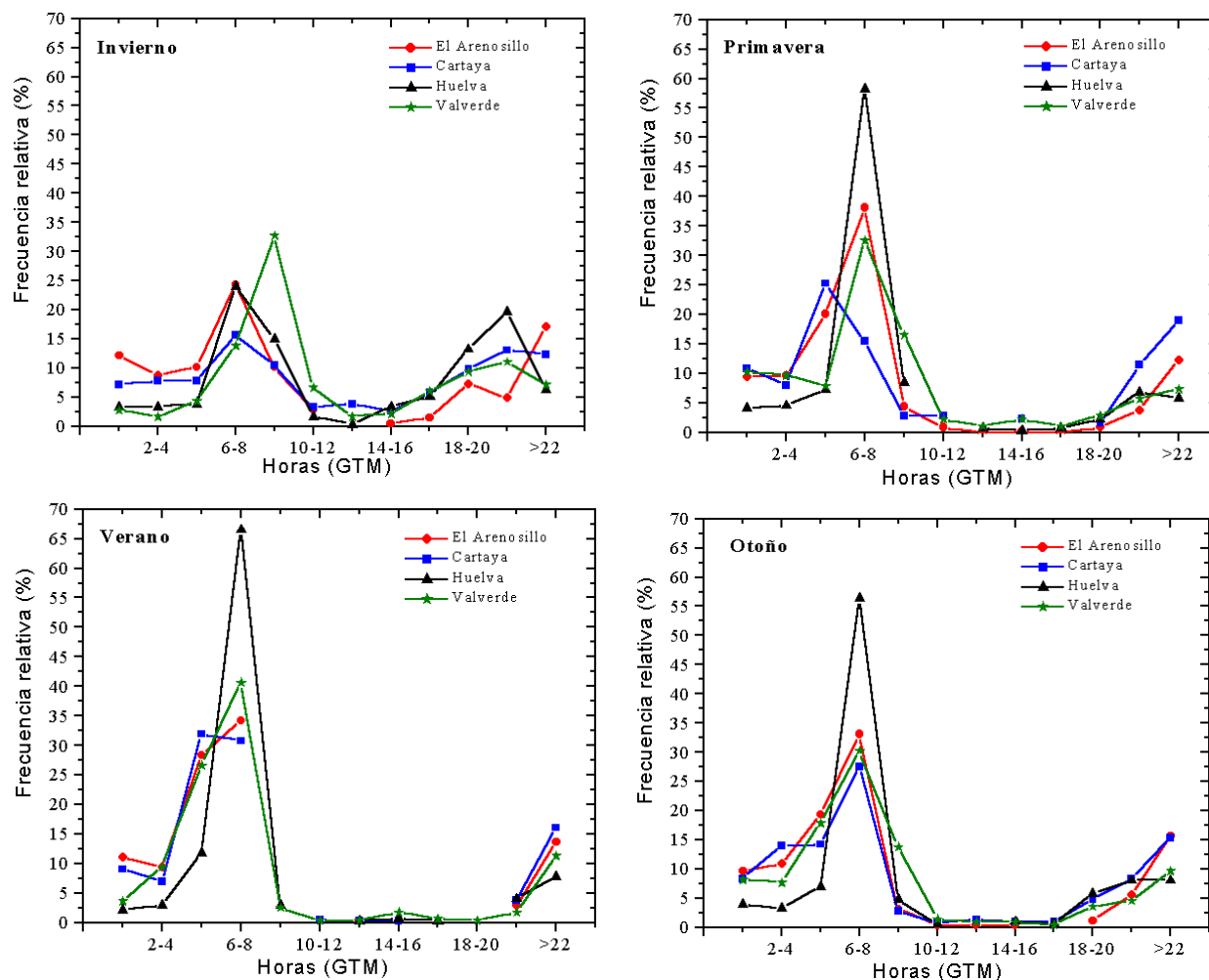


Figura 5.19. Histogramas estacionales de las horas de ocurrencia de las concentraciones mínimas de ozono.

De forma general se puede resumir indicándose que los mínimos ocurren a lo largo del año con mayor frecuencia en dos intervalos horarios, entre las 6 y las 8 horas y pasadas las 22 horas. La causa de la ocurrencia de los mínimos en el primer período se debe a que el ozono durante la noche ha ido decreciendo, fundamentalmente debido a los procesos de deposición seca, favorecidos por la presencia de la inversión térmica, condiciones estables que inhiben la mezcla vertical y favorecen el confinamiento de sustancias en las capas más bajas de la atmósfera. A estas horas las concentraciones de ozono presentes en el aire y que se formaron el día anterior, son muy pequeñas.

Los mínimos que se producen en las últimas horas del día, tienen sus causas en el cese de la actividad fotoquímica, momento en el cual los procesos de eliminación química cobran mayor intensidad, produciéndose estos mínimos por la interacción con otras sustancias, como el NO.

## 5.8. Relación de diferentes componentes atmosféricos con las concentraciones de ozono superficial

### 5.8.1. Contenido total de ozono y ozono superficial

Cuando se descubrió el ozono superficial se pensó que éste sólo estaba en la capa más baja de la atmósfera, posteriormente y como ya se ha mencionado, se descubrió que la mayor concentración de ozono se encontraba en regiones de la atmósfera de mayor altitud.

Con la ocurrencia de episodios contaminantes de ozono en la década de los 50 en diferentes partes del mundo, se quiso conocer cuál era el origen de estas altas concentraciones a nivel superficial y la primera explicación que se dio fue que este ozono tenía un origen estratosférico.

A medida que se fue avanzando en el conocimiento del ozono en las capas bajas de la atmósfera, se pudo demostrar que el origen estratosférico era una de las fuentes del ozono que se medía en la región troposférica, pero no la única, ni la más importante (Levy et al., 1985; Janach, 1989).

Para que el ozono presente en la estratosfera llegue a la troposfera tiene que atravesar la tropopausa y que se produzca lo que se conoce como intercambio entre la estratosfera y la troposfera, procesos que en inglés se conocen por las siglas STE (Stratospheric-tropospheric exchange). Este proceso no se produce de forma continua, sino en determinadas épocas del año, siendo de mayor intensidad en ciertas latitudes (Borrell et al., 1997).

Una vez que el ozono de origen estratosférico ha alcanzado la zona más alta de la troposfera, puede seguir descendiendo dentro de la troposfera libre, y por ello, en estaciones remotas y de elevada altitud que se encuentran dentro de la troposfera libre, el ozono que se mide tiene mayoritariamente un origen estratosférico (Liu et al., 1980).

Ahora bien, en zonas de menor altitud, la presencia de ozono de origen estratosférico es menos probable, puesto que además al ya citado intercambio entre la estratosfera y la troposfera, tiene que producirse un intercambio entre la troposfera libre y la capa límite planetaria (PBL) para que el ozono pueda alcanzar la capa más cercana a la superficie terrestre.

Determinar que el ozono medido en un lugar tiene un origen estratosférico no es algo trivial y para hacerlo se suelen utilizar elementos traza que sólo se encuentran en la estratosfera, como el  $^7\text{Be}$ , los cuales darán información de cuándo se producen este tipo de procesos. De esta forma cuando se mide un máximo de  $^7\text{Be}$  a nivel superficial, se puede conocer que se han producido intercambios entre la estratosfera y la troposfera libre, y entre ésta y la PBL.

Por todo lo mencionado, se deduce que en estaciones a nivel del mar, el ozono con origen estratosférico es difícil de encontrar.

Los procesos físico-químicos que llevan a la formación y destrucción de ozono estratosférico son diferentes a los del ozono troposférico y superficial, por tanto, el comportamiento que tienen uno y otro suelen presentar diferencias tanto espaciales como temporales.

Cuando se plantea la cuestión sobre, qué posible relación puede tener el contenido total de ozono y el ozono superficial medido en un mismo lugar, se pueden hacer varias disquisiciones:

- El ozono superficial forma parte del contenido total de ozono que se mide de forma integrada en toda la columna atmosférica, por tanto, variaciones del ozono superficial pudieran producir variaciones en la medida del contenido total, siempre que el ozono superficial fuera un porcentaje significativo del total. Pero si no fuera así (como mayoritariamente se afirma en la literatura) situaciones de eventos contaminantes, como los que acontecen en los meses de verano, no afectarían de forma apreciable al contenido total.

- Por otro lado, las variaciones en el contenido total, se deberán al aumento o disminución del ozono en la región estratosféricas, pero ¿cómo afectarían estas variaciones al ozono medido en la superficie a nivel del mar?. Se ha demostrado en algunos estudios que en regiones remotas la variación corta del contenido total de ozono (de días a semanas) puede forzar cambios en la fotoquímica de la troposfera y en consecuencia en la distribución de ozono (Isaksen et al., 2004).

La existencia de medidas simultáneas del contenido total de ozono y de ozono superficial en la ESA de El Arenosillo, ha llevado a plantearse qué posible relación o influencia pudiera tener el ozono superficial en el contenido total o viceversa.

Para ello se ha representado los valores medios diarios del contenido total y del ozono superficial en las cuatro estaciones del año (figura 5.20). En general las correlaciones encontradas entre ambas series de medidas son bajas, lo cual indicaría que la influencia y relación entre ambas series es también pequeña.

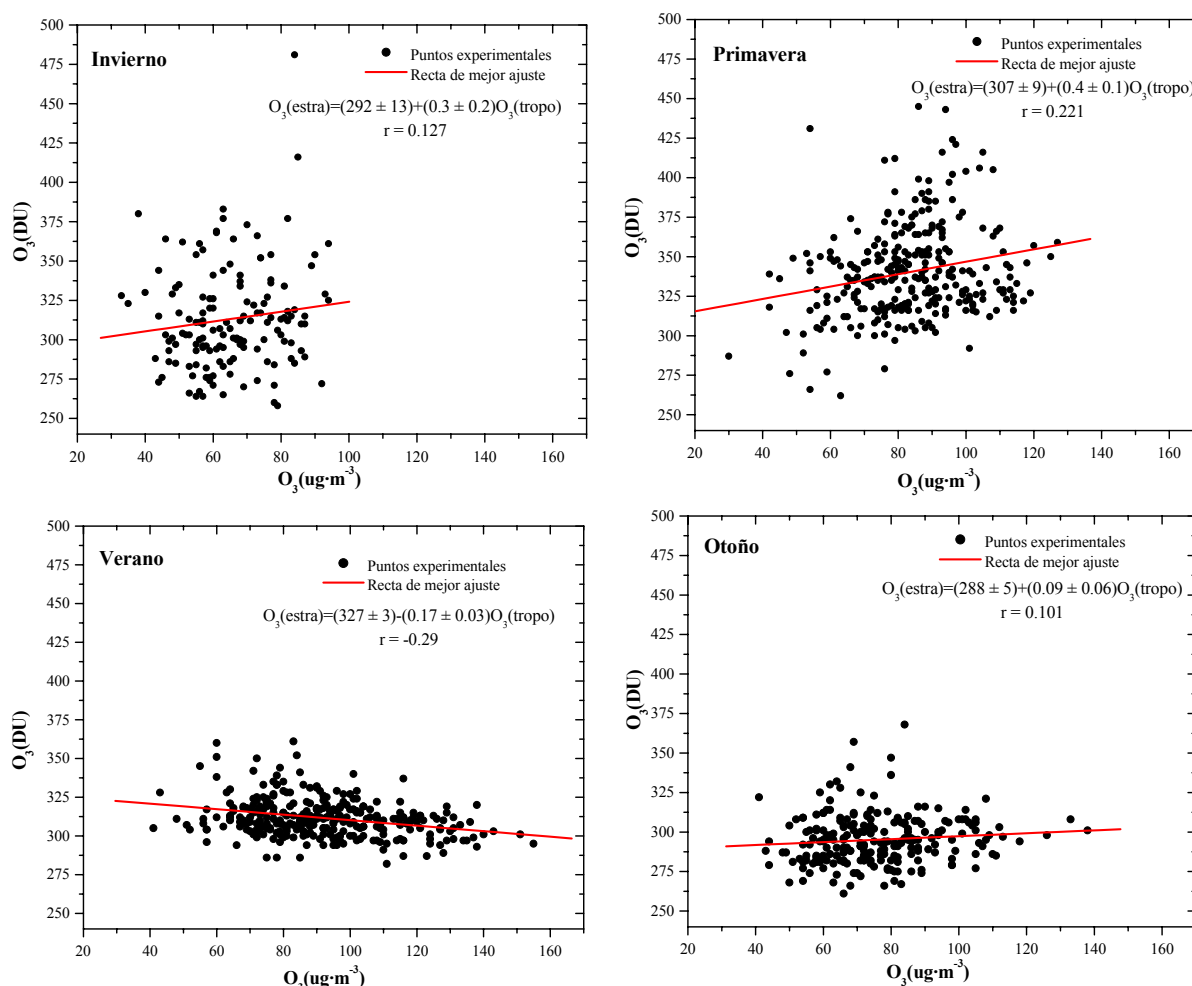


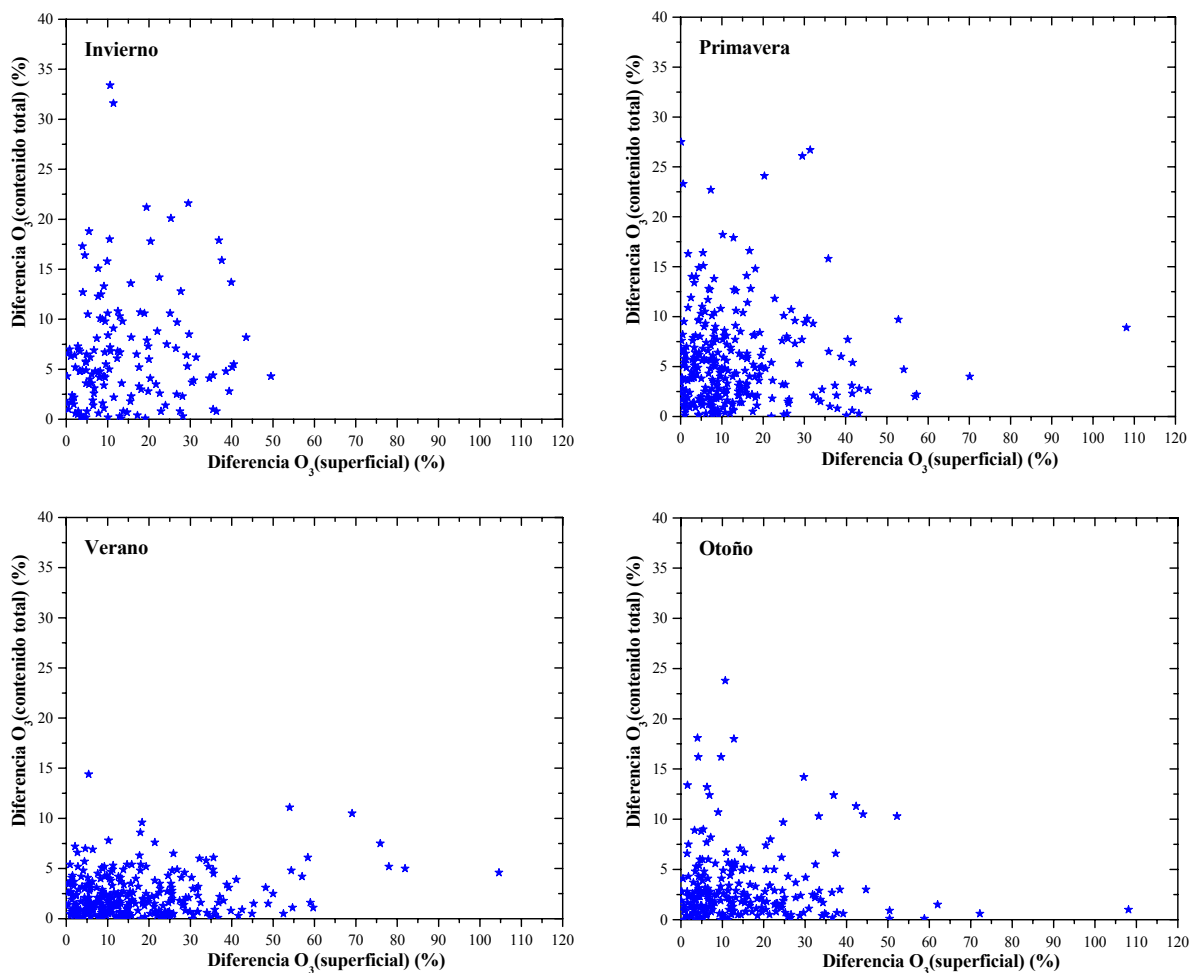
Figura 5.20. Contenido total de ozono frente a la concentración superficial de ozono y recta de mejor ajuste.

En invierno y otoño las correlaciones son más bajas, pero las nubes de puntos presentan mayor dispersión en invierno y primavera, pudiendo deberse este hecho a que en esta época el contenido total de ozono presenta mayor variabilidad. La dispersión de las nubes de puntos es menor en los meses de verano y otoño, debido muy probablemente a que la variabilidad del contenido total es menor en estos meses.

Cabe destacar que las pendientes de las rectas de mejor ajuste de invierno, otoño y primavera son positivas, pero la del verano es negativa. La correlación negativa que se encuentra en verano se pudiera deber a que en esta época el ozono total presenta una tendencia decreciente, esto favorece que los niveles de radiación ultravioleta que llegan a la superficie sean más altos, favoreciendo una mayor actividad fotoquímica, y consecuentemente mayor formación de ozono superficial.

Para conocer si la variación del ozono total pudiera afectar a la variación del ozono superficial o viceversa se ha calculado y representado la diferencia porcentual entre las medidas tanto de ozono total como superficial medidos un día y el medido el día anterior (figura 5.21).

Se obtiene que las diferencias porcentuales en el ozono total son mayores en invierno y primavera, con máximos cercanos al 35% en invierno (como ya se ha citado debido a su mayor variabilidad en estos meses), por el contrario las menores diferencias se encuentran en verano y otoño, con máximos del 15% en verano. El ozono superficial muestra diferencias máximas entre el 40% y el 60% en invierno, primavera y otoño, y algo mayores en verano. Estos hechos muestran algo ya conocido, que el ozono superficial presenta una mayor variabilidad diaria que el contenido total de ozono.



**Figura 5.21.** Diferencia porcentual de los valores medios diarios entre un día y el siguiente del contenido total de ozono y de la concentración de ozono superficial.

Así, se obtiene que diferencias del entre el 10% y el 20% en las medidas de ozono superficial en invierno, primavera y otoño se pueden traducir en variaciones de entre el 15% y el 20% del ozono total, por lo que las diferencias de ozono superficial entre un día y otro se traducen en diferencias muy similares en el ozono total.

Por último, diferencias elevadas de entre el 40% y el 60% en las concentraciones de ozono superficial en verano se traducen en diferencias muy pequeñas, máximas del 5%, en el ozono total, demostrándose que la gran variabilidad que muestra este gas en las capas superficiales en verano no tiene la misma respuesta en la región estratosférica. De estos hechos se deduce la escasa o nula relación entre el ozono de origen estratosférico y el ozono formado en la baja troposfera. Hechos que deberán ser corroborados con estudios orientados a aclarar este tipo de relaciones y procesos de intercambio, los cuales se esperan realizar en el futuro.

### 5.8.2. Ozono superficial y óxidos de nitrógeno

Como ya se ha mencionado en esta memoria de Tesis, los óxidos de nitrógeno juegan un papel fundamental en el ciclo de formación y destrucción del ozono a nivel superficial. De tal forma que la distribución de óxidos de nitrógeno, en relación a la distribución de COV, determinará la cantidad de ozono que es producido o destruido en la troposfera (Cobeck y McKenzie, 1994).

Con objeto de relacionar cómo afecta la variación de la concentración de  $\text{NO}_x$  a la variabilidad de la concentración de ozono, se deben tener medidas simultáneas de ambas especies en el mismo lugar o en lugares muy próximos.

De las estaciones de medida disponibles para realizar esta investigación, en ninguna de ellas se han tenido monitores de ozono y  $\text{NO}_x$  midiendo conjuntamente. Ahora bien, en Huelva capital se dispone de medidas de  $\text{NO}_x$  realizadas por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, concretamente en la estación de La Orden. Aunque estas medidas no se hacían en el mismo emplazamiento en el que se medía ozono sí estaba en un lugar relativamente cercano. Por ello, se ha utilizado esta serie de medidas de  $\text{NO}_x$  de la estación de La Orden para relacionarla con la serie de ozono.

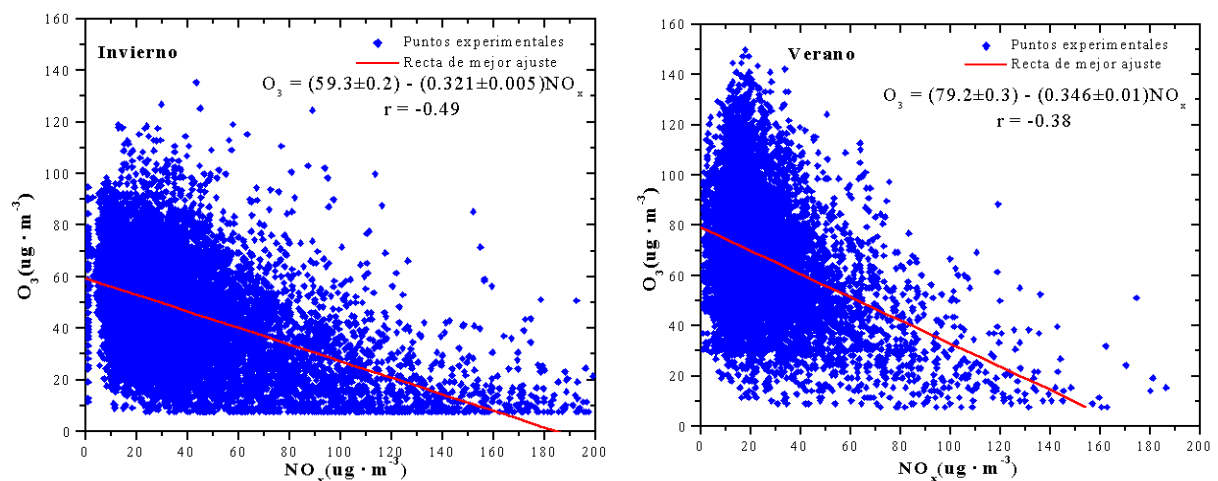
Como un primera acercamiento, y con el fin de determinar la relación existente que presentan estas dos series de medida, se han representado los valores medios horarios de  $\text{NO}_x$  y de  $\text{O}_3$  en la época de invierno y verano, abarcando el primer período los meses de octubre a marzo y el segundo los meses de abril a septiembre (figura 5.22).

Como se puede observar, las concentraciones más bajas de  $\text{NO}_x$  llevan a tener concentraciones altas de  $\text{O}_3$  y a medida que se aumenta la concentración de  $\text{NO}_x$  los valores de ozono son más bajos, de tal forma que concentraciones de entre  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $\text{NO}_x$  en invierno producen valores que varían entre los  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de ozono, obteniéndose con estos mismos rangos de concentraciones de  $\text{NO}_x$ , pero en el período de verano, concentraciones de ozono aun menores. Evidentemente se obtienen concentraciones máximas de  $\text{NO}_x$  mayores en invierno que en verano y a la inversa de ozono, debido al mayor consumo de  $\text{NO}_x$  en verano para producir ozono.

Si se supone una relación lineal y las nubes de puntos de la figura 5.22 se ajustan a una recta, el resultado es el que se muestra en la misma figura 5.22. Las pendientes, tanto de verano como de invierno, son negativas y los coeficientes de correlación son muy bajos, del orden de 0.3-0.4. Este hecho indicaría que realmente no existe una relación lineal entre los  $\text{NO}_x$  y el  $\text{O}_3$ , como ya era conocido.

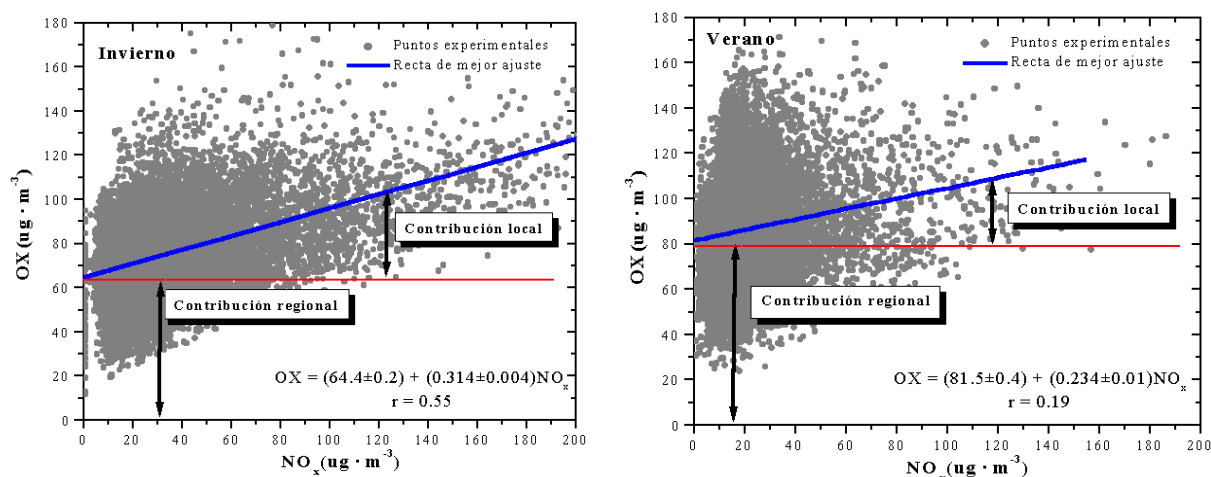
Los cortes de la ordenada con el origen se producen en  $59.3 \pm 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para el invierno y en  $79.2 \pm 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para el verano, este valor pudiera servir como una estimación del  $\text{O}_3$  de fondo existente en este lugar, entendiéndose por éste como el ozono que habría de forma natural. Estas concentraciones son muy próximas a los obtenidos en otros lugares, como Grecia donde se obtiene una concentración de fondo de  $84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano, por el mismo procedimiento (Glavas, 1999).

Otra forma de obtener información de la relación existente entre el  $\text{O}_3$  y los  $\text{NO}_x$  es analizar cómo el nivel de oxidantes, que se va a definir por OX, cambia según el nivel de  $\text{NO}_x$ , obteniéndose este coeficiente OX con la suma de  $\text{O}_3$  más  $\text{NO}_2$ . En la figura 5.23 se muestra que un incremento en el nivel de  $\text{NO}_x$  conlleva un aumento en el nivel de oxidantes, tanto en invierno como en verano. Si se ajusta la nube de puntos según una recta, se obtiene una mejor correlación para el invierno que para el verano.



**Figura 5.22.** Concentraciones de ozono y de óxidos de nitrógeno de las medias diarias medidos en invierno (octubre a marzo) y verano (abril a septiembre) en las estaciones de Huelva ( $\text{O}_3$ ) y de La Orden (Huelva capital) ( $\text{NO}_x$ ), así como la recta de mejor ajuste.

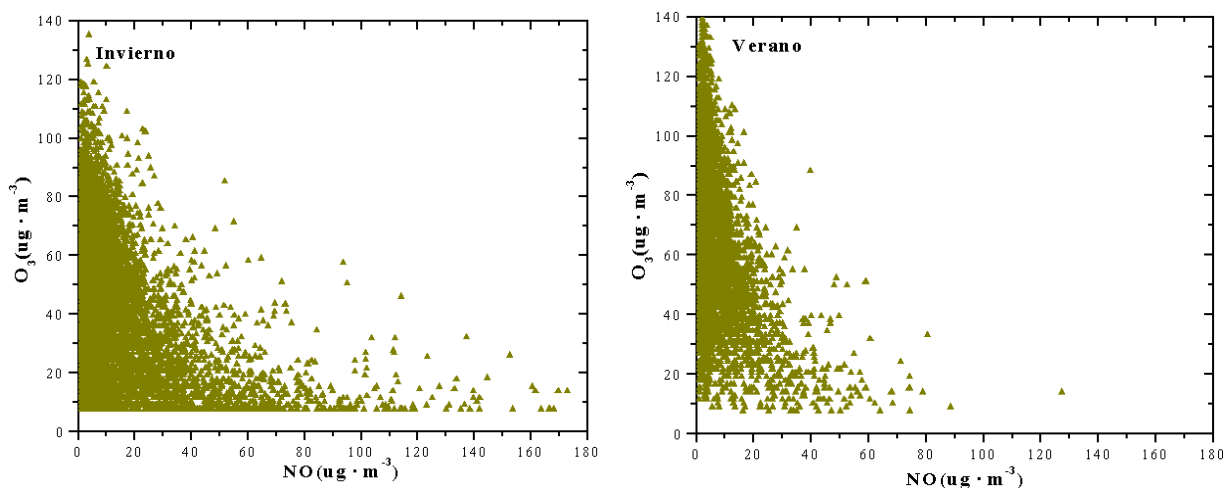
Utilizando la recta de mejor ajuste se pueden definir dos regiones, una superior en la que se incluiría la contribución local al nivel de oxidantes y otra inferior que tendría un origen regional, es decir presencia de oxidantes con baja o nula existencia de  $\text{NO}_x$ . El corte de la recta de mejor ajuste con la ordenada podría servir como un parámetro de estimación de la concentración de fondo de oxidantes, obteniéndose un valor de  $64.4 \pm 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en invierno y  $81.5 \pm 0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano. Los valores de fondo de oxidantes en invierno son muy similares a los obtenidos en diferentes localizaciones del Reino Unido, en los que se encontró una concentración de procedencia regional de  $62.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Clapp y Jenkin, 2001).



**Figura 5.23.** Relación lineal entre las concentraciones de OX ( $O_3+NO_2$ ) y de óxidos de nitrógeno medidos en invierno (octubre a marzo) y verano (abril a septiembre) en las estaciones del Huelva ( $O_3$ ) y de La Orden (Huelva capital) ( $NO_x$ ).

Seguidamente se expone el análisis realizado para conocer las variaciones de las concentraciones de  $O_3$  con los elementos que forman la familia de  $NO_x$  por separado, es decir los NO y los  $NO_2$ , así como las variaciones que experimentan NO y  $NO_2$  entre sí.

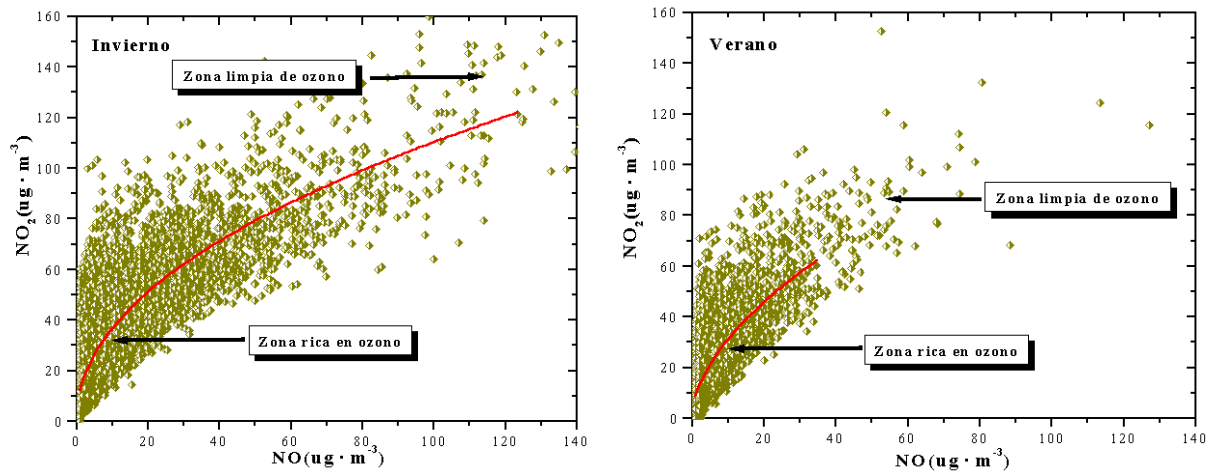
La relación de las concentraciones de  $O_3$  y NO se muestra en la figura 5.24, y lo primero que se observa es la relación no lineal existente entre estas dos sustancias. Elevadas concentraciones de  $O_3$  pueden oxidar fácilmente al NO y producir  $NO_2$ , mientras que con concentraciones bajas de  $O_3$  no se oxida tanto al NO y éste puede aumentar actuando en estas condiciones como un potente oxidante.



**Figura 5.24.** Relación no lineal entre las concentraciones de NO y  $O_3$  medidos en invierno (octubre a marzo) y verano (abril a septiembre) en las estaciones del Huelva (ozono) y de La Orden (Huelva capital) (NO).

En invierno las concentraciones de ozono son menores y los niveles de NO mayores, por el contrario, en verano las altas concentraciones de  $O_3$  hacen que sea muy poco frecuente que se alcancen máximos de NO superiores a los  $70 \mu g \cdot m^{-3}$ .

La relación entre las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> se muestra en la figura 5.25, este conjunto de puntos se puede ajustar por el método de mínimos cuadrados según una función potencial que tendría la siguiente forma (Minoura, 1999):  $[\text{NO}_2] = a [\text{NO}]^b$ , donde a y b son constantes. Se ha calculado esta curva de mejor ajuste (que se representa en la mencionada figura 5.25) y los coeficientes de esta curva se muestran en la tabla 5.8, junto con los obtenidos por Minoura (1999).



**Figura 5.25.** Relación no lineal entre las concentraciones de NO<sub>2</sub> y NO medidos en invierno (octubre a marzo) y verano (abril a septiembre) en la estación de La Orden (Huelva capital) (NO).

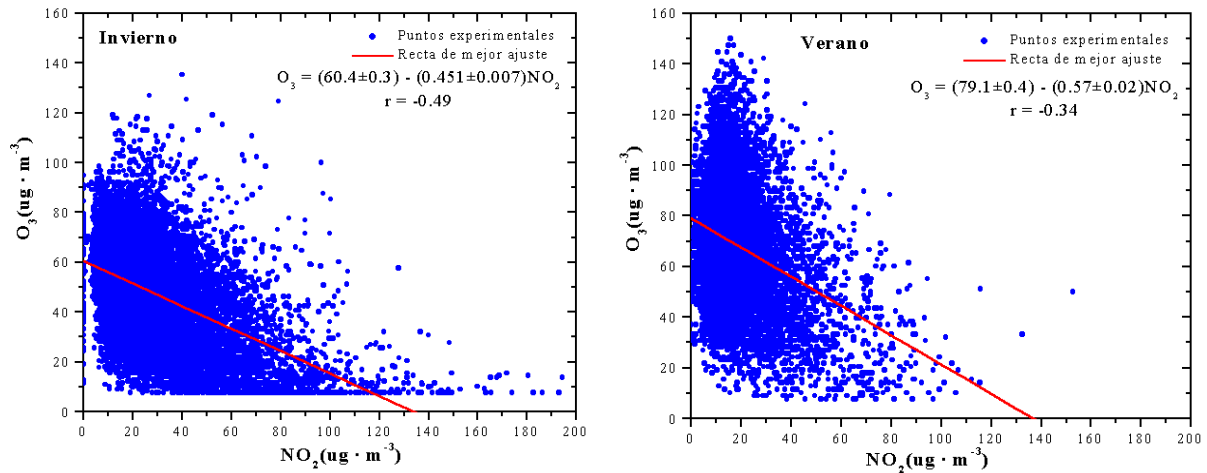
	a	b
Minoura (1999)	14	0.22
Invierno (Huelva)	$12.19 \pm 0.09$	$0.478 \pm 0.002$
Verano (Huelva)	$8.68 \pm 0.08$	$0.55 \pm 0.03$

**Tabla 5.8.** Coeficientes del ajuste por mínimos cuadrados de la curva potencial que relaciona la concentración de NO y de NO<sub>2</sub>.

Como se puede observar en la citada tabla 5.8, los valores obtenidos con las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> de la ciudad de Huelva son del mismo orden que los obtenidos por Minoura en la ciudad japonesa de Nagoya.

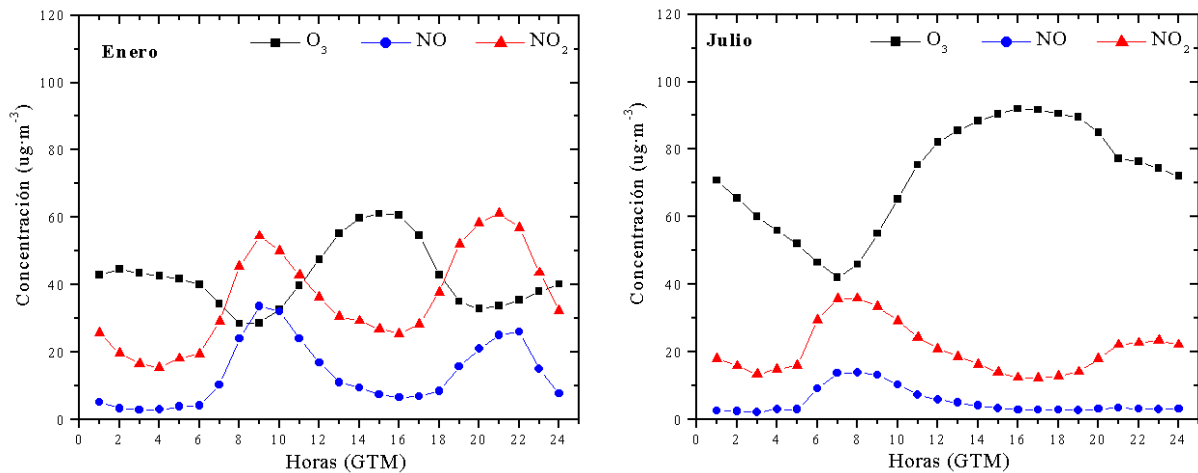
La zona de bajas concentraciones de NO y de NO<sub>2</sub> es la región donde se tendrían concentraciones de O<sub>3</sub> altas, se observa que en esta región la inclinación de la curva potencial de mejor ajuste es grande. Sin embargo, para valores altos de NO la inclinación de la curva es más suave y con estas concentraciones de NO y de NO<sub>2</sub> la formación de O<sub>3</sub> sería muy escasa.

Según Minoura (1999) existe una relación lineal entre las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, de tal forma que si se representan valores horarios de la concentración de ambas especies se obtiene un conjunto de puntos como el que se representa en la figura 5.26. Las rectas de mejor ajuste muestran pendientes negativas tanto en invierno como en verano, al igual que lo encontrado por este autor, y los valores de O<sub>3</sub> de fondo de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , obtenidos de esta forma y obtenidos por este autor son del orden de los obtenidos en invierno con los datos de Huelva, en los que se obtiene un valor de  $60.4 \pm 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En verano el O<sub>3</sub> de fondo encontrado por este procedimiento es de  $79.1 \pm 0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .



**Figura 5.26.** Relación lineal entre las concentraciones de  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  medidos en invierno (octubre a marzo) y verano (abril a septiembre) en las estaciones de Huelva ( $\text{O}_3$ ) y de La orden (Huelva capital) ( $\text{NO}_2$ ).

Para finalizar se muestra en la figura 5.27 el comportamiento diario que presentan las concentraciones de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  en términos medios en el mes de enero (que se considera representativo del invierno) y en julio (que se considera representativo del verano), utilizándose el período de medidas de 2000 a 2003. Las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a lo largo de la noche permanecen casi estacionarias, en ambos meses, siendo los valores de  $\text{NO}$  muy próximos a cero. El ozono nocturno tiene una tendencia decreciente más acusada en el mes de julio. A las 7 horas en enero y una hora antes en julio las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  comienzan a aumentar, debido a las emisiones del tráfico, coincidiendo con el inicio de la actividad humana.



**Figura 5.27.** Variación media diaria de los meses de enero y de julio (del período comprendido entre 2000 y 2003) de la concentración de  $\text{O}_3$  (Huelva),  $\text{NO}$  (La Orden, Huelva capital) y  $\text{NO}_2$  (La Orden, Huelva capital).

Dos horas después las concentraciones de  $\text{NO}$  y de  $\text{NO}_2$  muestran valores máximos, en este momento se tiene suficiente radiación solar como para que el ozono se forme fotoquímicamente. Las concentraciones de ozono comienzan a aumentar y se consume  $\text{NO}$ , el ciclo de formación y destrucción que se tiene entre estas tres especies, hace que se produzca más ozono del que se consume, por ello mientras que el ozono aumenta las concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  tienden a disminuir.

A las 15 horas en enero y a las 17 horas en julio el ozono alcanza el máximo diario, coincidiendo con los mínimos de NO y NO<sub>2</sub>. Con el cese de la actividad solar la producción de ozono finaliza, esto unido a una mayor emisión de NO y NO<sub>2</sub> por el transporte en estas horas, ya que coincide con la finalización de la jornada y la mayor actividad del tráfico, hace que aumenten las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> de forma acusada en el mes de enero y de una forma más suave en el mes de julio para el NO<sub>2</sub>, puesto que el NO en este mes y a estas horas permanece en niveles próximos a cero desde el mediodía.

Se muestra, por tanto, que el ciclo diario de estas tres especies está asociado al ciclo de actividad solar y a las pautas de comportamiento humano (que originan las emisiones de NO<sub>x</sub>), en una zona urbana como es Huelva capital.

### 5.8.3. Ozono superficial y material particulado

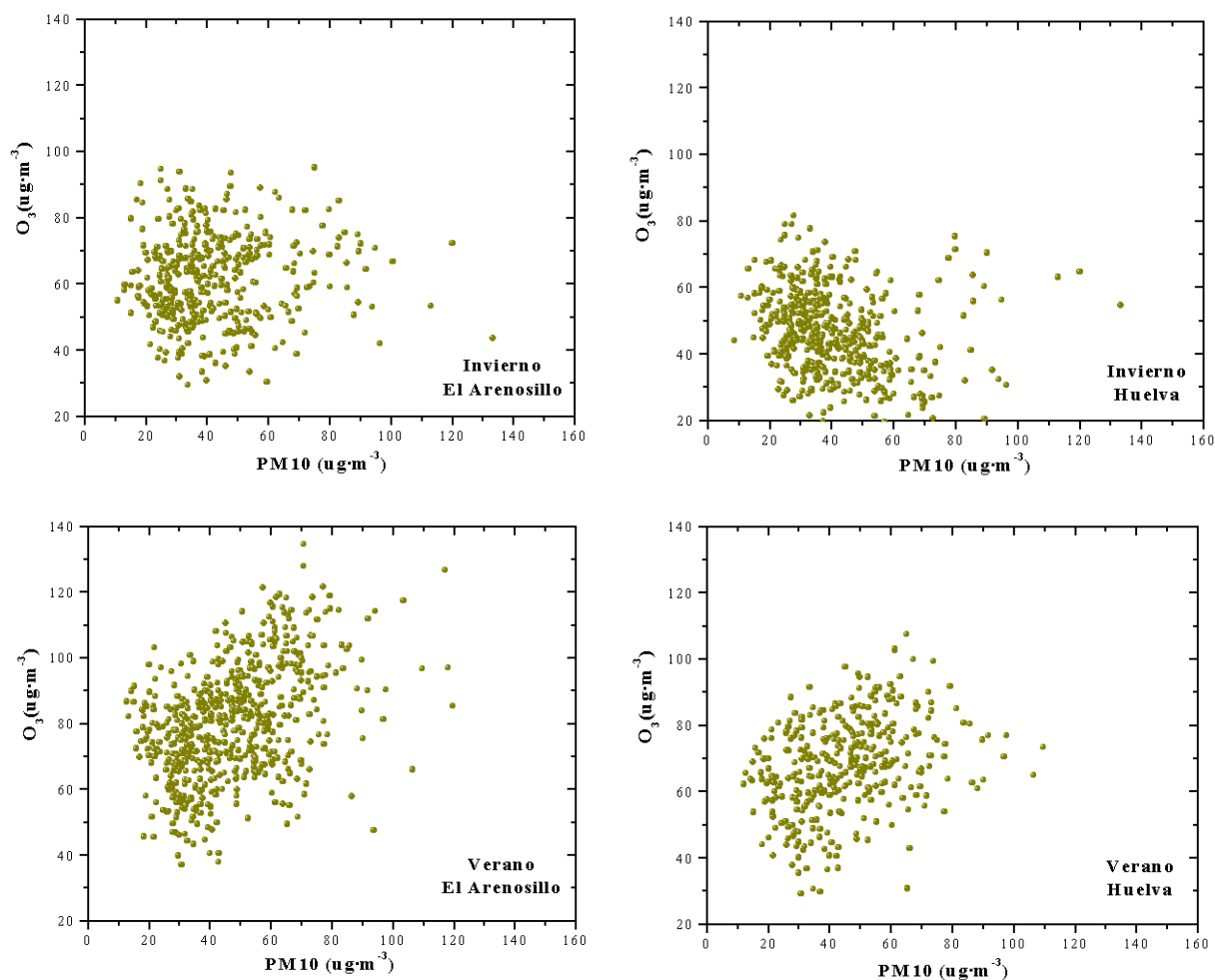
Como ya se mencionó en el capítulo IV, los estudios que relacionan el comportamiento del ozono con el material particulado atmosférico llegan a diferentes conclusiones según las características físico-químicas del material particulado y las condiciones meteorológicas. Así, se pueden encontrar situaciones en las que un aumento del material particulado conlleve un aumento en el ozono, un descenso de partículas lleve asociado un descenso de ozono, o bien que un aumento del material particulado produzca una disminución de ozono, dependiendo de la ocurrencia de cada uno de ellos de las condiciones meteorológicas. Realizar por tanto, un análisis detallado de la relación entre estos dos parámetros habría que hacerlo para situaciones muy concretas. En este apartado se va a realizar un análisis global de PM10 y ozono.

En el capítulo IV se han expuesto los niveles de PM10 en diferentes emplazamientos de Huelva, con el fin de conocer las concentraciones que se tienen en la región. En este apartado se van a relacionar las concentraciones diarias de PM10 con las concentraciones medias diarias de ozono, con el propósito de conocer que niveles se tienen de uno y otro de forma simultánea, y más adelante en el capítulo VI se analizarán situaciones concretas.

Remitiéndonos de nuevo al capítulo IV, en el que se han presentado los valores de PM10 de diferentes lugares, se ha obtenido que la estación de San Juan era la que presentaba las concentraciones de PM10 más altas, influenciada por la ciudad de Huelva y por los polígonos industriales existentes en la zona. Se ha creído conveniente seleccionar esta estación como representativa del área de estudio y se ha presentado los valores medios diarios de PM10, durante el invierno y el verano, junto con los valores medios diarios de ozono medidos en El Arenosillo y en Huelva en la figura 5.28.

Una primera visión del conjunto de puntos que se muestra en la citada figura, muestra que en invierno en El Arenosillo un aumento de PM10 lleva asociado un aumento de ozono. Sin embargo, en Huelva este comportamiento es a la inversa. Sin embargo, en verano, en ambos emplazamientos, parece que hay una correlación positiva entre los niveles diarios de PM10 y de ozono.

En valores medios (tabla 5.9), no se obtienen tendencias claras en los meses de invierno, si se observa que con valores de PM10 de entre 40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  el ozono prácticamente se mantiene constante, y con concentraciones de PM10 superiores a 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  la concentración de ozono baja en El Arenosillo, debido probablemente a la mayor eliminación de ozono por parte de estas partículas que se encuentran en concentraciones tan elevadas.



**Figura 5.28.** Valores medios diarios de la concentración de ozono medida en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y valores medios diarios de PM10 medidos en la estación de San Juan durante los meses de invierno y de verano.

En verano con valores diarios entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de PM10 la media de ozono presenta una leve tendencia a crecer. Este hecho pudiera deberse a que estos niveles de PM10 tendrían preferentemente un origen local, formado en situaciones de gran actividad fotoquímica, en las que no sólo se forma ozono sino también partículas secundarias. Mientras que, en días en los que los niveles de PM10 superan los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  se produce un ligero descenso de ozono en los valores medios, muy probablemente debido a que en estas condiciones, el material particulado no tenga un origen local, sino regional o de mayor escala, y estas concentraciones tan elevadas provoquen la eliminación de ozono por deposición seca.

PM10( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Invierno O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )		Verano O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
	El Arenosillo	Huelva	El Arenosillo	Huelva
PM10 ≤ 20	64 ± 11	56 ± 8	80 ± 10	66 ± 6
20 < PM10 ≤ 40	60 ± 13	50 ± 12	72 ± 15	63 ± 14
40 < PM10 ≤ 60	62 ± 13	44 ± 11	81 ± 14	71 ± 12
60 < PM10 ≤ 80	61 ± 11	41 ± 16	87 ± 17	75 ± 16
80 < PM10 ≤ 100	65 ± 11	46 ± 16	88 ± 13	73 ± 8
PM10 > 100	59 ± 13	63 ± 6	81 ± 22	69 ± 6

**Tabla 5.9.** Valores medios diarios de ozono en diferentes rangos de PM10.

#### 5.8.4. Ozono superficial y variables meteorológicas

La formación y acumulación de ozono depende de diversos factores, entre ellos de las condiciones meteorológicas, las cuales determinarán la dispersión local de precursores, los procesos fotoquímicos de la atmósfera y la procedencia de las masas de aire, entre otros.

En este apartado se va a analizar la relación existente entre las concentraciones de ozono y tres variables meteorológicas influyentes en el comportamiento de este gas, como son: la velocidad del viento, la temperatura y la humedad relativa.

##### 5.8.4.1. Ozono superficial y velocidad del viento

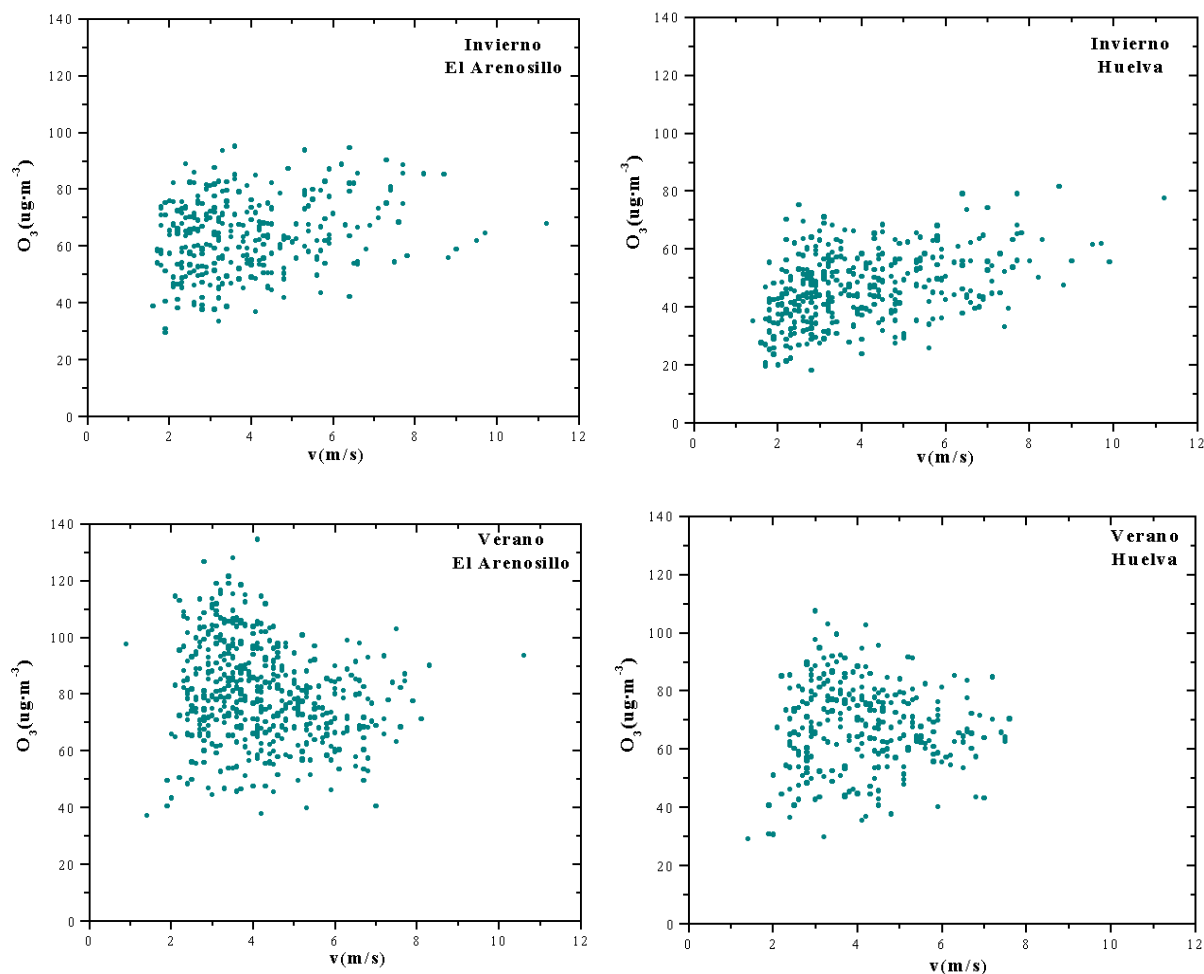
El viento es el responsable de los procesos de dispersión y transporte de contaminantes. Generalmente se considera que las elevadas concentraciones de ozono se producen con velocidades medias o bajas del viento, ya que en estas condiciones aumenta la velocidad de las reacciones fotoquímicas necesarias para su formación; con velocidades altas la dispersión de las sustancias precursoras es mayor y por tanto, se hace más difícil que se produzcan las reacciones químicas entre éstas.

Para conocer la relación existente entre los valores de ozono y la velocidad del viento se han utilizado los valores medios diarios de ozono de la ciudad de Huelva y de El Arenosillo, y las medias diarias de velocidad de la torre meteorológica de Punta del Sebo. De esta forma, se ha considerado que la velocidad media en Punta del Sebo es representativa de la zona y se ha querido conocer cómo afecta esta variable al ozono medido en los dos emplazamientos costeros, uno urbano y el otro rural.

Este análisis se ha dividido en dos períodos, el de invierno y el de verano. De los resultados obtenidos se deduce que para rangos de velocidad bajos (menores de 6 m/s) hay una gran variabilidad de concentraciones de ozono, lo mismo se pueden encontrar con velocidades de 3 m/s concentraciones de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  o de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 5.29). Sí se observa que a medida que se aumenta la velocidad la dispersión es menor.

Para velocidades mayores que 6 m/s las concentraciones de ozono en invierno se encuentran entre  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y en verano entre  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Estos valores de ozono registrados con estas velocidades no tendrán muy probablemente un origen local y habrán sido transportados desde otros lugares hasta la zona de estudio, ya que bajo estas condiciones no se favorece la formación de ozono.

En la figura 5.29 también se puede observar que las concentraciones máximas de ozono sí que se producen con viento entre 2 m/s y 4 m/s.



**Figura 5.29.** Valores medios diarios de la concentración de ozono medida en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y de la velocidad del viento medida en la torre de Punta del Sebo durante los meses de invierno y de verano.

Si se calcula la concentración media de ozono en diferentes rangos de velocidad (tabla 5.10) se obtiene un comportamiento diferente en verano y en invierno. En invierno un aumento de la velocidad va asociado con un aumento de la concentración diaria de ozono, tanto en El Arenosillo como en Huelva. Sólo se rompe esta regla con el dato de El Arenosillo para velocidades mayores que 8 m/s, en el que se obtiene una ligera disminución, respecto del rango de velocidad anterior.

v (m/s)	Invierno O <sub>3</sub> (ug·m <sup>-3</sup> )		Verano O <sub>3</sub> (ug·m <sup>-3</sup> )	
	El Arenosillo	Huelva	El Arenosillo	Huelva
0 < v ≤ 2	58 ± 14	36 ± 9	47 ± 11	36 ± 9
2 < v ≤ 4	61 ± 12	47 ± 11	82 ± 15	70 ± 15
4 < v ≤ 6	63 ± 11	49 ± 10	76 ± 13	68 ± 12
6 < v ≤ 8	71 ± 13	54 ± 12	73 ± 15	65 ± 10
v > 8	68 ± 11	63 ± 12	-	-

**Tabla 5.10.** Valores medios diarios de ozono en diferentes rangos de velocidad

Una posible explicación de estos hechos es considerar que el ozono que se mide se ha originado en otros lugares, puesto que para que un aumento de la velocidad conlleve un aumento de ozono sólo tienen sentido si éste ha sido transportado desde otras regiones.

En la época estival el comportamiento es distinto, las concentraciones más altas se miden con velocidades comprendidas entre 2 m/s y 4 m/s. A partir de este rango, un aumento de la velocidad conlleva una disminución de la concentración media diaria de ozono, lo cual es lógico si el ozono tiene su origen en los procesos fotoquímicos locales, puesto que a mayor velocidad, la dispersión tanto de ozono como de precursores aumenta y se hace más difícil la ocurrencia de los mecanismos de producción.

#### 5.8.4.2. Ozono superficial y temperatura

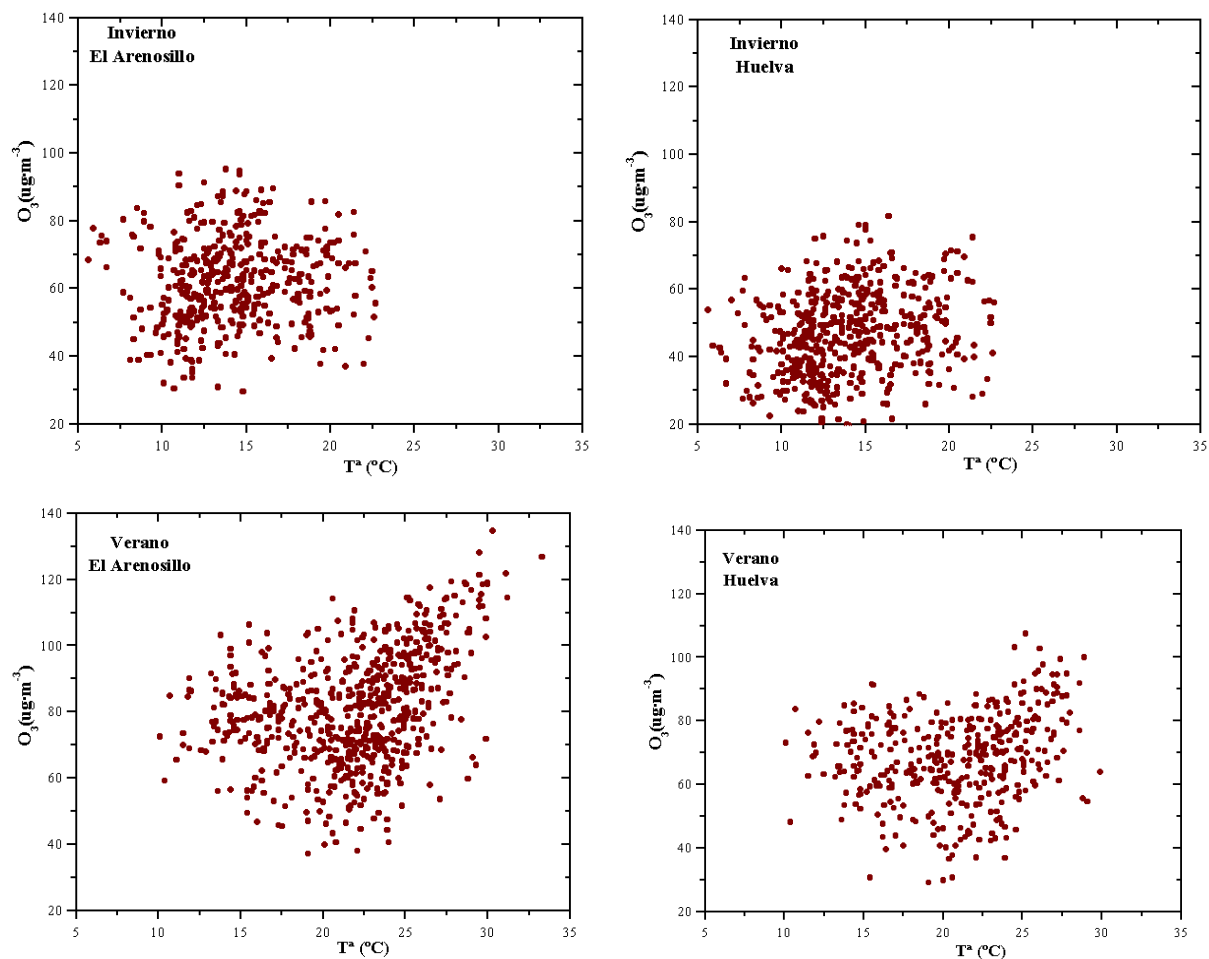
La temperatura es una de las variables más influyentes en la producción de ozono, tanto directa como indirectamente. El incremento de temperatura favorece la emisión de sustancias precursoras, el desarrollo de procesos meteorológicos locales y aumenta los mecanismos de formación, puesto que se favorecen las reacciones fotoquímicas. Con el fin de analizar su influencia en la zona de estudio, se han utilizado para los períodos de verano e invierno los valores medios diarios de ozono de la ciudad de Huelva y de El Arenosillo, y la media diaria de temperatura medida en la estación de Moguer, considerándose estos valores como representativos de la zona.

Durante el invierno la temperatura no afecta al ozono (figura 5.30), puesto que la dispersión de los puntos representados es mayor, pudiéndose encontrar en El Arenosillo en invierno a temperaturas de entre 15 °C y 20 °C, valores medios diarios de ozono que pueden fluctuar entre los 40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

En verano, por el contrario, parece existir una cierta correlación entre estas dos variables, ya que se observa en El Arenosillo una relación casi lineal, para temperaturas superiores a los 25 °C, sin embargo, en Huelva este hecho no se observa de forma tan clara.

Si se calculan los valores medios de ozono en diferentes rangos de temperaturas (tabla 5.11), se pone de manifiesto algunos de los hechos ya mencionados. Así, se puede observar que en la época de invierno el ozono no se ve prácticamente afectado por la temperatura, puesto que en El Arenosillo para diferentes rangos de temperatura la concentración media de ozono siempre es de unos 60  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y el mismo fenómeno ocurre en Huelva, aunque en este emplazamiento la concentración media oscila ligeramente.

En verano la influencia de la temperatura sí que es más clara, se obtiene que para valores menores de 25 °C la concentración media de ozono permanece muy uniforme en el intervalo entre 77  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 82  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y en el de 65  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a 68  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva. No obstante, a temperaturas superiores a 25 °C la concentración de ozono sube de forma más acusada con el incremento de esta variable. De esta manera entre 25 °C y 30 °C en El Arenosillo se miden concentraciones de 90  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y de 80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva. Con valores superiores a los 30 °C las medias diarias alcanzan valores superiores a los 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo.



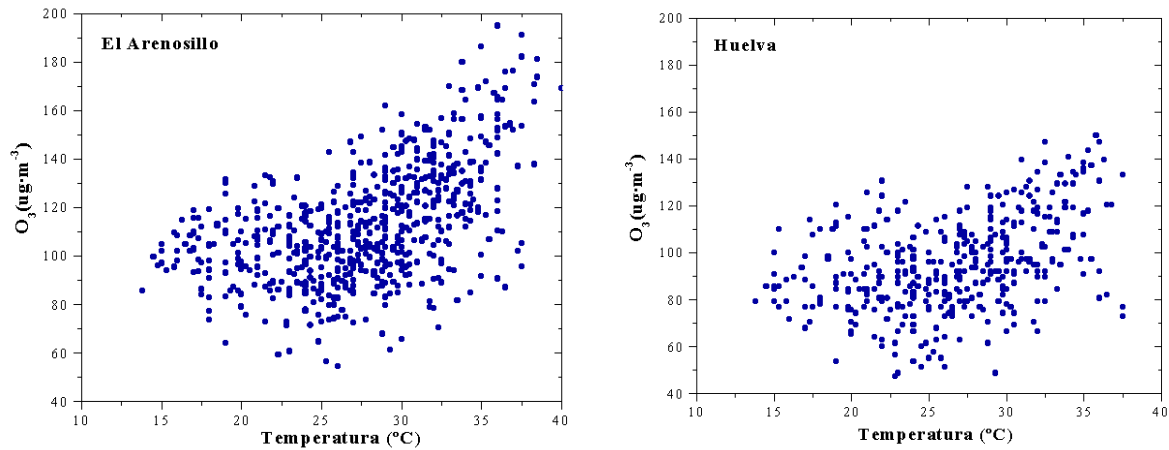
**Figura 5.30.** Valores medios diarios de la concentración de ozono medidas en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y de la temperatura media diaria registrada en la estación de Moguer durante los meses de invierno y de verano.

Tª (°C)	Invierno O <sub>3</sub> (ug·m <sup>-3</sup> )		Verano O <sub>3</sub> (ug·m <sup>-3</sup> )	
	El Arenosillo	Huelva	El Arenosillo	Huelva
Tª ≤ 10	62 ± 14	43 ± 11	-	-
10 < Tª ≤ 15	61 ± 13	47 ± 12	82 ± 10	68 ± 9
15 < Tª ≤ 20	62 ± 12	51 ± 11	78 ± 14	65 ± 13
20 < Tª ≤ 25	61 ± 13	50 ± 14	77 ± 16	67 ± 13
25 < Tª ≤ 30	-	-	90 ± 14	80 ± 13
Tª > 30	-	-	123 ± 7	-

**Tabla 5.11.** Valores medios diarios de ozono en diferentes rangos de temperatura.

Como se ha puesto de manifiesto, los meses estivales son aquellos en los que la temperatura tiene una mayor influencia en los valores de ozono. Por ello, se ha profundizado más en estos meses estivales mediante la relación entre los valores máximos diarios de ozono y de temperatura (figura 5.31).

En la mencionada figura se observa una nube de puntos muy similar a la de los valores medios, pero con ciertas diferencias en la zona de temperaturas más altas, ya que los mayores máximos diarios de ozono se producen con temperaturas máximas superiores a los 30 °C y el aumento de la concentración de ozono con el incremento de temperatura es más acusado.



**Figura 5.31.** Valores máximos diarios de la concentración de ozono medida en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y máximos diarios de temperatura medidos en la estación de Moguer durante los meses de verano.

En valores medios (tabla 5.12) se corrobora lo ya expuesto, para temperaturas menores de 30 °C los máximos diarios de ozono varían poco, entre 98  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 107  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y 88  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 94  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva, mientras que a partir de máximos superiores a los 30 °C, los máximos de ozono se incrementan de forma considerable, de ahí que las concentraciones máximas cercanas a los 200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  que se registran en El Arenosillo se produzcan con temperaturas máximas diarias que superan los 35 °C.

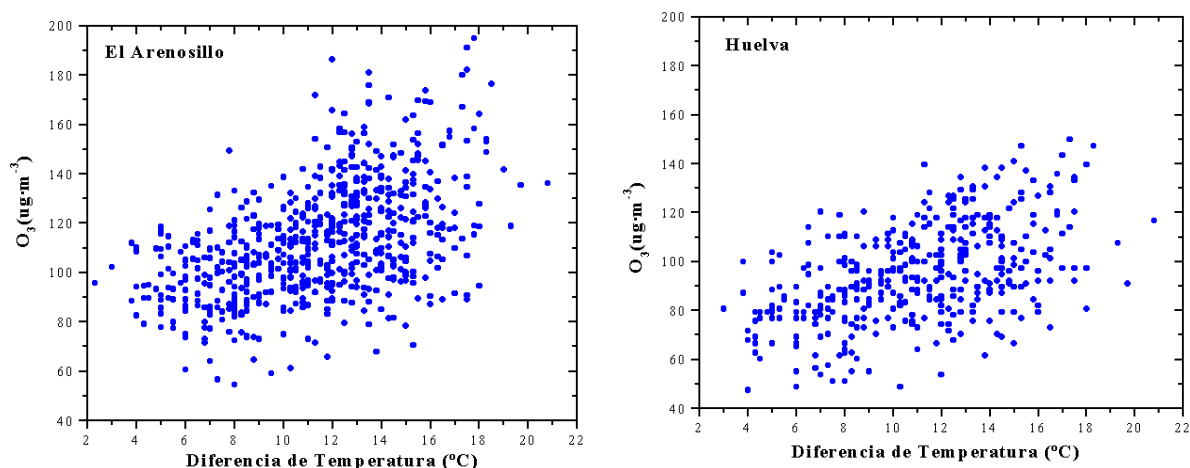
Temperatura (°C)	Verano $\text{O}_3(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	
	El Arenosillo	Huelva
$T^a \leq 15$	$98 \pm 7$	$88 \pm 8$
$15 < T^a \leq 20$	$105 \pm 15$	$87 \pm 16$
$20 < T^a \leq 25$	$104 \pm 15$	$88 \pm 17$
$25 < T^a \leq 30$	$107 \pm 19$	$94 \pm 16$
$30 < T^a \leq 35$	$120 \pm 20$	$110 \pm 18$
$T^a > 35$	$135 \pm 30$	$115 \pm 26$

**Tabla 5.12.** Valores medios de los máximos diarios de ozono en diferentes rangos de temperatura.

Por otro lado, la diferencia entre la temperatura máxima y mínima del día, que se define por  $\Delta T$ , es un indicador de la evolución que experimenta la estratificación térmica de la baja atmósfera (Serrano, 1985). Así, diferencias pequeñas entre el máximo y el mínimo diario indicarán una estratificación térmica escasa, situación de estabilidad atmosférica y por tanto, escasa capacidad de mezclado.

Por el contrario, diferencias apreciables entre el máximo y el mínimo de temperatura será un indicador de mayor estratificación térmica, mayor inestabilidad y consecuentemente mayor capacidad de mezclado, estas condiciones serán más favorables para la formación de ozono.

Con objeto de conocer este fenómeno, y una vez constatado la mayor influencia de la temperatura sobre el ozono en los meses estivales, se ha representado en la figura 5.32, los valores máximos diarios de ozono frente a la diferencia de temperatura del máximo diurno y el mínimo nocturno. Para ambos emplazamientos se corrobora lo que ya se ha expuesto de forma teórica, la existencia de una relación creciente entre el máximo diario de ozono y el contraste térmico.



**Figura 5.32.** Valores máximos diarios de la concentración de ozono medida en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y diferencia entre el máximo y el mínimo diario de temperatura medidos en la estación de Moguer durante los meses de verano.

De esta forma la concentración máxima de ozono en El Arenosillo y en Huelva se producen con diferencias superiores a los 16 °C, con este contraste se favorece el desarrollo de situaciones de brisa, y los procesos de mezclado vertical, debido a la convección, lo cual conlleva que el sistema formado por  $O_3$ - $NO_x$ -COV pueda reaccionar con mayor facilidad y que posibles capas residuales, tanto de ozono como de precursores que se encuentren en estratos superiores, se mezclen con las capas inferiores, contribuyendo de esta forma a la concentración de ozono que se mide a nivel superficial.

Si se calcula el valor medio de las concentraciones máximas de ozono para diferentes rangos de  $\Delta T$  (tabla 5.13) se obtiene claramente una relación creciente, algo más acusada en El Arenosillo que en Huelva y mayor en el rango de los 12 °C a los 20 °C.

Temperatura (°C)	Verano $O_3(\mu g \cdot m^{-3})$	
	El Arenosillo	Huelva
$\Delta T \leq 4$	$104 \pm 9$	$81 \pm 13$
$4 < \Delta T \leq 8$	$97 \pm 19$	$82 \pm 16$
$8 < \Delta T \leq 12$	$106 \pm 15$	$93 \pm 16$
$12 < \Delta T \leq 16$	$117 \pm 19$	$103 \pm 19$
$16 < \Delta T \leq 20$	$131 \pm 25$	$115 \pm 21$
$\Delta T > 20$	$136 \pm 8$	$117 \pm 7$

**Tabla 5.13.** Valores medios de los máximos diarios de ozono en diferentes rangos de diferencias de temperatura entre el máximo y el mínimo diario.

De esta forma para  $\Delta T$  superiores a los 20 °C se obtienen medias de los máximos superiores a los  $130 \mu g \cdot m^{-3}$  en El Arenosillo y a  $115 \mu g \cdot m^{-3}$  en Huelva.

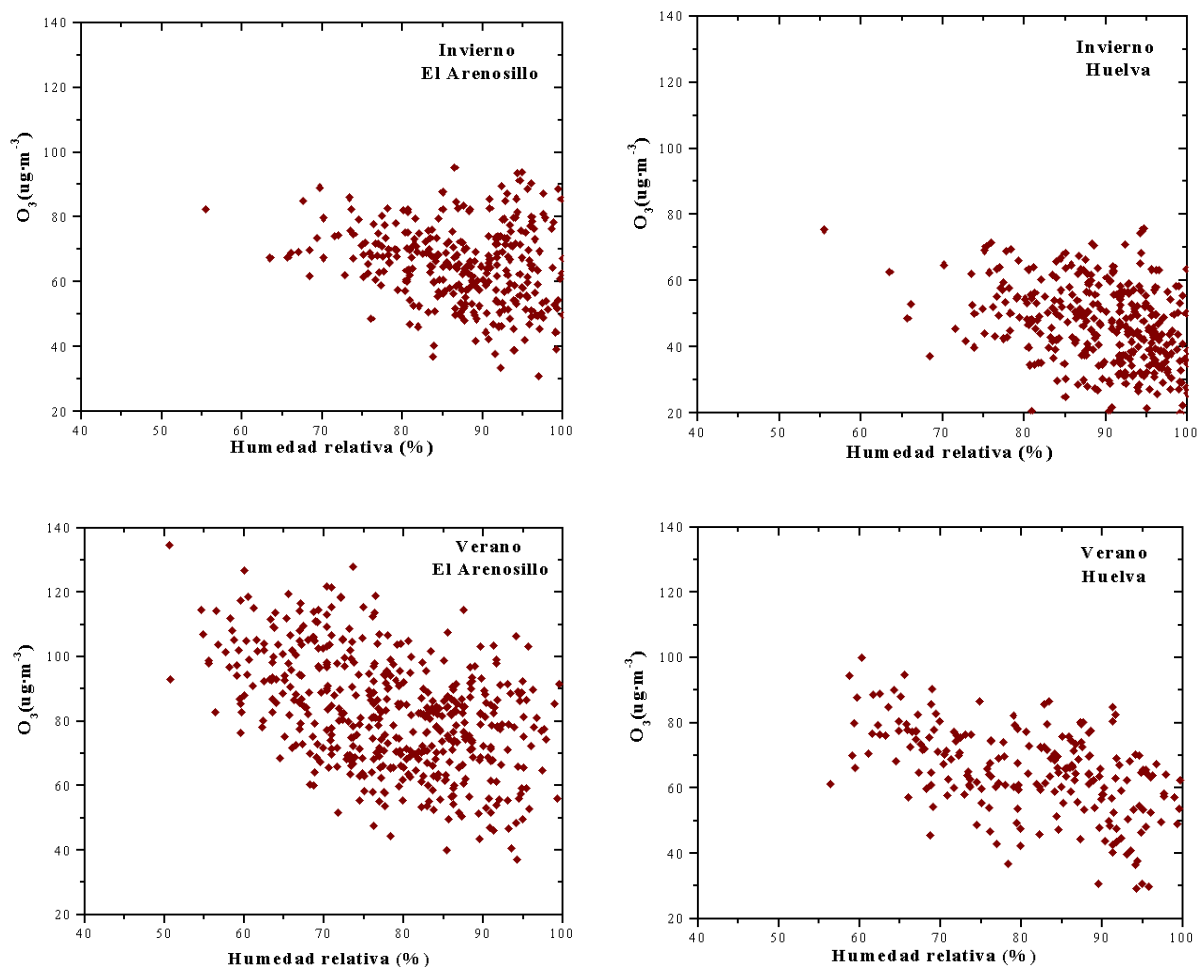
#### 5.8.4.3. Ozono superficial y humedad relativa

La relación entre el ozono superficial y la humedad relativa es inversa a la existente con la temperatura, ya que ambientes secos y de temperaturas elevadas son los más favorables para la formación de ozono.

Con precipitación o elevada humedad relativa, se eliminan especies oxidantes que son solubles en agua, que de otra manera hubieran contribuido en los mecanismos fotoquímicos de formación de ozono.

Con el fin de conocer qué importancia tienen los valores de humedad relativa en las concentraciones de ozono, se ha expuesto en la figura 5.33 los valores medios diarios de ozono en El Arenosillo y Huelva, y los registros medios diarios de humedad relativa medidos en la estación de Moguer.

Como ya se ha citado, se observa una correlación negativa entre ambos parámetros en los dos períodos analizados y en los dos emplazamientos aquí mostrados. Las medias más altas se obtienen con niveles diarios de humedad relativa por debajo del 70%, mientras que con valores de humedad por encima del 90% la concentración de ozono es baja.



**Figura 5.33.** Valores medios diarios de la concentración de ozono medida en las estaciones de El Arenosillo y Huelva y valores medios diarios de humedad relativa medidos en la estación de Moguer durante los meses de invierno y de verano.

Si se analiza el comportamiento de los valores medios diarios de ozono en diferentes intervalos de humedad relativa (tabla 5.14), se obtiene que en invierno un aumento de esta variable conlleva una disminución constante del ozono. Ahora bien, para valores de humedad relativa superiores al 80%, se obtiene que la influencia en el ozono ya es escasa, se tiene un medio tan húmedo que el ozono ya no se elimina.

En verano, con una humedad relativa en el rango de 50% al 70%, la influencia en el ozono es la misma, ya que las concentraciones se mantienen en  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y en  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva. Lo mismo ocurre en el intervalo entre 70% y 90% de humedad, donde las concentraciones permanecen constantes e inferiores a las obtenidas en el intervalo anterior. Para niveles superiores al 90%, se obtiene un ligero descenso en el ozono medido en El Arenosillo, siendo más acusado en la estación de Huelva.

Hr (%)	Invierno $\text{O}_3(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		Verano $\text{O}_3(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	
	El Arenosillo	Huelva	El Arenosillo	Huelva
50 < Hr ≤ 60	83 ± 8	75 ± 7	92 ± 10	77 ± 13
60 < Hr ≤ 70	66 ± 3	50 ± 10	92 ± 15	76 ± 11
70 < Hr ≤ 80	70 ± 7	55 ± 9	78 ± 14	65 ± 10
80 < Hr ≤ 90	64 ± 10	49 ± 11	80 ± 13	66 ± 10
90 < Hr ≤ 100	64 ± 14	44 ± 12	76 ± 18	55 ± 13

**Tabla 5.14.** Valores medios diarios de ozono en diferentes rangos de humedad relativa.

## 5.9. Superaciones de los umbrales establecidos por la legislación

En este apartado se van a analizar las superaciones de los umbrales legales establecidos por la legislación antigua (Real Decreto de 1995) y vigente (Real Decreto de 2003), sobre contaminación atmosférica por ozono. Los umbrales analizados son los de información a la población, protección a la salud humana y protección de la vegetación.

### 5.9.1. Umbrales de la salud

#### *Umbral de información y alerta a la población*

El umbral de información se ha establecido en  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media horaria según el Real Decreto de 1995 y se ha mantenido en el Real Decreto de 2003. En la tabla 5.15 se expone a modo de historial, todas las superaciones que ha habido en el período de medida, indicándose el emplazamiento de medida la concentración máxima alcanzada, la fecha y la hora de ocurrencia de la superación.

Se han contabilizado un total de 19 superaciones, 9 de ellas en El Arenosillo, 7 en Valverde, 2 en Huelva y sólo 1 en Cartaya. En todos los casos estas situaciones de alta concentración han tenido una duración de una hora.

Como era previsible son los lugares rurales y más alejados del entorno de la ciudad de Huelva y de los polígonos industriales, como son los emplazamientos de El Arenosillo y Valverde, donde se han contabilizado la mayoría de las superaciones.

Todas las superaciones se han producido entre los meses de junio y septiembre, destacando los meses de julio y agosto. El análisis por años indica que ha sido el 2003 en el que se han contabilizado un mayor número de casos, ya que 14 de las 19 se han registrado en el 2003, especialmente en la primera quincena de agosto en la que se produjo una situación meteorológica especial, que se analiza con detalle en el siguiente capítulo.

Emplazamiento	O <sub>3</sub> Max (µg·m <sup>-3</sup> )	Fecha	Hora (GTM)
Arenosillo	202	15/07/00	17
Arenosillo	182	7/09/00	14
Cartaya	187	7/09/00	16
Valverde	191	22/06/01	18
Arenosillo	183	23/06/01	15
Arenosillo	195	11/06/03	14
Arenosillo	180	18/07/03	16
Valverde	195	29/07/03	18
Valverde	195	30/07/03	16
Valverde	190	31/07/03	17
Huelva	182	31/07/03	15
Huelva	197	1/08/03	17
Arenosillo	207	1/08/03	15
Arenosillo	187	5/08/03	17
Valverde	181	7/08/03	16
Valverde	184	8/08/03	17
Arenosillo	181	12/08/03	14
Valverde	184	13/08/03	17
Arenosillo	201	14/08/03	15

**Tabla 5.15.** Historial de superaciones del umbral de información a la población.

Evidentemente en todos los casos se han superado los 180 µg·m<sup>-3</sup> como valor máximo horario de ese día, y en tres ocasiones se han alcanzado concentraciones superiores a los 200 µg·m<sup>-3</sup>, todas ellas medidas en El Arenosillo.

En estas superaciones se miden en el intervalo horario que abarca entre las 14 y las 18 horas, siendo las horas más frecuentes las 16 y 17 horas, en las cuales se han contabilizado un total de 5 superaciones en cada una de ellas.

### ***Umbral de protección a la salud***

Para conocer el número de superaciones del umbral de protección a la salud, es necesario calcular la concentración media en un intervalo de ocho horas, y se realiza cuatro veces al día, entre las 0 y las 8 horas, entre las 8 y las 16 horas, entre las 16 y las 24 horas y entre las 12 y 20 horas. Este umbral fue definido en 110 µg·m<sup>-3</sup> en el Real Decreto de 1995, pero ha sido modificado en el nuevo Real Decreto de 2003, estableciéndose en un valor de 120 µg·m<sup>-3</sup>, siendo por tanto, menos restrictivo que el anterior.

Debido a que los períodos de medida que se utiliza en esta memoria de Tesis han coincidido con los cambios de legislación sobre contaminación por ozono, se ha creído conveniente contabilizar el número de superaciones, tanto del límite de 110 µg·m<sup>-3</sup> como el de 120 µg·m<sup>-3</sup>, y de esta manera poder hacer un análisis comparativo de las superaciones octohorarias según las dos legislaciones.

Con objeto de mostrar el número de superaciones de forma resumida, se han contado las excedencias del umbral en cada estación del año, para cada emplazamiento de medida y en los cuatro intervalos octohorarios mencionados, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.16.

En la citada tabla se presentan varios parámetros que tienen los siguientes significados: el  $n_{110}$  indica el número de superaciones del umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , el  $n_{120}$  tiene el mismo significado pero con el umbral de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y el  $n_t$  es el número total de medidas octohorarias. A partir de estos valores se ha calculado la frecuencia relativa de ocurrencia de estos umbrales exponiéndose los resultados como  $f_{110}$  y  $f_{120}$ , que indican la frecuencia de ocurrencia de estos umbrales de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente. Se han calculado estas dos frecuencias relativas con el fin de poder realizar un análisis comparativo, puesto que no se podía comparar simplemente con el número de superaciones, ya que por ejemplo las superaciones de El Arenosillo y Cartaya en verano han sido contadas con datos de cuatro años, mientras que las de Valverde y Huelva con datos de tres veranos.

El período comprendido entre las 0 y las 8 horas es nocturno y sólo en el emplazamiento de Valverde se han contabilizado superaciones dentro de esta franja horaria. Concretamente 2 en los meses de primavera y 22 y 10, según sea el umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  o de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en los meses de verano. Estos resultados ponen de manifiesto las elevadas concentraciones que se tienen en Valverde durante la noche, en la que en algunas ocasiones llega a excederse este umbral.

Las superaciones comprendidas entre las 8 y las 16 horas son ya más frecuentes. En los meses de invierno dentro de estas horas no se registra ninguna superación. En primavera destaca El Arenosillo y Cartaya en número de superaciones, mientras que en verano destacan Valverde y El Arenosillo. Por ejemplo, en Valverde se han contabilizado en los meses de verano (período 2001-2003) un total de 94 casos de superación del umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 70 casos del umbral de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

0-8 horas	Arenosillo					Cartaya					Huelva					Valverde				
	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$
Invierno			211					163					238					180		
Primavera			318					175					261			2	2	178	1	1
Verano			345					343					270			22	10	273	8	4
Otoño			254					289					273					196		
8-16 horas	Arenosillo					Cartaya					Huelva					Valverde				
	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$
Invierno			211					180					235					180		
Primavera	31	7	318	10	2	12	1	177	7	1	3	1	260	1	0	7	2	177	4	1
Verano	80	51	348	23	15	56	26	346	16	8	4		270	1	0	94	70	274	34	26
Otoño	24	10	254	9	4	7	2	299	2	1			273	0	0	16	5	196	8	3
16-24 horas	Arenosillo					Cartaya					Huelva					Valverde				
	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$
Invierno			214					169					235					180		
Primavera	29	12	318	9	4			176			4	2	260	2	1	11	4	177	6	2
Verano	65	32	347	19	9	6	1	348	2	0	7	1	270	3	0	86	56	274	31	20
Otoño	7	3	253	3	1			293					273			10	3	197	5	2
12-20 horas	Arenosillo					Cartaya					Huelva					Valverde				
	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$	$n_{110}$	$n_{120}$	$n_t$	$f_{110}$	$f_{120}$
Invierno			215					181					235					180		
Primavera	63	32	318	20	10	21	10	177	12	6	12	6	260	5	2	18	5	177	10	3
Verano	126	80	347	36	23	100	55	348	29	16	22	10	270	8	4	112	82	274	41	30
Otoño	36	23	253	14	9	18	5	296	6	2	2		273	1	0	21	9	197	11	5

**Tabla 5.16.** Superaciones del umbral protección a la salud de  $110$  y  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Se debe indicar que existen claras diferencias porcentuales según se contabilice uno u otro umbral. Así, en verano en Valverde según el umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ha habido un 34% de superaciones, mientras que sólo ha habido un 26% según el umbral de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

En el período de las 16 a las 24 horas tampoco se han registrado superaciones en invierno y son escasas en otoño. Vuelve a destacar el número de superaciones de Valverde y El Arenosillo en los meses de verano, siendo algo menores que las registradas en la misma época en el intervalo de las 8 a las 16 horas.

La franja horaria comprendida entre las 12 y las 20 horas es lógicamente el intervalo donde el número de superaciones es mayor, debido a que en estas horas es cuando se producen las concentraciones más altas de ozono, sobre todo en los meses de verano. Los resultados muestran que en todos los emplazamientos se contabilizan un gran número de superaciones. Destaca El Arenosillo donde durante el verano, en un 36% de los casos se superan los  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en un 23% el nivel de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Se debe indicar de nuevo las diferencias apreciadas en las frecuencias de ocurrencia de superación, según se considere un umbral u otro, así en el caso mencionado de El Arenosillo en verano, se obtienen una diferencia de frecuencias según se considere uno u otro umbral de hasta un 13%, es decir que con la nueva legislación “más tolerante” el número de superaciones disminuye.

### **5.9.2. Umbral de la vegetación**

La legislación referente a la contaminación por ozono en especies vegetales ha sufrido variaciones en los últimos años. Así, según el Real Decreto de 1995 se establecía un umbral de protección a la vegetación en  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media 24 horas y otro de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  establecido como media horaria.

Sin embargo, con el nuevo Real Decreto del 2003, la forma de cuantificar la exposición a la vegetación al ozono es diferente, puesto que se realiza a través del parámetro AOT40, definiéndose un umbral para la protección de la vegetación y otro para la protección de los bosques.

Al igual que se ha hecho en los umbrales de la salud, se ha seguido el método de contabilizar las superaciones de los umbrales establecidos en las dos legislaciones; así se presenta primero las superaciones del umbral de protección a la vegetación de  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  definido como medida diaria, y continuación se muestran los valores de AOT40.

#### ***Umbral de protección a la vegetación***

Se han contabilizado todas las superaciones de este umbral en cada emplazamiento de medida y para cada estación del año. Se han definido unos parámetros que tienen el siguiente significado:  $n_{65}$  que indica el número de superaciones,  $n_t$  que es el número total de días con medidas y  $f_{65}$  que es la frecuencia relativa de ocurrencia de este umbral en cada estación del año, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.17.

Se puede observar en dicha tabla, que a lo largo de todo el año se producen superaciones. En los meses de invierno son las estaciones de Valverde y El Arenosillo las dos con mayor número de superaciones, concretamente en Valverde el 37% de los días de invierno se supera el umbral y el 29% en El Arenosillo.

	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
	n <sub>65</sub>	n <sub>t</sub>	f <sub>65</sub>	n <sub>65</sub>	n <sub>t</sub>	f <sub>65</sub>	n <sub>65</sub>	n <sub>t</sub>	f <sub>65</sub>	n <sub>65</sub>	n <sub>t</sub>	f <sub>65</sub>
Invierno	61	207	29	9	168	5	6	234	3	66	180	37
Primavera	259	318	81	85	177	48	124	259	48	145	175	83
Verano	293	342	86	225	343	66	138	269	51	253	273	93
Otoño	128	249	51	47	295	16	24	273	9	146	196	74
Anual	741	1116	66	366	983	37	292	1035	28	610	824	74

**Tabla 5.17.** Superaciones del umbral de la vegetación de  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media diaria.

En primavera y verano las superaciones llegan al 93% en Valverde y al 86% en El Arenosillo, por lo que se pone de manifiesto según estos datos que en estas dos estaciones rurales se supera este umbral en porcentajes elevados. Evidentemente, se deduce de estos resultados que la vegetación de la zona está expuesta a una contaminación crónica por ozono.

Evidentemente en otoño las concentraciones de ozono bajan, pero siguen siendo destacables los datos obtenidos, puesto que el 74% de los días en Valverde y el 51% en El Arenosillo, se sigue superando este umbral en estos meses.

### ***Superaciones con el parámetro AOT40***

Según el Real Decreto de 2003, se ha establecido un umbral de protección a la vegetación que se obtiene de la suma de los valores horarios de AOT40 medidos entre los meses de mayo a julio. De la misma manera se ha definido un umbral de protección a los bosques, pero con los valores acumulados de AOT40 medidos desde los meses de abril hasta septiembre.

### ***Umbral de protección a la vegetación según el parámetro AOT40***

Se ha calculado el valor de este parámetro AOT40 para cada valor horario; a continuación se ha obtenido a partir de estos valores, un valor AOT40 mensual, y posteriormente se han sumado todos los valores AOT40 mensuales comprendidos en el período de mayo a julio.

El período de mayo a julio comprende tres meses de medidas y en algunos años no se tenían medidas en continuo de ozono en estos tres meses o bien se tenían de forma parcial. Por esta razón, se ha presentado en la tabla 5.18, no sólo el valor de AOT40, sino el número de meses en los que se tenían medidas "N", y en el caso que este valor fuera menor que 3, se ha calculado igualmente el valor de AOT40, pero conociendo que este valor es parcial, indicándose en la tabla 5.18 como "Parcial".

Se puede observar en la mencionada tabla, como en todos los años y en todos los emplazamientos se supera el umbral de  $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$  que establece la legislación, aun teniéndose en algunos casos valores de AOT40 de forma parcial.

	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40
2000	3	-	13971	2	12675	-	-	-	-	-	-	-
2001	3	-	18526	2	10978	-	3	-	13740	3	-	25243
2002	3	-	19407	3	-	20950	3	-	8364	3	-	22957
2003	3	-	28130	3	-	12527	3	-	3505	2	18411	-

**Tabla 5.18.** Valores del parámetro AOT40 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ ) para el período comprendido entre mayo y julio.

El valor más pequeño correspondería a Huelva en el año 2003 con un valor acumulado de AOT40 de  $3505 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$  y el máximo a la estación de El Arenosillo, también para el 2003 con un valor de  $28130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ .

#### *Umbral de protección a los bosques según el parámetro AOT40*

Al igual que se ha hecho con el umbral de protección a la vegetación, se ha calculado el parámetro AOT40 para el período comprendido entre los meses de abril a septiembre (tabla 5.19). Se recuerda que este umbral se establece en  $20000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ .

	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40	N	Parcial	AOT40
2000	6	-	28850	4	25655	-	-	-	-	-	-	-
2001	6	-	31804	4	19193	-	6	-	21904	6	-	44603
2002	6	-	32682	6	-	32565	6	-	13668	6	-	38162
2003	6	-	56590	6	-	19547	6	-	15534	4	35263	-

**Tabla 5.19.** Valores del parámetro AOT40 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ ) para el período comprendido entre abril y septiembre.

En la tabla 5.19 se observa que en El Arenosillo y Valverde se supera este umbral en todos los años de medida. El máximo lo presenta El Arenosillo en 2003 con un valor de  $56590 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ , casi tres veces mayor de lo que establece la legislación. En la estación de Huelva en el año 2002 y 2003 no se supera este umbral y Cartaya no lo hace en el 2003.

#### **5.10. Análisis de persistencias**

Para conocer el daño o afección que en un ser vivo causa una sustancia contaminante se debe considerar la exposición, la dosis y la respuesta ante ese contaminante. La exposición se define como la cantidad del contaminante recibido por un ser vivo, y depende del tiempo y de la concentración del mismo. De esta forma se pueden tener exposiciones agudas y crónicas. Las agudas serán aquellas en las que el organismo está expuesto a una concentración elevada durante un corto período de tiempo, mientras que las crónicas son exposiciones de períodos de tiempo elevados y bajas concentraciones. El concepto de dosis hace referencia a la cantidad por unidad de masa del contaminante que penetra en el organismo, y por último la respuesta es la reacción del ser vivo frente al contaminante, como consecuencia de la dosis incorporada.

La dosis de ozono que penetra en los vegetales, animales y seres humanos es difícil de estimar y se sale fuera de los objetivos de esta Tesis, al igual que la respuesta que estos seres presentan al “ataque” de ozono.

Para tener una estimación de las exposiciones a las que está sometida la vegetación y los seres humanos, se han contabilizado el número de veces que se repite de forma consecutiva la superación de un determinado umbral, conociéndose de esta forma el grado de persistencia de superación de dicho umbral.

Se ha analizado la persistencia del umbral de la vegetación, definido como  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  media diaria, con el fin de conocer el grado de exposición a la que se está sometida la vegetación cercana a las estaciones de medida.

Para estimar la exposición a la que está expuesta la población se han contabilizado las superaciones consecutivas del umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media del período octohorario de las 12 a las 20 horas, ya que son las horas centrales del día en las que las concentraciones de ozono son más elevadas.

### 5.10.1. Persistencias del umbral de protección a la salud

Se ha contabilizado el número de días consecutivos que se ha superado el umbral  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media octohoraria entre las 12 y las 20 horas en los cuatro emplazamientos de análisis y para las cuatro estaciones del año. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.34.

En los meses de invierno no se ha producido ninguna superación de este umbral durante el período de análisis. En los meses de primavera se observa que ha sido El Arenosillo el lugar con mayor persistencia de este umbral, en el que se han contabilizado en dos ocasiones que durante 8 días consecutivos se superó éste, el primero tuvo lugar entre el 24 y el 31 de mayo de 2001, y la segunda situación entre el 8 y el 15 de mayo de 2003. En este mismo emplazamiento también se han contabilizado situaciones de 5 y 7 días consecutivos con superaciones.

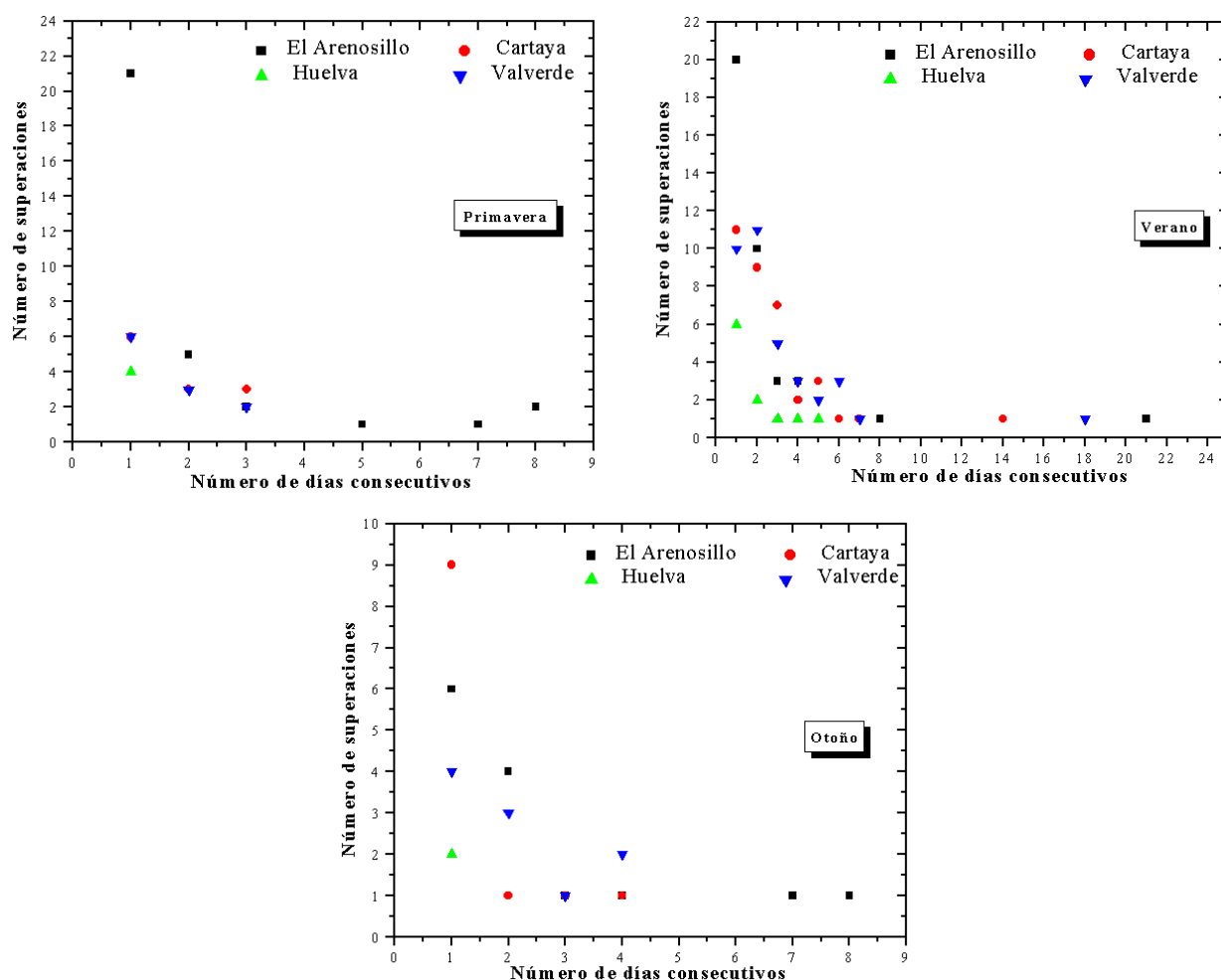


Figura 5.34. Persistencias del umbral de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  media octohoraria de 12 a 20 horas.

En el resto de emplazamientos el máximo obtenido es de 3 días consecutivos con superaciones. En Cartaya coincide con el período de mayo de 2003 y en Valverde entre el 18 y el 20 de mayo de 2002.

En los meses estivales la persistencia de este umbral es más elevada en las estaciones de El Arenosillo, Valverde y Cartaya. En El Arenosillo entre el 28 de julio y el 21 de agosto de 2003 se producen 21 superaciones consecutivas de este umbral, en Valverde igualmente en las mismas fechas, entre el 28 de julio y el 14 de agosto de 2003 ocurren 18 superaciones consecutivas y en Cartaya entre el 29 de julio y el 11 de agosto de 2000 tienen lugar 14 días seguidos en el que se miden concentraciones superiores a este umbral en este intervalo horario del día.

La estación de Huelva es el lugar con menores persistencias, con un máximo de 5. Ahora bien, cuando se analizan las situaciones en el que el número de días en el que hay de forma consecutiva superaciones es de una o dos días, así se registran 20 casos en El Arenosillo en el que ha superado sólo un día este umbral y 11 casos en Valverde en el que había una persistencia de dos días.

El período otoñal muestra un número de persistencias del mismo orden de las que se encuentran en primavera. Vuelve a destacar El Arenosillo con situaciones en las que hay 7 y 8 días consecutivos en las que se supera este umbral, acontecidos en septiembre de 2000 y en este mismo mes pero en el año 2003. Cartaya y Valverde tienen un máximo de 1 y 2 ocasiones en las que se superan durante 4 días consecutivos este umbral. En Huelva se encuentran únicamente dos ocasiones en las que se supera este umbral en estos meses.

Por estaciones, de forma global, y de mayor a menor número de persistencias se tienen El Arenosillo, Valverde, Cartaya y Huelva.

#### **5.10.2. Persistencias del umbral de protección a la vegetación**

El análisis de las persistencias del umbral de protección de la vegetación de  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como media diaria se ha realizado para los cuatro emplazamientos de medida en las cuatro estaciones del año. Quizás pudiera carecer de sentido el contabilizar y analizar las persistencias de este umbral en la estación de medida de la ciudad de Huelva, por ser un lugar urbano y que sólo tuviera interés el realizar este estudio en el resto de lugares de medida, en los que sí parece a priori más lógico analizarlo, por ser lugares rurales. Pero se ha realizado en las cuatro estaciones de medida con la idea de poder realizar un análisis comparativo. En la figura 5.35 se muestran los resultados obtenidos del estudio de persistencias del umbral de protección a la vegetación.

En los meses de invierno la estación de Valverde muestra un máximo de 13 días consecutivos de superación de este umbral, esta situación ocurrió entre el 12 y el 24 de febrero de 2002. El Arenosillo le sigue con 10 y 8 días consecutivos de superaciones ocurridas en enero y febrero de 2003. Los emplazamientos de Cartaya y Huelva son en los que menor número de días consecutivos de superación se han encontrado.

En primavera vuelven a ser las estaciones de El Arenosillo y Valverde las que han registrado las mayores persistencias de este umbral. El máximo número de días se obtuvo en Valverde con 32 días consecutivos de superación, durante el período del 6 de abril al 7 de mayo de 2002; seguido de El Arenosillo con 25 días consecutivos de superación, entre el 24 de abril y el 18 de mayo de 2003. Huelva presenta un máximo de 16 días consecutivos de superación entre el 7 y el 22 de abril de 2001, y Cartaya un máximo de 11, entre el 29 de abril y el 10 de mayo de 2003.

Evidentemente los meses de verano son los que producen las mayores persistencias de este umbral, por tanto, es el período del año en el que la vegetación puede acusar de forma más severa los efectos de la contaminación por ozono.

Así, en las estaciones de Valverde y El Arenosillo se llegan a registrar hasta 46 y 41 días seguidos de superaciones de este umbral. En concreto, en Valverde entre el 15 de julio y el 31 de agosto de 2001 se superó de forma consecutiva y en El Arenosillo entre el 3 de junio y el 13 de julio de 2003. En Cartaya se midieron dos situaciones con 18 días consecutivos de superaciones y en Huelva una situación en la que durante 17 días hubo superaciones.

En los meses de otoño el comportamiento de las persistencias es muy similar al encontrado en los meses de invierno. Vuelve a ser Valverde y El Arenosillo los lugares con las mayores persistencias en esta época del año. Concretamente en Valverde se han registrado situaciones de 27 y 28 días seguidos con superaciones, en septiembre de 2001 y de 2003, y en El Arenosillo un máximo de 22 días en septiembre de 2001.

Por estaciones de medida, de forma global y de mayor a menor número de persistencias de este umbral de protección a la vegetación, se tiene Valverde, El Arenosillo, Cartaya y Huelva.

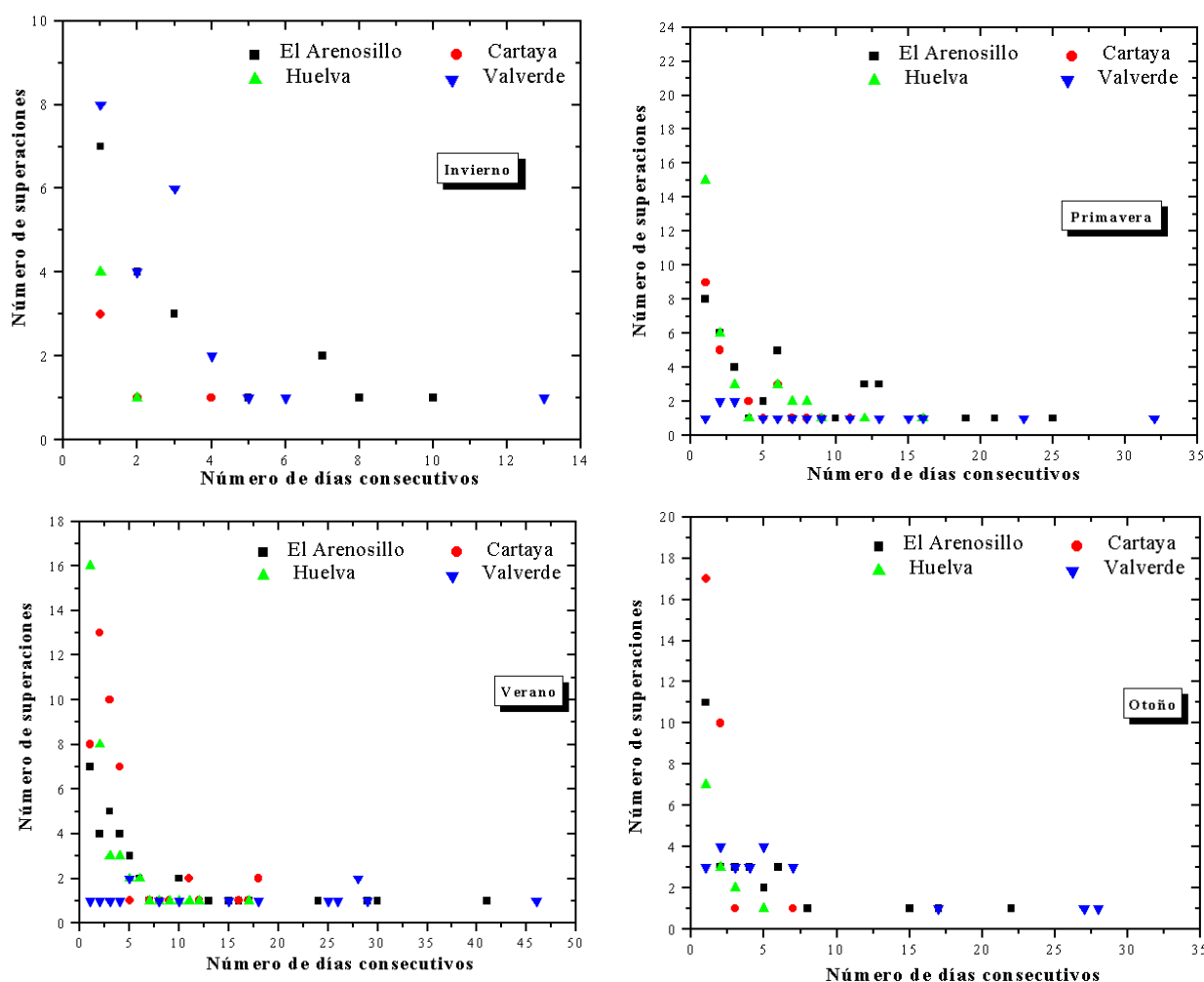


Figura 5.35. Persistencias del umbral de  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  media diaria para la vegetación.

*Capítulo VI*

---

## **Comportamiento del ozono superficial**

## 6.1. Introducción

Este capítulo se dedica a estudiar el comportamiento que presenta el ozono bajo determinadas situaciones meteorológicas y de forma inversa qué escenarios meteorológicos son los que producen determinados comportamientos.

Cuando se plantea el problema de conocer qué condiciones atmosféricas son las que más intervienen en el comportamiento del ozono, éste se puede abordar de dos formas distintas. Se pueden clasificar las situaciones meteorológicas en situaciones tipo y analizar el comportamiento que presenta el ozono bajo cada una de éstas, o bien, se puede analizar el comportamiento del ozono, extraer comportamientos tipo y posteriormente analizar qué escenarios meteorológicos originan este tipo de evoluciones. Evidentemente el abordar el problema con una u otra metodología dependerá del problema en cuestión, y si se realiza de las dos formas se encuentran soluciones comunes.

Para la interpretación del comportamiento que muestran las concentraciones de ozono se han utilizado, aparte de la evolución del ozono superficial, una serie de herramientas, las cuales se describen al inicio de este capítulo.

Se ha observado en los registros de viento que existen situaciones que se han definido como de advección, las cuales ocurren con cierta frecuencia a lo largo del año. El tercer apartado de este capítulo se dedica a conocer qué comportamientos muestra el ozono bajo estas situaciones.

También se ha constatado que bajo determinadas condiciones durante el período nocturno el ozono tiende a aumentar, originándose máximos que pueden tener un carácter absoluto o relativo, al análisis de este aspecto se le dedica el cuarto apartado.

Seguidamente se realiza un análisis de la evolución de las concentraciones de ozono bajo los distintos tipos de brisa. Para terminar, el último apartado se dedica a uno de los problemas más importantes que muestra el ozono superficial, como es el de la ocurrencia de situaciones en las que las concentraciones son altas, conocidas como episódicas. Se ha analizado al final de este capítulo distintas situaciones en las que se han producido concentraciones elevadas de ozono.

## 6.2. Herramientas utilizadas para la interpretación del comportamiento del ozono superficial

Para la interpretación del comportamiento del ozono ha sido necesario utilizar una serie de herramientas, algunas de las cuales ya han sido usadas en otros capítulos. Éstas han ayudado a conocer la dinámica atmosférica de la zona y la evolución que presentan distintas variables meteorológicas. Las herramientas utilizadas son las siguientes:

***Evolución del viento en distintas estaciones meteorológicas.*** Cuando se analizan los distintos comportamientos del ozono, es imprescindible conocer qué evolución sigue el viento durante el período de estudio. Como ya se ha ido realizando a lo largo de esta memoria de Tesis, la torre meteorológica de referencia es la de Punta del Sebo, pero cuando ha sido necesario también se han utilizado, de modo complementario, los datos de diversas estaciones agrometeorológicas distribuidas por la provincia.

***Campo de viento.*** Las medidas de viento suministradas por las torres meteorológicas proporcionan información de forma puntual. Como apoyo a estas medidas, y con el objeto de conocer la evolución del viento de forma más detallada, se han obtenido mapas del campo de viento con el modelo de la NOAA, utilizando los archivos FNL, los cuales contienen información meteorológica de todo el planeta.

**Mapas de presión en superficie.** El análisis de las condiciones sinópticas se ha realizado con la ayuda de los mapas de presión en superficie, los cuales también proporcionan información de los frentes, utilizándose en esta Tesis los del Instituto Meteorológico Británico. Además, también se han utilizado los mapas de reanálisis del National Climate Prediction Center (NCEP) de la NOAA, en los que además de las isobaras a nivel de superficie se representa el campo de vientos.

**Evolución de la humedad relativa y de la temperatura.** Al igual que se ha ido utilizando en capítulos anteriores, se han analizado los datos de temperatura y humedad de la estación de Moguer, considerándose ésta como representativa de la zona.

**Evolución de las concentraciones de material particulado.** En determinadas escenarios, como por ejemplo en el caso de las intrusiones saharianas, se han estudiado las medidas de PM10 de las diferentes estaciones ubicadas en el entorno de la ciudad de Huelva, con el fin de conocer la evolución de sus concentraciones.

**Procedencia de las masas de aire. Retrotrayectorias.** Para conocer el recorrido seguido por las masas de aire que afectan a la zona de estudio, se ha utilizado el modelo Hysplit (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) en su versión 4. La base de datos meteorológicas utilizadas es la FNL, la cual contiene datos mundiales.

Utilizando datos meteorológicos, observados o modelizados, los métodos para calcular las trayectorias de las masas de aire permiten calcular la componente horizontal, y deben realizarse ciertas hipótesis para conseguir la vertical. De esta forma el modelo Hysplit permite calcular la trayectoria de tres formas distintas: la isobárica, con el modelo vertical de velocidad y la isentrópica. La isobárica sería aquella en la que la trayectoria que ha seguido la partícula permanece sobre una superficie de presión constante. Mientras que en la del modelo vertical de velocidad, la trayectoria se calcula según el campo de velocidad vertical del viento. Por último, en la isentrópica, la trayectoria permanece sobre una superficie de temperatura potencial constante.

Uno de los métodos utilizados para analizar el transporte de largo recorrido, que ha probado ser estable numéricamente tanto en su componente horizontal como vertical, es el de las trayectorias que se mueven sobre superficie equipotenciales, es decir, de temperatura potencial constante (Cuevas, 1995).

Las retrotrayectorias se han calculado con un recorrido de 120 horas (cinco días), con un paso de 6 horas, obteniéndose para alturas de 750, 1500 y 2500 m. La selección de estas alturas tiene el propósito de conocer la trayectorias de las masas de aire que se encuentran dentro de la capa de mezcla (la de 750 m), aquella que pudiera estar en el límite (la de 1500 m), ya que se considera que la capa de mezcla tiene una altura estándar de este valor, y por último la masa de aire que está por encima de la capa de mezcla (la de 2500 m), aunque bien es cierto que según las condiciones de estabilidad, la capa de mezcla en ocasiones puede alcanzar esta altura. Todas estas retrotrayectorias se han calculado para que finalicen a las 12 horas (GTM).

**Estabilidad.** La estimación de las condiciones de estabilidad atmosférica se ha realizado con la ayuda de un parámetro definido como " $\alpha_{est}$ " ya utilizado en el capítulo IV cuando se estudió la brisa costera. Los valores de este parámetro se ha obtenido con los datos de los sondeos suministrados por el modelo de la NOAA (véase Anexo II).

### **6.3. Comportamiento del ozono bajo situaciones advectivas**

La clasificación de situaciones sinópticas en diferentes “situaciones advectivas” es un procedimiento que resulta útil, ya que permite distinguir, en términos generales, los distintos escenarios sinópticos a los que se puede ver sometido el ozono.

En la zona sudoeste de la Península Ibérica, como es la región de estudio, las condiciones atmosféricas vendrán determinadas por lo que ocurre en el océano Atlántico, norte de África y buena parte de Europa. La Península Ibérica puede ser barrida por varios flujos, los cuales se pueden definir como grandes líneas de movimiento de aire en las capas troposféricas. Estos flujos se pueden clasificar en: flujos zonales (del oeste o del este), mixtos (del sudoeste, noroeste, nordeste y sudeste) y meridianos (norte y sur).

Tras analizar con detalle el régimen de vientos, se ha observado que existen situaciones en las que el viento sopla de forma constante desde una dirección determinada. Se ha investigado el origen sinóptico de estas situaciones y posteriormente se ha realizado una clasificación de las mismas. Una vez que se ha llegado a este estado, se ha analizado el comportamiento del ozono superficial bajo estos flujos a las que se ha denominado como situaciones advectivas. Estas se caracterizan por la existencia de un flujo sostenido, de moderado a fuerte, en direcciones constantes o casi constantes en períodos que superan las 48 horas.

El criterio utilizado para la clasificación de las situaciones advectivas ha sido la procedencia del flujo. Los que proceden de los cuadrantes primero y cuarto se han englobado en un único tipo, siendo considerados estos flujos como situaciones advectivas del norte. A su vez, dentro de este tipo, se han definido situaciones de advección del noroeste, como aquellos flujos procedentes del cuarto cuadrante y del nordeste, los que proceden del primero.

Los flujos procedentes del tercer cuadrante se han definido como situaciones advectivas del sur o sudoeste, pero atendiendo a su origen, éstos se han clasificado a su vez en otras dos.

A continuación se van a mostrar la evolución que muestra el ozono bajo las distintas situaciones advectivas.

#### **6.3.1. Evolución del ozono bajo escenarios meteorológicos caracterizados por flujo con componente norte**

Los flujos procedentes del norte, provienen preferentemente del primer o cuarto cuadrante y según sea su origen pueden traer hasta la región de estudio, masas de aire de diferentes características. Así, las situaciones advectivas del noroeste pueden traer aire marítimo ártico o marítimo polar, mientras que los flujos del nordeste harán llegar a la región masas de aire con una procedencia preferentemente continental, habiendo atravesado gran parte del continente europeo y el levante español antes de llegar a la zona de Huelva.

##### ***Ozono bajo situaciones del noroeste***

La meteorología sinóptica que caracteriza este tipo de situaciones advectivas del noroeste se define generalmente por una baja situada en las Islas Británicas o Normandía y el anticiclón de las Azores situado un poco al sur o al oeste de su posición media, de esta forma esta configuración favorece la llegada de masas de aire polar o ártico procedentes de Canadá o Groenlandia (Sánchez, 1993).

De los registros de viento durante el período de estudio, se ha podido constatar que este tipo de situaciones tienen generalmente una duración de entre dos y tres días, aunque en ocasiones ésta puede ser mayor. Estos flujos son más frecuentes en los primeros y últimos meses del año, aunque se pueden encontrar en cualquier época. A modo de ejemplo, se muestra seguidamente la situación acontecida entre los días 18 al 19 de julio de 2001.

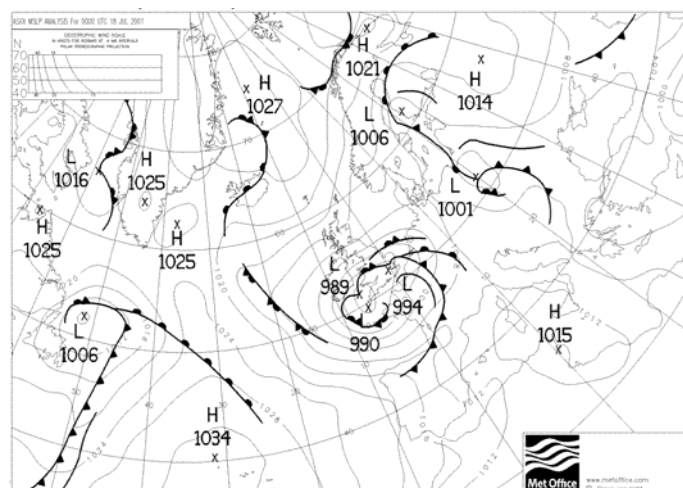
*Situación advectiva del noroeste acontecida entre el 18 y 19 de julio de 2001*

Para ilustrar esta situación se muestra en la figura 6.1 el mapa de presión en superficie del día 18 de julio, en la figura 6.2a el campo de vientos y presión en superficie, del día 19. En la figura 6.2b, la retrotrayectoria para el día 19. En las figuras 6.3 y 6.4 se expone la evolución del viento en Punta del Sebo y las concentraciones de ozono para el período comprendido entre el día 17 y el 20 de julio de 2001.

El día anterior al comienzo del flujo del noroeste se tenía una baja relativa sobre el centro peninsular, lo cual favorecía el desarrollo de brisa de tipo 2, al sur de las Islas Británicas se encontraba un centro de bajas presiones y en el Atlántico el anticiclón de las Azores. Debido a este tipo de brisa los ciclos diarios de ozono registran máximos que oscilan entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (máximos pequeños para esta época del año) y mínimos entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , es decir evoluciones diarias con amplitudes de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.4).

El día 18 la borrasca situada sobre las Islas Británicas se hace más extensa (figura 6.1) y como consecuencia de ello, en la zona de Huelva se registra flujo del noroeste con velocidades superiores a los 10 m/s al final de la jornada del 18. La entrada de este flujo del norte se manifiesta en los registros de temperatura con una ligera disminución de entre  $2^\circ\text{C}$  y  $3^\circ\text{C}$ , con mínimos de  $15^\circ\text{C}$  y máximos de  $30^\circ\text{C}$ .

En la madrugada del 17 al 18 se observa como a las 3 horas las concentraciones de ozono comienzan a aumentar en todas las estaciones, existiendo en estos instantes flujo del noroeste (figura 6.3). Al ser de noche se descarta un origen fotoquímico, por tanto, este incremento nocturno sólo se pudiera deber al fenómeno de transporte. Toda la zona oeste de la Península Ibérica se ve afectada por viento del noroeste, por ello el ozono que llega a la zona de Huelva podría tener su origen en el noroeste de España e incluso en latitudes superiores.



**Figura 6.1.** Mapa de presión en superficie del 18 de julio de 2001 a las 0 horas (GTM).

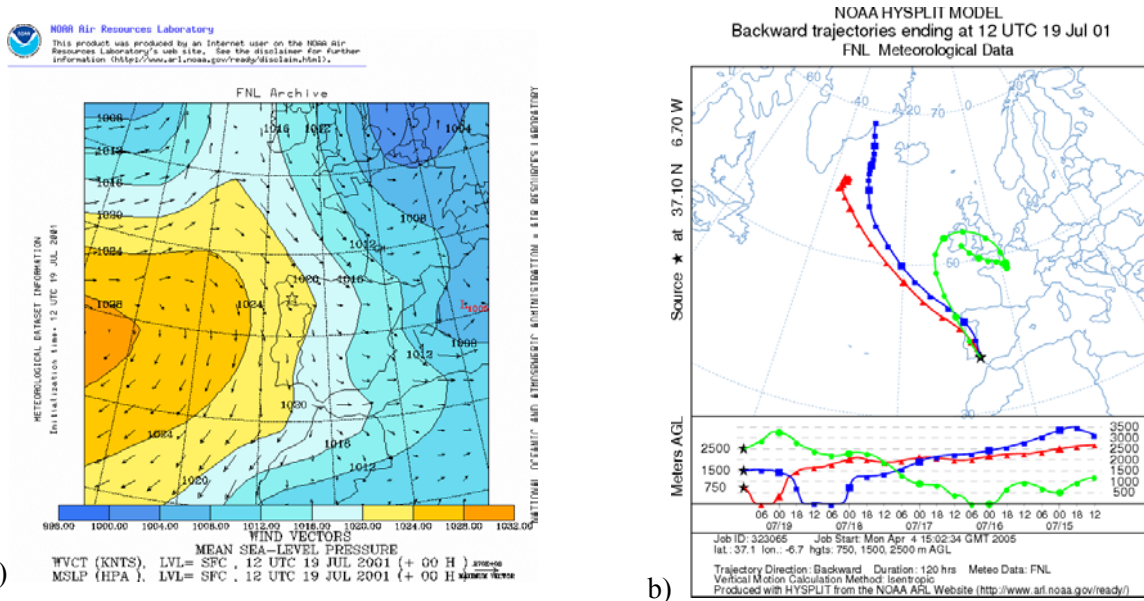


Figura 6.2. a) Campo de vientos y presión en superficie para el 19 de julio de 2001 a las 12 horas (GTM).  
 b) Retrotrayectoria isentrópica del 19 de julio de 2001 a las 12 horas (GTM).

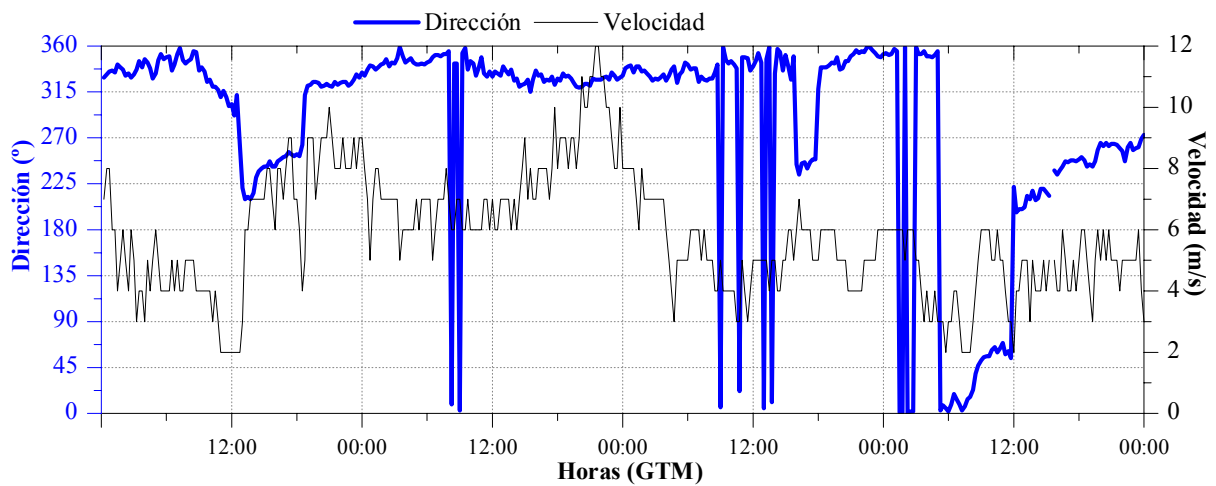


Figura 6.3. Evolución del viento en Punta del Sebo del 17 al 20 de julio de 2001.

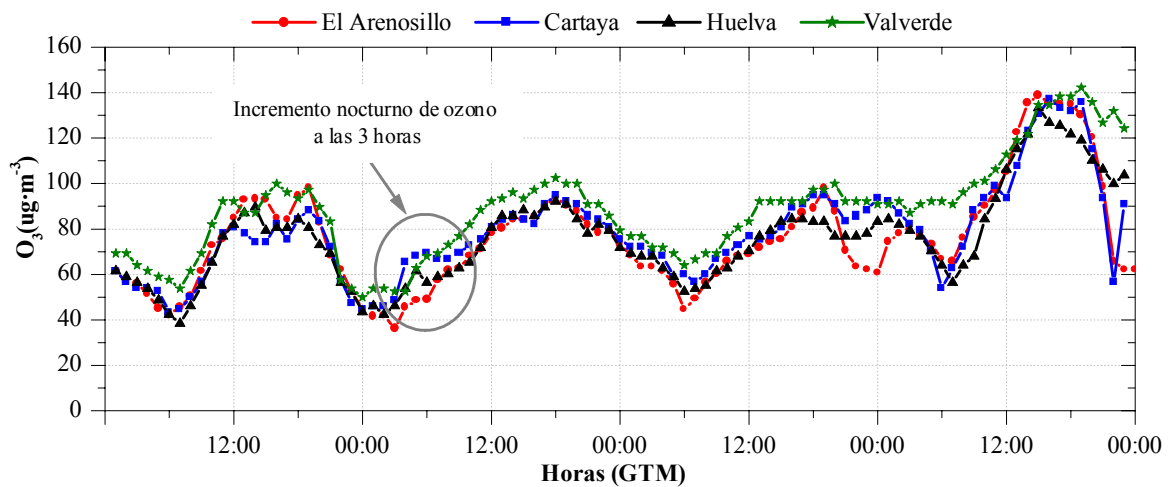


Figura 6.4. Evolución de las concentraciones de ozono superficial del 17 al 20 de julio de 2001.

El día 19 la dinámica atmosférica en la región es la misma y en el mapa de viento de esta jornada (figura 6.2a) se observa como toda la Península Ibérica está inmersa en un flujo del noroeste. En la retrotrayectoria para este día (figura 6.2b) se observa como la masa de aire que llega a la zona tiene un origen marítimo ártico, entrando en la Península Ibérica por el sur de Galicia.

Desde las 6 horas del día 19 el ozono tiene una tendencia creciente alcanzando el máximo sobre las 18 horas de ese mismo día, es decir durante 12 horas las concentraciones de ozono aumentan. Las concentraciones máximas oscilan entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con ciclos que presentan amplitudes de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El día 20 el desplazamiento de oeste a este del anticiclón de las Azores, hace que la Península se encuentre dentro de una zona de gradiente de presión débil, favoreciendo el desarrollo de brisa de tipo 3 (figura 6.3), finalizando, por tanto, con esta situación de advección. El cambio en las condiciones meteorológicas y el desarrollo de procesos locales facilita la acumulación y formación de ozono, observándose máximos de  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde y muy cercanos a este valor en El Arenosillo y Cartaya, obteniéndose ciclos diarios mejor definidos, con mayores amplitudes (figura 6.4). El paso de unas condiciones dominadas por la meteorología sinóptica, con un flujo advectivo con componente norte a una situación en la que la atmósfera viene gobernada por procesos locales, se traduce en este período en un aumento de las concentraciones de ozono de aproximadamente un 40%.

### ***Situación del nordeste***

Los escenarios meteorológicos que favorecen este tipo de flujos se caracterizan por la ubicación de un anticiclón al norte de la Península, sobre las Islas Británicas o incluso en centroeuropa; mientras que, un área depresionaria se sitúa sobre el Mediterráneo occidental, cerca de las Islas Baleares (Sánchez, 1993).

Estas configuraciones propician la llegada a la Península Ibérica de masas de aire continentales, pudiendo tener éstas un origen polar. Por ello, este tipo de situaciones son las causantes de las olas de frío más severo en los meses invernales. Dichas masas de aire, aparte de aire muy frío, pueden transportar contaminantes, los cuales se han podido ir sumando a esta masa de aire en su recorrido por toda Europa.

Estos flujos se presentan con mayor frecuencia en los primeros y últimos meses del año (enero, febrero, noviembre y diciembre). Por término medio, su duración es de dos o tres días, aunque en los registros de viento analizados durante el período de estudio, se han encontrado situaciones en los que el flujo se ha mantenido durante más de cinco días.

Con objeto de mostrar una de estas situaciones típicas, se analiza a continuación la que aconteció entre el 11 y el 15 de enero de 2003.

### ***Situación advectiva del nordeste acontecida entre el 11 y el 15 de enero de 2003***

Para ilustrar esta situación del nordeste se muestra en la figura 6.5 el mapa de presión en superficie del 13 de enero, en la figura 6.6 la retrotrayectoria del 14 de enero y en las figuras 6.7 y 6.8 la evolución del viento y de las concentraciones de ozono durante el período del 10 al 16 de enero de 2003.

Durante prácticamente estos cinco días de mediados de enero, las condiciones sinópticas fueron las mismas, con un anticiclón atlántico-europeo y varios centros de bajas presiones en su parte posterior, pero que no afectaban al continente, por la situación de bloqueo que ejercía este anticiclón. A modo de ejemplo se puede observar el mapa de presión en superficie del día 13 en la figura 6.5.

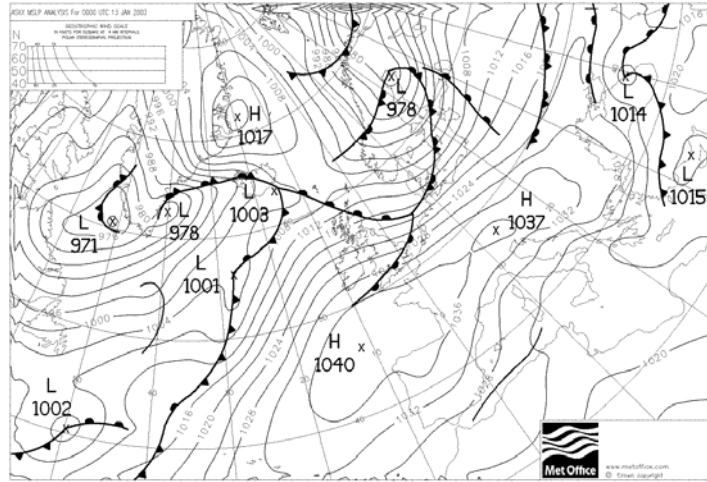


Figura 6.5. Mapa de presión en superficie del 13 de enero de 2003 a las 0 horas (GTM).

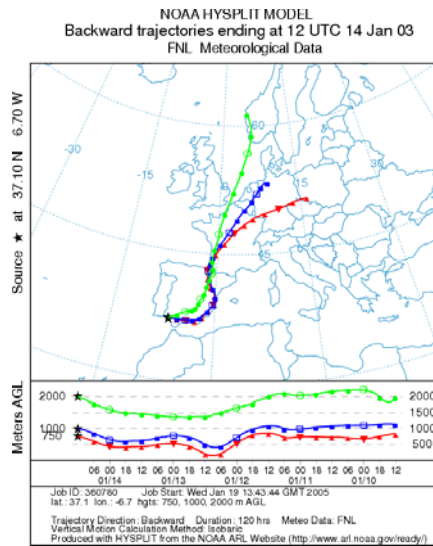


Figura 6.6. Retrotrayectoria isentrópica del 14 de enero de 2003 a las 12 horas (GTM).

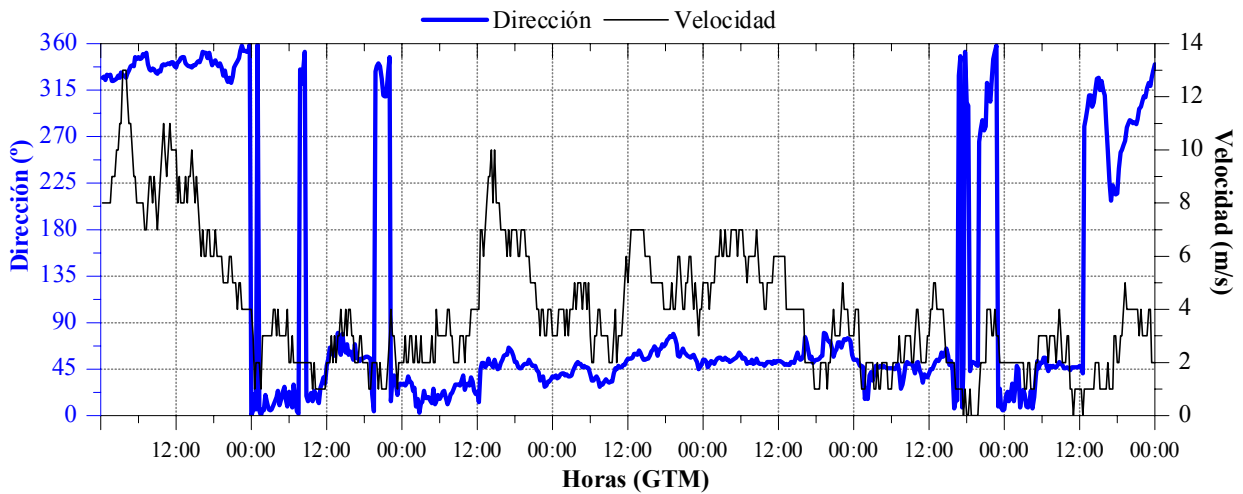
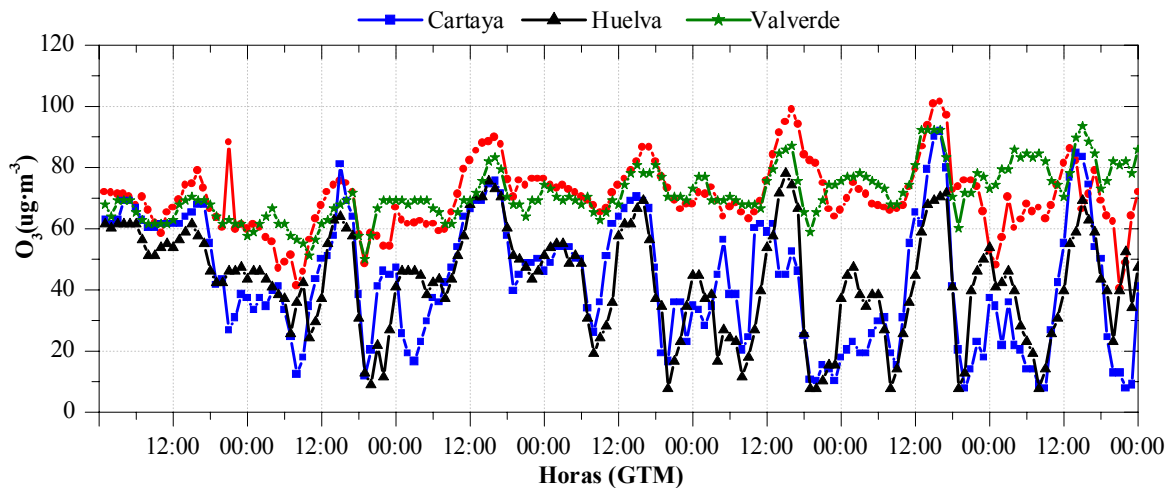


Figura 6.7. Evolución del Viento en Punta del Sebo del 10 al 16 de enero de 2003.



**Figura 6.8.** Evolución de las concentraciones de ozono del 10 al 16 de enero de 2003.

Con estas condiciones se propicia la llegada de una masa de aire con procedencia centroeuropea, como bien queda demostrado en la trayectoria del día 14 de enero (figura 6.6), en la que se observa que unos días antes la masa de aire que llega a Huelva se encontraba sobre las Islas Escandinavas. Así mismo, en la zona de estudio se registra viento del nordeste con velocidades máximas de entre 6 a 8 m/s (figura 6.7).

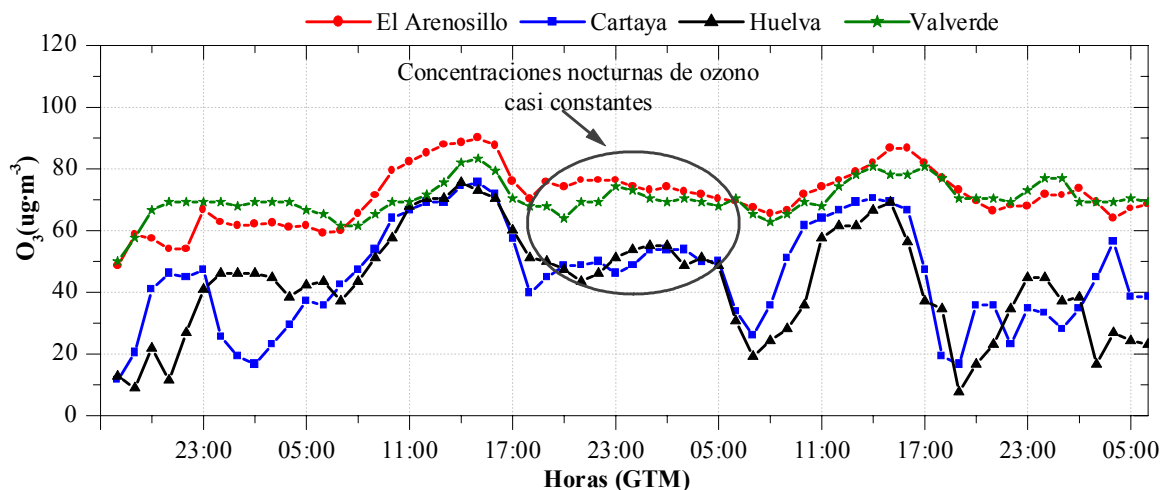
Los ciclos diarios de ozono durante este período advectivo muestran máximos que superan los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde y El Arenosillo, siendo algo menores en Cartaya y Huelva (figura 6.8). Se observa como durante el intervalo horario de las 18 horas y las 6 horas, de los días 12 al 15, las concentraciones de ozono permanecen constantes, no registrándose el lógico descenso nocturno. En Valverde y El Arenosillo estas concentraciones estacionarias nocturnas se mantienen entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , mientras que en Cartaya y Huelva se registran  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente.

Con el fin de observar con más detalle estos comportamientos nocturnos, en la figura 6.9 se muestra a modo de ejemplo, la evolución del ozono desde las 18 horas del día 11 a las 6 horas del día 14. Al final de la tarde del día 12 se produce un incremento de la concentración de ozono, más notable en las estaciones de Cartaya y Huelva, alcanzándose valores máximos a media noche, los cuales permanecen hasta aproximadamente las 8 horas del día 13, instante en el cual comienzan a subir debido a la producción fotoquímica, es decir durante toda la noche se han tenido concentraciones de ozono casi constantes.

El máximo del día 13 se obtiene a las 16 horas y durante las 2 ó 3 horas siguientes el ozono presenta una tendencia decreciente, pero a partir de las 18 horas las concentraciones de ozono se estabilizan, al igual que el día anterior, no hay producción, ni destrucción, situación que perdura hasta las 10 horas del día siguiente en El Arenosillo y Valverde, y hasta las 6 horas en Cartaya y Huelva.

En estas dos estaciones la situación estacionaria se rompe con un descenso acusado en las concentraciones, debido muy probablemente a los efectos locales, provocados por las emisiones del transporte que causan la eliminación del ozono. En el caso de la estación de Huelva, la presencia en la atmósfera urbana de sustancias destructoras de ozono hace que los procesos de eliminación con un origen local tengan mayor influencia de lo que se tiene en las estaciones rurales.

Este comportamiento que muestra el ozono nocturno, con concentraciones casi constantes, no va asociado con cambios bruscos en la dirección del viento, puesto que éste sigue soplando desde el nordeste.



**Figura 6.9.** Evolución del ozono desde las 18 horas del día 11 a las 6 horas del día 14 de enero de 2003.

*A modo de resumen* de los resultados obtenidos del comportamiento del ozono bajo situaciones advectivas con componente norte se pudiera destacar los siguientes hechos:

- Bajo situaciones advectivas del norte el ozono muestra ciclos suaves, con valores máximos que oscilan entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Lo más característico de este tipo de situaciones es el comportamiento nocturno del ozono, en el que se producen aumentos de las concentraciones o bien éstas permanecen estacionarias durante gran parte de la tarde o noche. Estos hechos podrían tener su explicación en varios fenómenos que actuarían aisladamente o bien de forma simultánea.
  - En algunas ocasiones el aumento de las concentraciones de ozono va asociado a pequeños giros de la dirección del viento, el cual causa que la masa de aire se homogeneice y por ello ascienden las concentraciones de ozono.
  - Una posible explicación sería el transporte regional de ozono, es decir, la llegada de masas de aire enriquecidas en ozono, las cuales evitarían el típico descenso nocturno llegando incluso a invertir la tendencia decreciente.
  - Bajo este tipo de situaciones la atmósfera nocturna pudiera ser muy estable, manteniéndose el ozono en unas capas e impidiéndose de esta forma su eliminación por deposición.

Pero todas estas explicaciones, no son por el momento más que hipótesis, que habrá que comprobar en el futuro.

### 6.3.2. Escenarios meteorológicos caracterizados por flujos del tercer cuadrante

Cuando en la zona de Huelva se registra viento procedente del tercer cuadrante, la meteorología sinóptica viene caracterizada por una borrasca Atlántica ubicada generalmente en latitudes superiores a los  $40^\circ$  norte. Según se ha obtenido del análisis del régimen de vientos este tipo de flujos se pueden presentar en cualquier época del año, siendo más frecuente entre los meses de marzo a octubre. También se ha podido conocer, por el análisis de velocidades que se ha realizado, que el viento con las rachas más fuertes (velocidades superiores a los 11 m/s) tiene su procedencia en este tercer cuadrante.

Por la situación geográfica de la zona, cuando sopla viento del tercer cuadrante, se puede favorecer la entrada de dos tipos de masas de aire. Una primera masa de aire marítima, puramente Atlántica, que a su vez se pudiera clasificar en marítima tropical (aquellas que proceden de latitudes inferiores a los 40° norte), o marítima subtropical (aquellas cuya procedencia se encuentra en latitudes superiores a los 40° norte). Un segundo tipo de masa de aire sería aquel que tiene su origen en el desierto del Sáhara.

El estudio del comportamiento que muestra el ozono bajo condiciones de flujo del tercer cuadrante, se ha dividido en dos partes, ya que la influencia que pudiera tener una masa de aire marítima en el ozono, no es la misma que la que tiene una masa de aire sahariana. Atendiendo a esta clasificación, se muestran situaciones puramente Atlánticas y aquellas que se definen como de intrusión sahariana.

### ***Ozono bajo situaciones Atlánticas***

Dentro de este tipo de situaciones se engloba el viento que sopla desde el sur, el sudoeste o desde el oeste. A continuación se va a mostrar la situación acontecida entre el 8 y el 10 de marzo de 2001.

#### *Situación de advección Atlántica del 8 al 10 de marzo de 2001*

Con el fin de ilustrar esta situación Atlántica en la figura 6.10 se muestra el mapa de presión en superficie del día 8. En la figura 6.11, la retrotrayectoria isentrópica y el campo de vientos y presión en superficie del 9 de marzo. En las figuras 6.12 y 6.13, la evolución del viento y de la concentración de ozono durante el período del 7 al 11 de marzo de 2001.

A partir de las 12 horas del día 7 de marzo en la zona de Huelva se comienza a registrar viento del tercer cuadrante, en dirección sudoeste-oeste con rachas máximas que superan los 12 m/s, debido a la presencia de una potente borrasca Atlántica situada al oeste de las Islas Británicas, que permaneció allí durante estos tres días, véase en la figura 6.10 el mapa de presión en superficie.

Con el comienzo de este flujo del tercer cuadrante las concentraciones de ozono se estabilizan en Valverde y El Arenosillo, desapareciendo el típico descenso nocturno. En Huelva por el contrario sí que ocurre este descenso muy posiblemente debido a la influencia de las sustancias destructoras de origen local. A primera hora de la mañana del día 8 se observa como las curvas de ozono de El Arenosillo y Valverde tienden a converger, pudiendo indicar este hecho una homogeneización atmosférica, en la que la concentración de ozono tiene un valor de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.13).

El día 9 todo el continente europeo y parte del Atlántico está dominado por esta baja presión en el Atlántico, bastante alejada de las costas de la Península. En el mapa del campo de vientos para este mismo día (figura 6.11b) se observa que toda la Península está afectada por este flujo procedente del tercer cuadrante y cuyo origen Atlántico se ratifica observando la retrotrayectoria que ha seguido la masa de aire en días precedentes (figura 6.11a).

Si se analizan los registros de humedad relativa y temperatura de estos días se obtiene que el día 8 la temperatura muestra un ciclo diario de pequeña amplitud, donde no se superan los 20 °C. El día 10 se sigue esta tendencia creciente y se registran máximos cercanos a los 25 °C. La humedad relativa es muy elevada durante todo el período con mínimos que superan el 80%. Esta masa marítima, como es lógico transporta humedad en forma de nubosidad, estas nubes atraviesan la Península Ibérica de oeste a este y durante la noche de los días 7, 8, 9 y 11 estuvo lloviendo ligeramente en la zona.

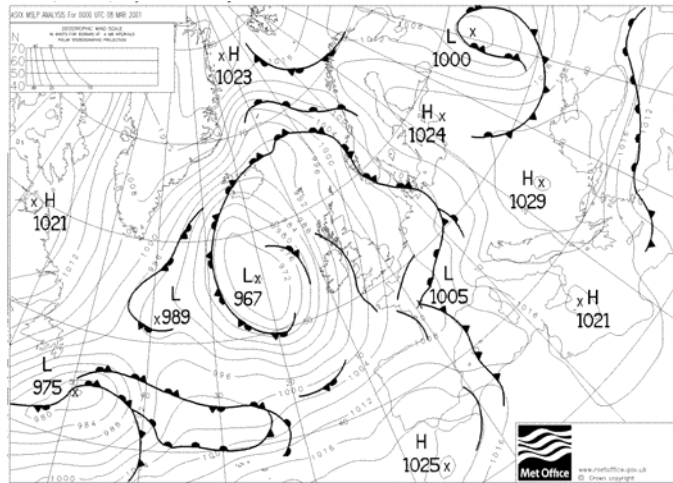


Figura 6.10. Mapa de presión en superficie del 8 de marzo de 2001 a las 0 horas (GTM).

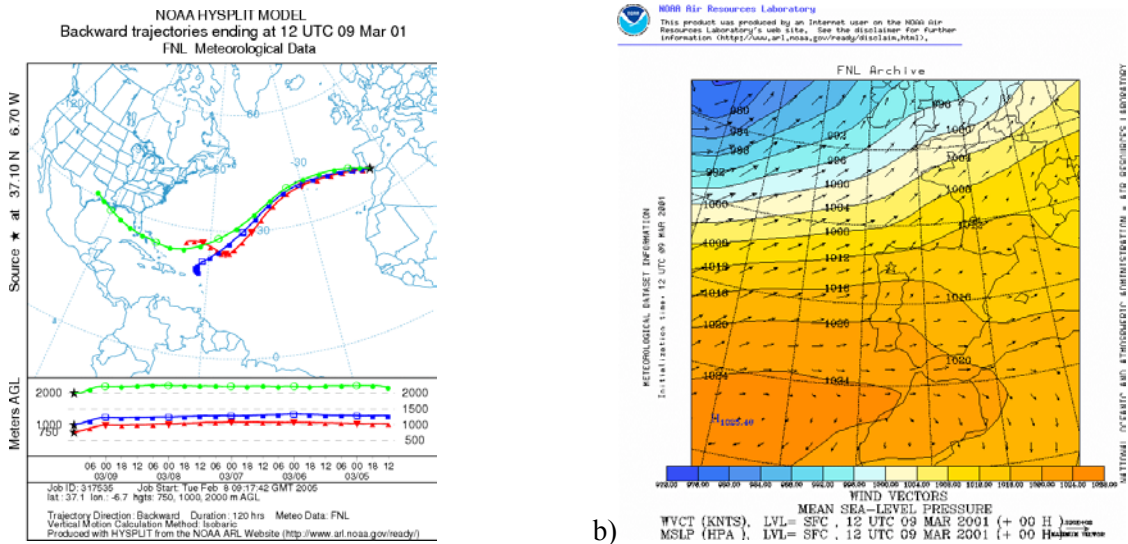


Figura 6.11. a) Retrotrayectoria isentrópica del 9 de marzo de 2001 a las 12 horas (GTM). b) Campo de vientos y presión en superficie del 9 de marzo de 2001 a las 12 horas (GTM).

Si se analiza la evolución que siguen las concentraciones de ozono (figura 6.13) se observa que a partir de las 12 horas del día 8 se tiene una tendencia decreciente en los niveles de ozono que perdura hasta las 6 horas del día 10, es decir, que durante más de un día y medio el ozono va disminuyendo. Este hecho se debe muy probablemente al efecto de limpieza que causa esta masa de aire marítimo, puesto que este aire Atlántico no transporta ozono, sustituyendo al aire con ozono que había en la región. Debido a ello se registra un descenso en las concentraciones desde los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  del día 8 hasta los  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e incluso valores inferiores a éste, medidos a primeras horas de la mañana del día 10.

El día 10 la borrasca Atlántica se desplaza hacia el continente desde el sudoeste hacia el nordeste, el gradiente isobárico es menor, lo que se manifiesta en una disminución de la velocidad, este hecho facilita la formación de ozono, observándose el día 10, una ligera recuperación de los niveles de ozono con la formación de un suave ciclo diario con máximos de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y una amplitud de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.13)

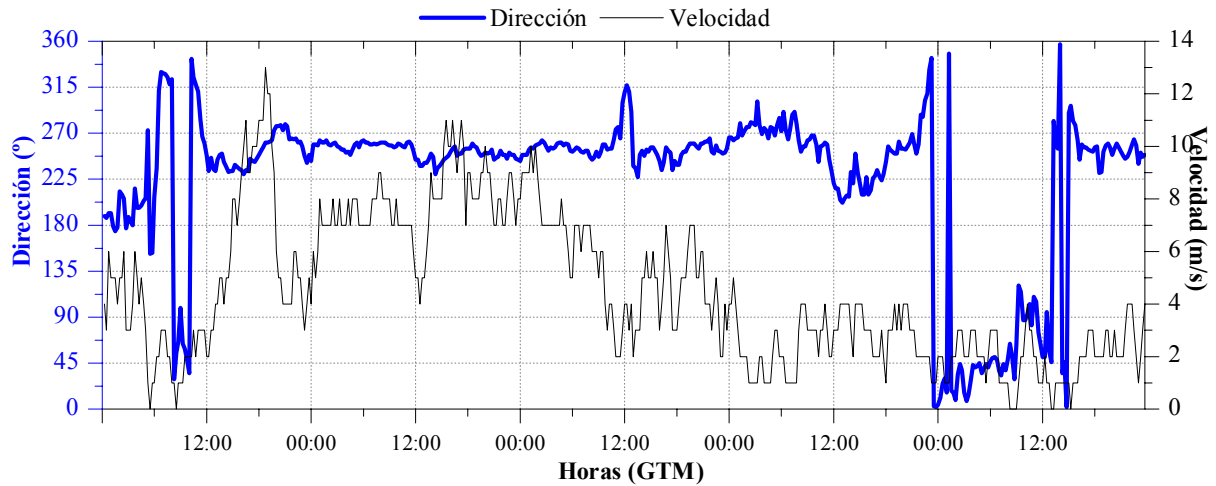


Figura 6.12. Evolución del viento en Punta del Sebo del 7 al 11 de marzo de 2001.

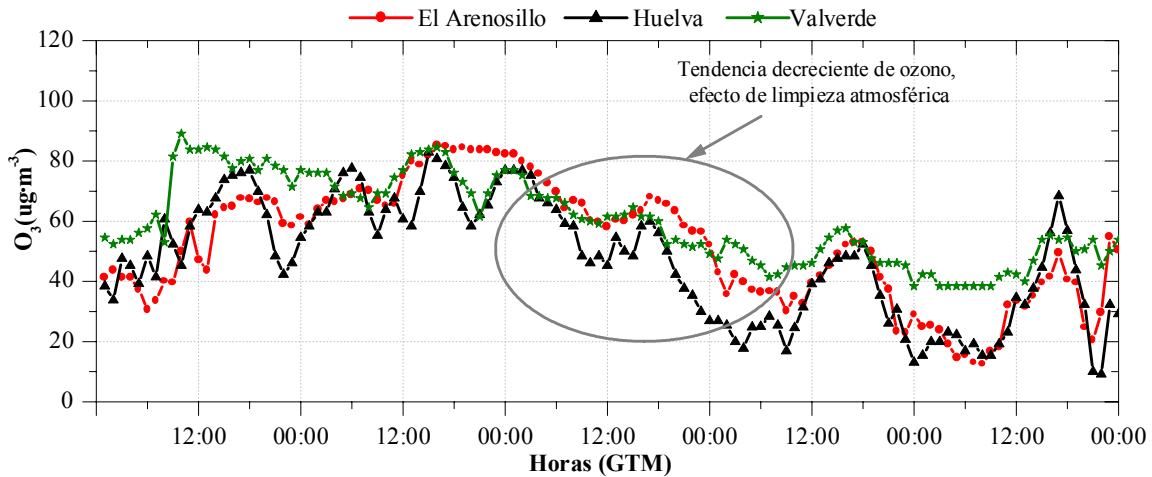


Figura 6.13. Evolución de las concentraciones de ozono del 7 al 11 de marzo de 2001.

En la jornada del 11, el gradiente isobárico sobre la Península Ibérica es mayor aún, lo cual facilita los desarrollos locales, formándose brisa de tipo 1 en la zona de Huelva. Estas nuevas condiciones atmosféricas favorecen la formación y acumulación de ozono, el ciclo diario de este día presenta mayor amplitud, pero se observa que en la estación de Valverde permanecen las concentraciones casi estacionarias. Esto se pudiera deber a que la brisa de este día todavía no es lo suficiente intensa como para transportar hasta este punto el ozono formado en la zona de la costa.

*A modo de resumen*, del análisis de esta situación Atlántica, así como de otras similares que se han estudiado, se pudiera decir que en un primer estado, con la llegada de esta masa de aire los ciclos de ozono tienden a suavizarse, teniendo mayor influencia en las concentraciones nocturnas, en las que el lógico proceso de eliminación de ozono que acontece a lo largo de la noche desaparece. Muy probablemente con la llegada de este aire Atlántico se inhibe la formación de inversiones nocturnas y se evita los procesos de destrucción.

En un segundo estado, se ha observado que tras la estabilización de las concentraciones nocturnas, hay una fase que puede durar más de un día, en la que las concentraciones de ozono presentan una tendencia decreciente.

Durante este fenómeno la masa de aire Atlántica causa un efecto de limpieza, sustituyendo el posible ozono que hubiera en la zona por aire más limpio, sin ozono, e impidiendo de forma sustancial la formación de éste.

### ***Intrusiones saharianas***

Las intrusiones saharianas tienen lugar cuando las masas de aire procedentes del Sáhara se mueven hacia el norte alcanzando la Península Ibérica. Las masas de aire saharianas alcanzan la zona de estudio cuando las situaciones sinópticas están dominadas por una depresión localizada al oeste o sudoeste de la Península Ibérica, o bien cuando un anticiclón norteafricano, se sitúa entre Algeria y Egipto a un nivel de 850 hPa. La combinación de los dos sistemas ciclónico y anticiclónico, favorece el transporte de material particulado desde el desierto hasta la Península.

De esta forma se pueden producir cuatro situaciones sinópticas posibles que favorecen este transporte (Rodríguez et al., 2001). La primera de ellas se caracteriza por una depresión situada frente a las costas portuguesas; la segunda por una depresión ubicada más al sur, entre el cabo de San Vicente, las Islas Canarias y el estrecho de Gibraltar; la tercera, por un Anticiclón norteafricano al sur o sudeste de la Península Ibérica; y la última por la presencia simultánea al oeste o sudoeste de la depresión y al este de la Península Ibérica el centro de altas presiones.

Generalmente en los meses de invierno (de enero a junio) las situaciones que propician los eventos saharianos son de los dos primeros tipos, con condiciones depresionarias al sur u oeste de la Península Ibérica.

Sin embargo, las condiciones meteorológicas de verano, que favorecen la llegada de material particulado de procedencia sahariana se caracterizan por el desarrollo de una baja térmica sobre el norte de Africa o la Península Ibérica, inducida por el elevado calentamiento del suelo, intensificándose el anticiclón norteafricano.

La actividad térmica convectiva sobre el desierto fuerza la inyección de partículas en niveles atmosféricos altos, los cuales son transportados en dirección a la Península Ibérica merced a los escenarios sinópticos ya descritos.

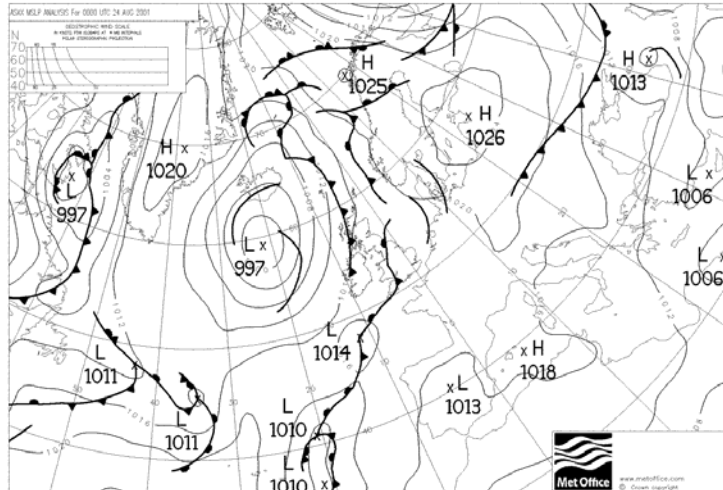
El impacto producido en la atmósfera por las masas de aire sahariano, desde un punto de vista de su composición química, es considerable y frecuentemente distinto entre los meses invernales y estivales. Debido al efecto de inercia atmosférica las propiedades físicas y químicas no varían de forma inmediata tras el paso de una situación sahariana, sino que lo hacen de forma lenta, a medida que la atmósfera va siendo limpiada por el flujo de aire procedente de otras regiones como pudiera ser el Atlántico.

A continuación se presenta una situación de invasión de aire sahariano, ocurrida en el mes de agosto de 2001.

### ***Situación sahariana del 23 al 26 de agosto de 2001***

Para ilustrar esta situación se muestra en la figura 6.14 el mapa de presión en superficie del día 24 de agosto, y en la figura 6.15 las retrotrayectorias correspondientes a los días 23 al 26. En las figuras 6.16, 6.17 y 6.18 se muestra la evolución del viento, el material particulado y la humedad específica respectivamente, durante el período del 21 al 27 de agosto de 2001.

Las condiciones sinópticas durante este período son las típicas de este tipo de intrusiones, previamente a este evento en la región se tenía un débil gradiente de presión, gobernando la atmósfera los procesos locales de tipo 3 (figura 6.16). Pero la presencia de un anticiclón sobre el Mediterráneo, al norte de Africa y la formación de bajas relativas en la Península Ibérica y sobre el propio desierto posibilitan la llegada de aire sahariano. Véase a modo de ejemplo, el mapa de presión a nivel de superficie del día 24 (figura 6.14).



**Figura 6.14.** Mapas de presión en superficie del 24 de agosto de 2001 a las 0 horas (GMT).

Aunque las condiciones sinópticas y los registros de viento indican la procedencia de este flujo, las retrotrayectorias muestran la procedencia exacta de las masas de aire y ratifican lo que ya se apuntaba. Se observa perfectamente en las retrotrayectorias (figura 6.15) como a partir del día 23 la masa de aire que llega al sudoeste peninsular procede del desierto del Sáhara.

Los días 24 y 25 el aire procede igualmente del desierto, pero ya el día 26 se obtiene que para niveles altos (retrotrayectoria de 1500 m y 2500 m) el aire tiene su origen cinco días antes en el océano y sólo toca el continente africano por su línea de costa.

El flujo del sudoeste se detecta perfectamente a partir del día 23 en los registros de viento de Punta del Sebo (figura 6.16), se observa cómo el viento procede del tercer cuadrante, siendo variable en dirección, pero siempre soplando desde este cuadrante; las rachas máximas se alcanzan durante el 24 y 25, con velocidades cercanas a los 8 m/s. En la jornada del 26 la atmósfera parece estabilizarse, el viento no oscila tanto como en los días precedentes y la velocidad disminuye.

La presencia de esta masa de aire sahariano se detecta en los registros que toman de material particulado a nivel de superficie. En la figura 6.17 se observa como durante las jornadas del 23 y del 24, se producen incrementos notables de este parámetro, en todas las estaciones de medida, respecto a los días previos.

Los días 21 y 22, los máximos de PM10 eran de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  aproximadamente y para el día 23 y 24 se obtienen valores cercanos a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Destacables son igualmente las concentraciones mínimas de estas dos jornadas, en las que los mínimos registrados son del orden de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , es decir, se tiene un fondo muy alto causado evidentemente por la presencia de aire sahariano en la región. A modo comparativo, se puede observar cómo el valor mínimo de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  registrado estos días es el valor máximo de tan sólo tres días después, el día 27, evidentemente con unas condiciones atmosféricas distintas en las que el viento sopla del sudoeste entrando aire procedente del Atlántico.

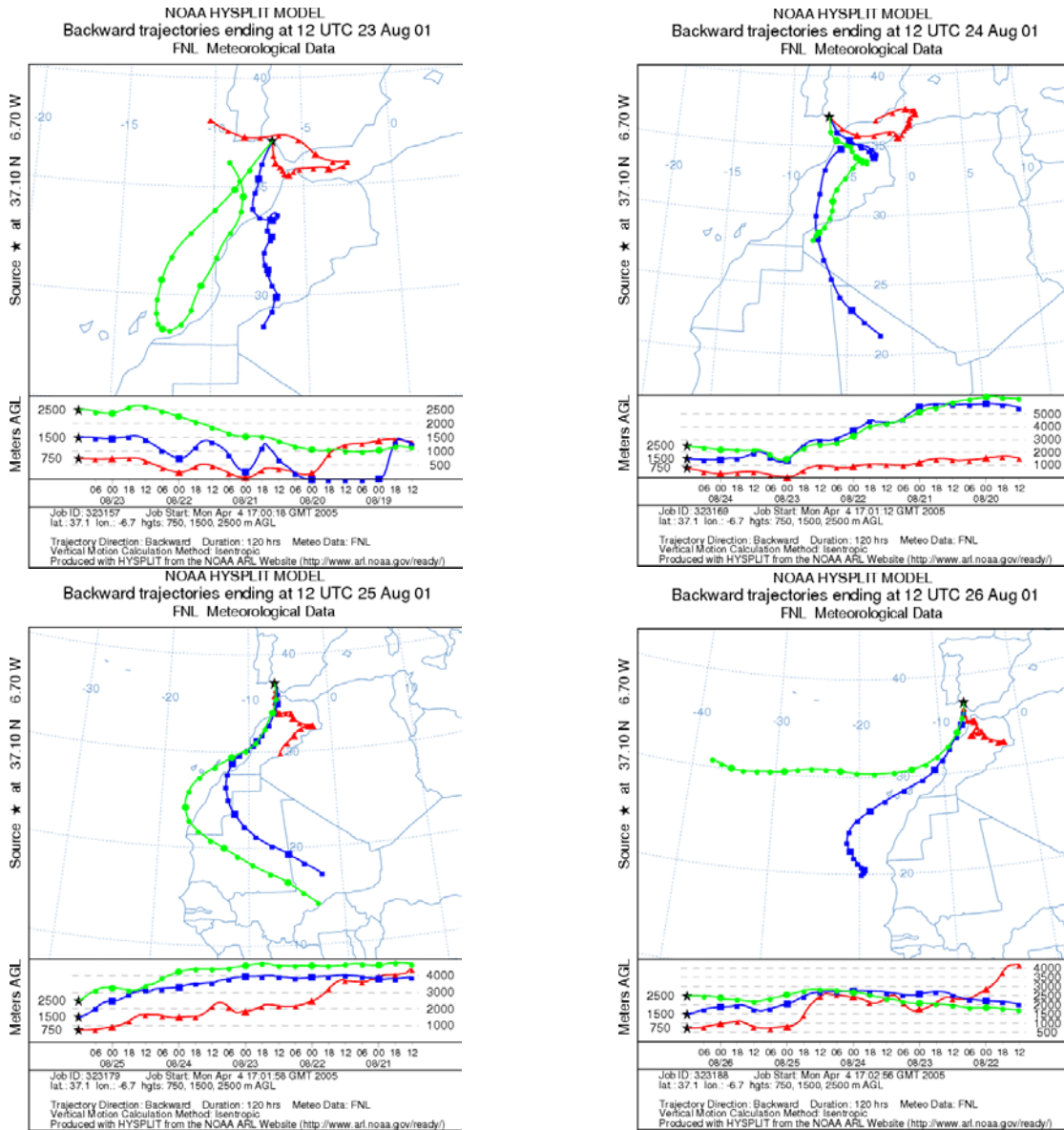


Figura 6.15. Retrotrayectorias isentrópicas del 23 al 26 de agosto de 2001 calculadas a las 12 horas (GTM).

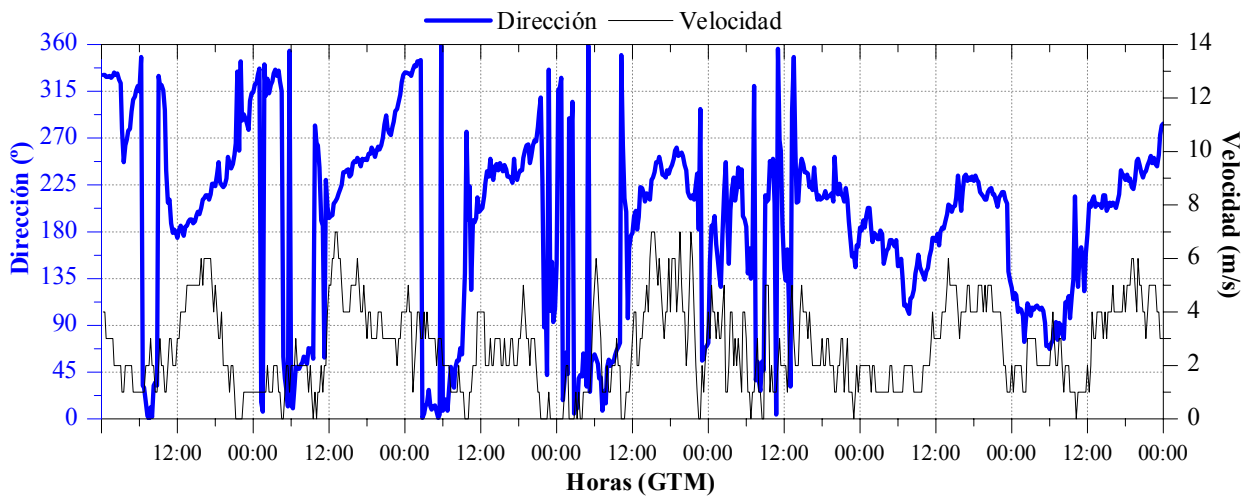
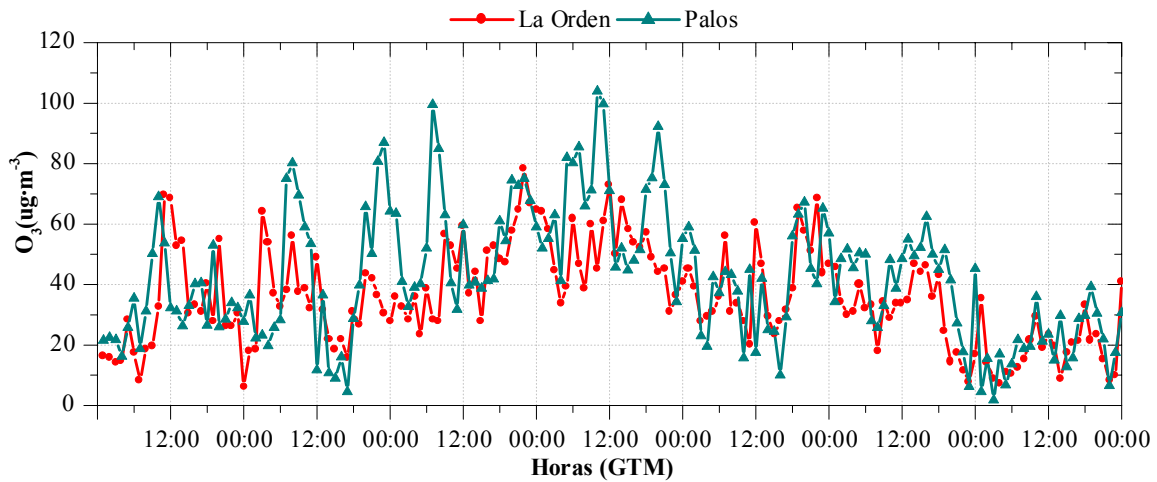
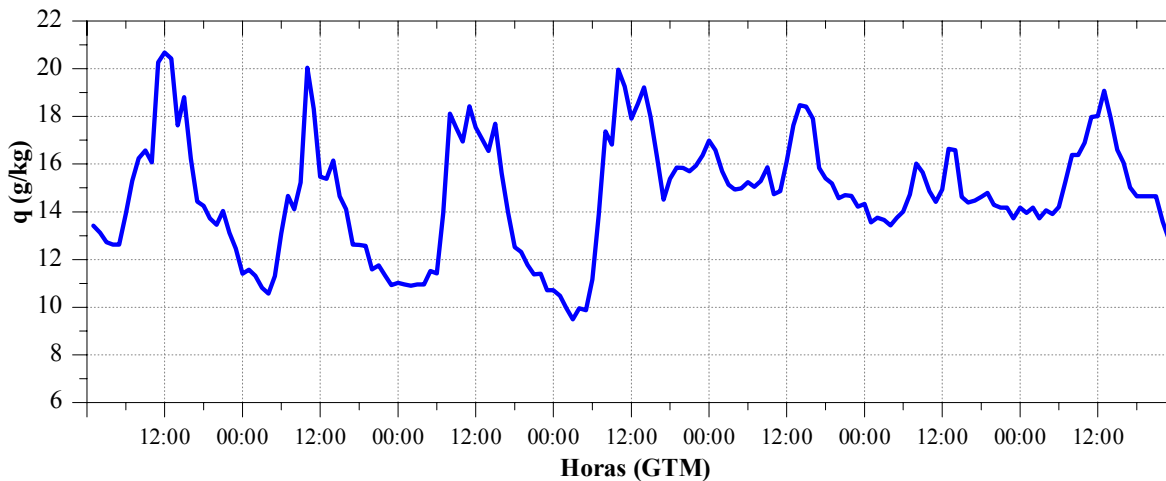


Figura 6.16. Evolución del viento en Punta del Sebo del 21 al 27 de agosto de 2001.



**Figura 6.17.** Evolución de las concentraciones de material particulado (PM10) del 21 al 27 de agosto de 2001.



**Figura 6.18.** Evolución de la humedad específica del 21 al 27 de agosto de 2001.

Las masas saharianas se caracterizan por tener poco contenido de vapor de agua y temperaturas elevadas. Así, de los registros de temperatura se obtiene lógicamente un incremento de esta variable respecto a los días anteriores. Durante los días 21 y 22, los máximos son de unos 30 °C, mientras que el día 24 se obtienen un valor máximo superior a los 35 °C, es decir, la entrada de aire sahariano hace ascender la temperatura máxima unos 5 °C. El aumento de temperatura conlleva evidentemente disminución de la humedad relativa, y en la evolución de esta variable se obtiene esta disminución los días 23 y 24 con valores máximos del 70% y mínimos del 50%, obteniéndose pequeños contrastes entre los valores diurnos y nocturnos de humedad relativa.

Del análisis de la evolución de la temperatura y de la humedad relativa se obtiene que a partir del día 25, la temperatura desciende considerablemente, con máximos que superan ligeramente los 25 °C y mínimos de 17 °C. El contraste térmico de tan sólo 8 °C indica escasa estratificación térmica, y es indicativo que la atmósfera se ha estabilizado respecto a los días anteriores. A partir de este mismo día 25, se obtiene que los valores de humedad relativa aumentan.

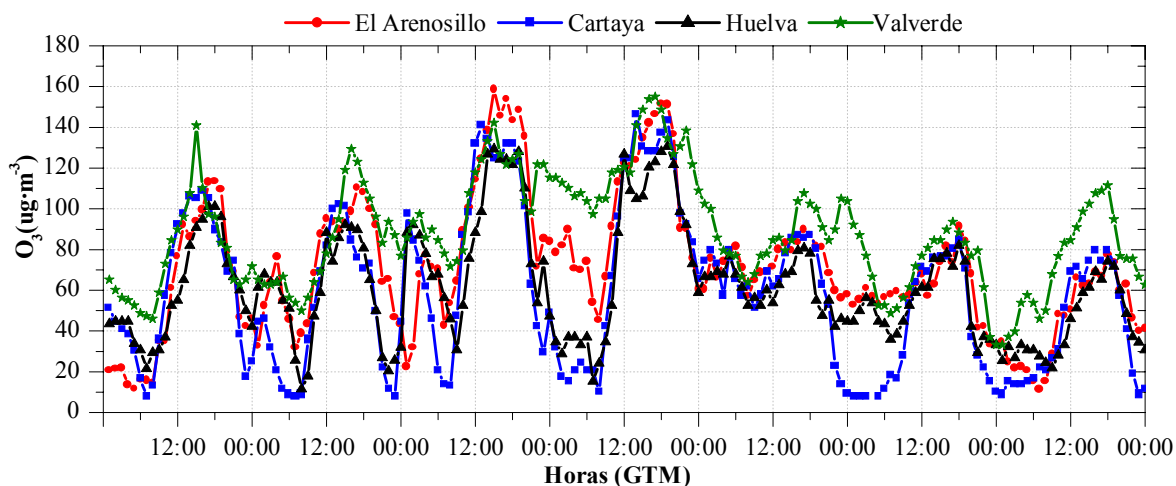
Aunque las retrotrayectorias del día 25 indican que el aire que llega a la región procede de la parte más occidental del Sáhara, los datos en superficie apuntan a que realmente son los días 23 y 24, los que se puede decir que la masa sahariana se encuentra en las capas más bajas, y a partir del día 25 el flujo que llega al sudoeste de la Península Ibérica presenta unas características más propias de masa de aire marítimo.

Un buen trazador de las masas de aire es el contenido de vapor de agua presente en el aire o lo que es lo mismo la humedad específica (para conocer con detalle como obtener esta variable véase el Anexo II). Se ha analizado la evolución que presenta esta variable durante este período, obteniéndose el registro mínimo el día 24, con un valor de 9.6 g/kg. Se observa como el aire a nivel superficial es distinto a partir del día 25, en cuanto a su humedad específica se refiere, puesto que su contenido de vapor de agua es mayor.

Durante los días 21 al 23, los mínimos obtenidos son de 11 g/kg aproximadamente, mientras que a partir del día 25 los mínimos superan los 14 g/kg, es decir aire más húmedo. Esto ratifica lo que ya se ha ido apuntando, aire seco los días 23 y 24, procedente del Sáhara y más húmedo a partir del día 25, con propiedades de masa marítima.

*A modo de resumen*, de los análisis de variables meteorológicas se puede indicar que se tiene flujo del tercer cuadrante los días 23 y 24, con valores nada despreciables de material particulado, temperaturas elevadas y aire seco, por tanto, aire sahariano. Mientras que, a partir del día 25 las condiciones parecen ser más puramente de aire oceánico.

Los ciclos diarios de ozono muestran concentraciones elevadas los días 23 y 24, con máximos cercanos a los  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.19). Es decir, cuando está entrando flujo del sudoeste con importante carga de material particulado, los ciclos de ozono no parece que se vean afectados, los procesos de formación se siguen realizando, y los ciclos diarios están bien definidos. Pero a partir del día 25, y ya en la noche del 24 al 25, se observa que las concentraciones nocturnas no descienden tanto como en las noches anteriores.



**Figura 6.19.** Evolución de las concentraciones de ozono del 21 al 27 de agosto de 2001.

Se registran máximos de ozono los días 25 y 26, inferiores a los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , si se comparan con los de días anteriores se ha producido un descenso de entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Ha habido, por tanto, una disminución importante de las concentraciones de ozono. Esta disminución se puede deber a que en la atmósfera siguen presentes las partículas saharianas o bien a que el aire que está entrando está causando un efecto de limpieza atmosférica.

Del análisis de esta situación concreta, así como de otras situaciones similares de Sáhara, se ha podido evidenciar que el efecto que tiene en el ozono la entrada de aire sahariano no es inmediato, sino que se observan disminuciones de las concentraciones de ozono entre uno a dos días después de la intrusión sahariana.

La presencia en las capas bajas de la atmósfera de material particulado con procedencia sahariana ocasiona que el contenido de ozono superficial sea bajo, esto se debe a una serie de circunstancias que se producen de forma simultánea y que se exponen a continuación:

- Las masas de aire saharianas tienen su origen en el suelo del desierto, y se inyecta material particulado debido a los efectos convectivos, en capas más altas, por tanto estas masas de aire son más pobres en ozono si se considera su distribución vertical.
- El origen de estas masas de aire es el desierto, en el que no se desarrollan actividades industriales por lo que no se producen procesos fotoquímicos de formación de ozono.
- La deposición seca del ozono se intensifica al aumentar la sección eficaz de las partículas de polvo en el aire, puesto que generalmente estas masas de aire arrastran importantes cantidades de partículas.
- La radiación ultravioleta difusa aumenta por el efecto de las partículas en suspensión, provocando una destrucción neta de ozono, ya que las concentraciones de precursores del ozono son muy bajas o nulas bajo estas condiciones.

De tal forma, que posteriormente a una situación de Sáhara, y una vez que se ha establecido una nueva circulación atmosférica, se puede seguir observando polvo en suspensión y bajos valores de ozono superficial. Este efecto es menos importante en los meses de invierno y más acentuado en verano, puesto que la entrada de aire Atlántico en invierno es más probable e incluso la posibilidad de lluvia, de lo que ocurre en los meses estivales.

En el futuro se pretende seguir analizando este tipo de situaciones, teniendo como objetivo llegar a conocer con más detalle su influencia en el ozono superficial.

#### **6.4. Análisis de máximos nocturnos de ozono**

La presencia de máximos nocturnos en diferentes zonas, ha sido observada y documentada por diferentes autores (Eliasson et al., 2003; Steinberger y Ganor, 1980). Los máximos nocturnos pueden encontrarse con carácter absoluto, es decir aquellos que también son máximos diarios o bien con carácter relativo.

Como es lógico el máximo nocturno no se produce por vía fotoquímica, existiendo tres posibles mecanismos para explicar estos máximos nocturnos (Steinberg y Ganor, 1980): el transporte horizontal desde otras regiones, el descenso de ozono estratosférico o el ozono que ha quedado atrapado en una capa de inversión durante el día y debido a que la base de la inversión desciende durante la noche, este ozono llega a la superficie (Samson, 1978).

La forma de conocer el origen de este máximo nocturno, entre estas causas posibles, es por la dirección del viento, puesto que el máximo tendrá origen en la mezcla vertical si no existe una correlación con cambios significativos en la dirección del viento.

En ocasiones resulta muy complejo llegar a conocer realmente las causas de un máximo nocturno, este es el caso por ejemplo de una situación excepcional que se produjo en el área de Madrid el 29 de abril de 2000, en el que se alcanzaron en algunas estaciones los  $1129 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de ozono. Las causas de esta máximo nocturno se han intentado explicar por la ocurrencia simultánea de mecanismos de transporte horizontal y de intrusión estratosférica, pero este caso concreto sigue presentando muchas incertidumbres (San José et al., 2005).

#### **6.4.1. Máximos nocturnos absolutos**

Se ha considerado como máximo nocturno absoluto aquel que acontece entre las 21 y las 8 horas. Del análisis de las concentraciones de ozono se ha podido constatar que estos máximos ocurren en cualquier época del año y en todos los emplazamientos de medida.

De mayor a menor las épocas del año en que se producen los máximos nocturnos absolutos son: invierno, primavera, verano y otoño, encontrándose en invierno máximos nocturnos entre un 16% y un 30% de los días, mientras que en otoño se presentan entre un 5% y un 14%. En invierno la atmósfera generalmente es más estable y los procesos convectivos de mezcla vertical y el desarrollo de vientos locales se presentan con menor frecuencia.

Por emplazamientos, de mayor a menor, Valverde es el lugar donde ocurre un mayor número de veces este tipo de situaciones, seguido de El Arenosillo y con frecuencias similares Cartaya y Huelva.

La concentración media de estos máximos nocturnos no es nada despreciable, evidentemente en invierno y otoño son menores que en los meses centrales del año, con valores medios ligeramente superiores a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano en El Arenosillo y Valverde. En estas dos mismas estaciones de medida las concentraciones máximas registradas durante la noche son las más elevadas, con valores superiores a los  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La existencia de máximos nocturnos de carácter absoluto se pueden dar tanto localmente como globalmente, es decir existen situaciones en las que el máximo nocturno sólo se mide en una estación y otras en las que el máximo nocturno ocurre en una misma fecha y en todos los emplazamientos.

Con el fin de mostrar este tipo de máximos, se expone a continuación a modo de ejemplo la situación que tuvo lugar en diciembre de 2001.

#### ***Análisis de una situación acontecida entre el 21 y el 25 de diciembre de 2001 en la que se registraron máximos nocturnos con carácter absoluto***

Para ilustrar esta situación se muestra en la figura 6.20 el mapa de presión en superficie del día 21. En las figuras 6.21 y 6.22 se expone la evolución del viento y de las concentraciones de ozono, respectivamente durante el período del 21 al 25 de diciembre de 2001.

A escala sinóptica estos días se caracterizaron por la presencia de un anticiclón Atlántico que se extendía hacia centroeuropa, presentando un intenso gradiente isobárico (figura 6.20). Esta configuración es la que provoca que en la zona se registre viento del nordeste el día 21 y 22 (figura 6.21). El día 23 el desplazamiento hacia el continente del mencionado anticiclón hace que un centro depresionario que se ubica en el Atlántico por debajo de los  $40^\circ$  de latitud norte se haga sentir en el sur peninsular, provocando un flujo del sudoeste con rachas máximas que superan los 14 m/s.

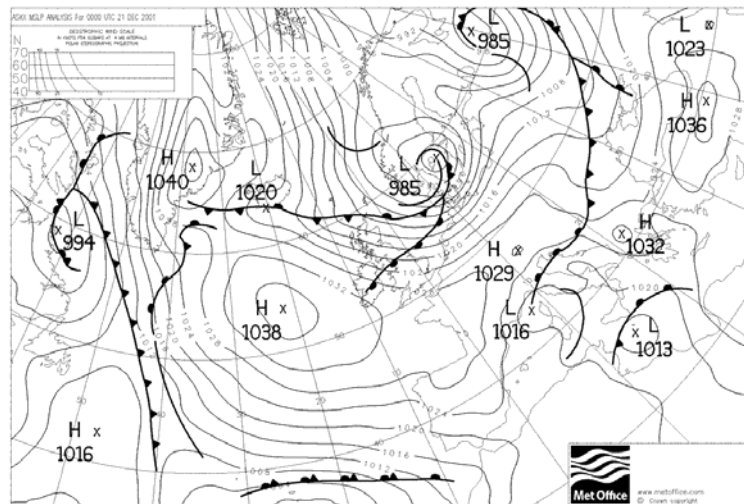


Figura 6.20. Mapa de presión en superficie del 21 de diciembre de 2001 a las 0 horas (GTM).

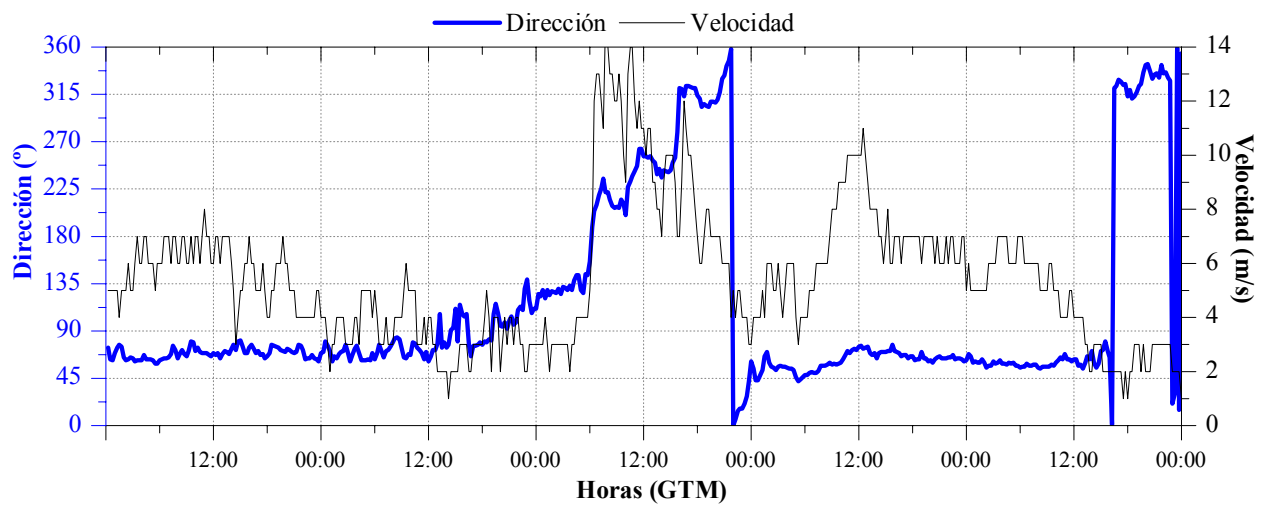


Figura 6.21. Evolución del viento en Punta del Sebo del 21 al 25 de diciembre de 2001.

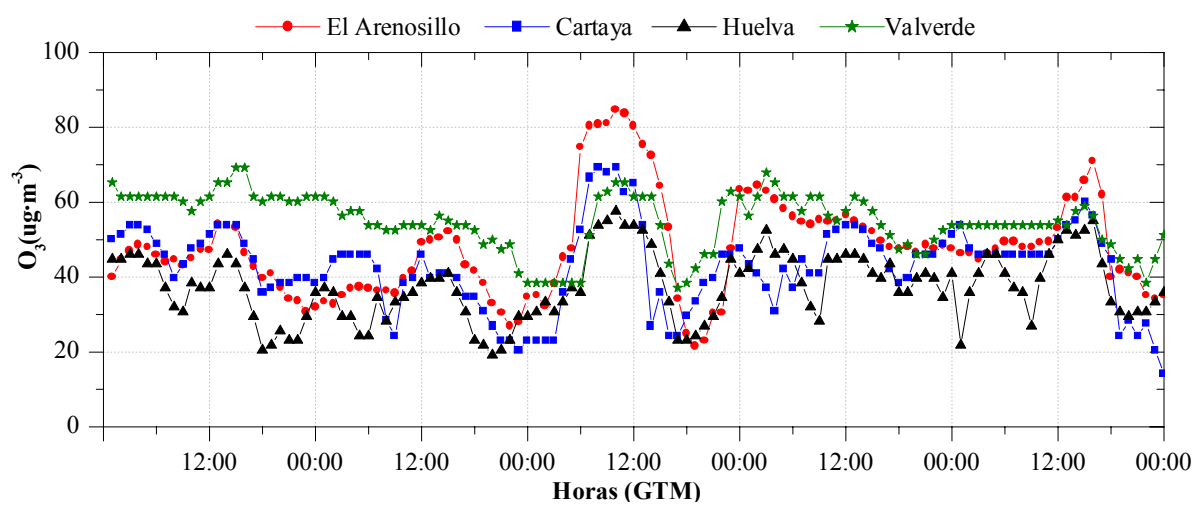


Figura 6.22. Evolución de las concentraciones de ozono del 21 al 25 de diciembre de 2001.

Pero esta situación es transitoria, puesto que un pequeño desplazamiento del anticiclón hace que la situación vuelva a ser la misma que la de dos días antes, la influencia de esta borrasca desaparece y se produce el flujo del nordeste que se registra durante el día 24 y parte del día 25 en la zona de Huelva.

Del análisis de las concentraciones de ozono, se obtiene que el día 21 se producen los máximos diarios en Cartaya y Huelva a las 10 y 7 horas de la mañana (figura 6.22) y se observa en los registros de viento que éste no cambia soplando desde el nordeste.

El día 22 los máximos nocturnos se registran en Cartaya y Valverde a las 6 horas y 1 hora respectivamente. El día 23 con los cambios que se producen a escala sinóptica y consecuentemente en la dirección del viento la masa de aire con ozono que se trasladaba desde el nordeste, gira y proviene ahora desde el tercer y cuarto cuadrante, este giro produce un efecto de acumulación de ozono y un aumento en las concentraciones, por lo que entre las 9 y 10 horas de la mañana de este día 23 se producen los máximos diarios en El Arenosillo, Huelva y Valverde.

El nuevo giro del viento, antes de finalizar el día 23, pasando del noroeste al nordeste, por las condiciones sinópticas ya mencionadas, produce una acumulación de ozono y esto se evidencia en las estaciones de El Arenosillo, Valverde y Huelva que registran sus máximos diarios a primeras horas del día 24, concretamente entre las 2 y 3 horas de la madrugada.

De los resultados obtenidos en el caso que se ha mostrado, así como de otras situaciones similares en las que se ha estudiado estos máximos absolutos nocturnos de ozono, se deduce que la ocurrencia de estos máximos se originan por la persistencia de viento soplando desde una dirección durante horas o días, situaciones de advección, y un cambio de dirección provoca la ocurrencia de estos máximos.

Estos máximos nocturnos absolutos se producen generalmente con viento con componente norte que provoca que el ciclo diario de ozono sea muy suave e incluso casi constante y un cambio en la dirección del viento origina estos máximos.

#### **6.4.2. Máximos nocturnos relativos**

Se han detectado máximos nocturnos con carácter relativo generalmente asociados a situaciones de brisa costera. Para ilustrar este tipo de situaciones, se expone la que ocurrió en mayo de 2001, concretamente entre los días 24 y 25. Como se puede observar en los registros de viento para estos dos días, la brisa que se produjo era de tipo 3, sobre las 12 horas el viento deja de soplar con componente sur y comienza a soplar del norte, sobre las 3 horas se puede observar que la brisa nocturna sopla desde el nordeste (figura 6.23).

En los registros de ozono se observa que tanto durante la noche del 23 al 24, como la del 24 al 25, se produjeron estos incrementos nocturnos de ozono (figura 6.24), concretamente en la madrugada del día 24, los máximos se producen a las 1 y a las 3 horas en Huelva y El Arenosillo respectivamente, mientras que en Valverde lo hace a las 5 horas (tabla 6.1).

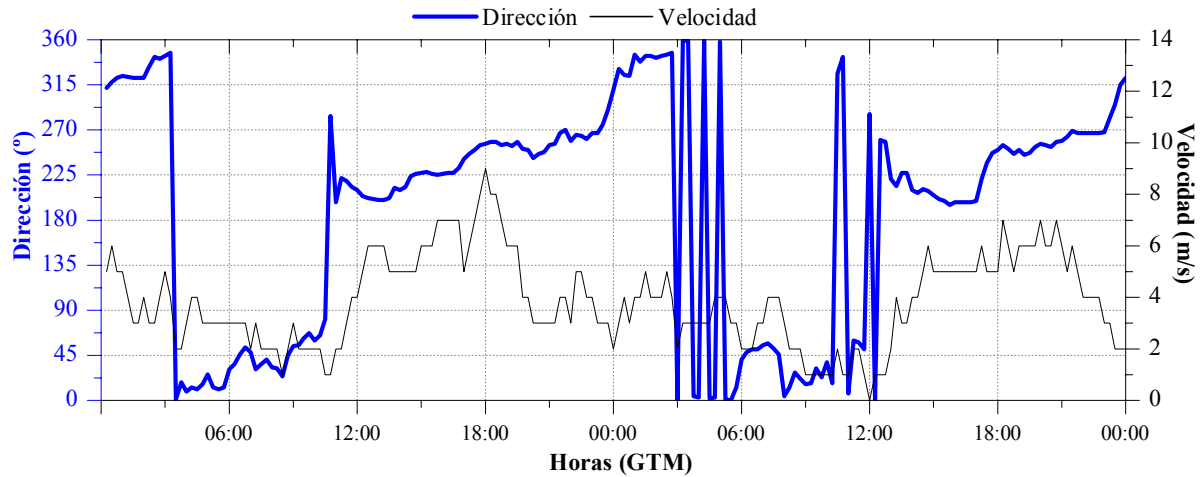


Figura 6.23. Evolución del viento en Punta del Sebo del 24 y 25 de mayo de 2001.

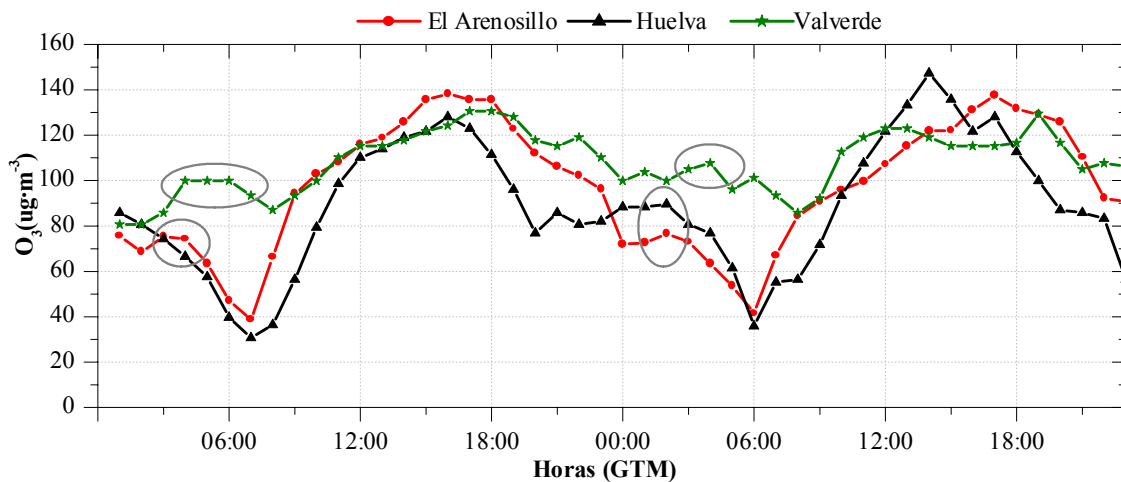


Figura 6.24. Evolución de las concentraciones de ozono del 24 y 25 de mayo de 2001.

Muy probablemente se produce el máximo nocturno en Valverde más tarde porque allí la brisa lleva un desfase en relación a la costa. En la madrugada del 25 el máximo nocturno tiene lugar a las 2 horas en Huelva y El Arenosillo, y a las 4 horas en Valverde. Estas concentraciones nocturnas no son nada despreciables, puesto que si se comparan con el máximo diario, ofrecen unas diferencias de entre el 13% y el 46% (tabla 6.1).

	El Arenosillo		Huelva		Valverde	
	24/05/01	25/05/01	24/05/01	25/05/01	24/05/01	25/05/01
Hora (GTM)	3	2	1	2	5	4
Máximo noche ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	75	76	85	89	99	107
Máximo diario ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	138	137	128	147	130	123
Diferencia máximos (%)	46	45	34	39	24	13

Tabla 6.1. Hora de ocurrencia del máximo nocturno secundario, concentración máxima nocturna, concentración máxima diaria y diferencia porcentual entre el valor máximo diario y nocturno.

Del caso expuesto, así como de otros similares que se han analizado, se obtiene que los valores nocturnos comienzan a incrementarse durante la transición entre la brisa diurna y nocturna, alcanzándose el máximo nocturno justo durante esta fase de transición o un par de horas después.

Durante el cambio de la brisa diurna a nocturna, generalmente se produce una disminución de la velocidad, es por ello que en este período la atmósfera sea menos dispersiva y se produzca acumulación de ozono, conllevando este incremento de las concentraciones nocturnas. Ahora el incremento nocturno de la brisa posterior a la transición a la brisa, podría tener su explicación en la brisa de tierra procedente del nordeste, la cual vuelve a transportar la masa de aire con ozono del interior a la costa, por lo que el aire cargado con ozono y procedente del interior, reemplaza el aire marino de la brisa diurna, haciendo que las concentraciones aumenten en este período nocturno.

Pero todas estas hipótesis, lanzadas con el objeto de dar una posible explicación a este fenómeno, hay que corroborarlas con estudios posteriores. Puesto que entender la interacción entre los procesos de advección y de almacenamiento de ozono en capas residuales, junto con los procesos de mezcla turbulenta es fundamental para conocer en detalle las causas de estos máximos nocturnos relativos de ozono (Salmond y Mckendry, 2002).

### **6.5. Ozono bajo condiciones de brisa**

La brisa costera es un régimen de vientos cíclico, por lo que la masa de aire que se somete a este tipo de circulaciones de flujo y reflujo se va cargando de distintos contaminantes a lo largo de los días que perdura este tipo de procesos.

En la zona del levante español Millán et al., (1991, 1996) y Martín et al., (1991) han documentado las características que presentan las circulaciones atmosféricas locales en los meses de verano y su relación con la dinámica de contaminantes, mostrándose que las concentraciones de ozono más elevadas se producen bajo estas situaciones de brisa. Igualmente han sido encontradas en otras zonas del Mediterráneo concentraciones altas de ozono bajo estas condiciones recirculatorias (Alper-Siman et al., 1997; Lalas et al., 1983).

En el capítulo IV se ha diferenciado entre tres tipos o patrones de brisa en la zona de Huelva, en este apartado se presentará el comportamiento que muestra el ozono bajo este tipo de regímenes. Se comenzará mostrando el comportamiento del ozono bajo brisa de tipo 1 y 3, y a continuación se mostrará el comportamiento bajo brisa de tipo 2.

#### **6.5.1. Ozono bajo situaciones de brisa 1 y 3**

El comportamiento que presenta el ozono bajo situaciones de brisa 1 y 3 se analiza con mayor profundidad en el siguiente apartado. Por ello, a continuación sólo se expone una situación de este tipo, la cual ocurrió entre el 26 de mayo y el 2 de junio de 2001.

En la figura 6.25 se muestra la evolución del viento durante el citado período, observándose que desde el 26 de mayo al 2 de junio se desarrolla la brisa de tipo 1 y 3. De igual forma, en la figura 6.26 se representan las concentraciones de ozono, observándose valores altos durante un gran número de días.

Una descripción más detallada de este evento se realiza en el Anexo III. A partir del día 24 de mayo con el desarrollo de brisa de tipo 1 se observa una tendencia creciente en las concentraciones de ozono. Desde este día 24 y hasta final del mes de mayo las circulaciones de brisa de tipo 1 se desarrollan un día tras otro. Los ciclos de ozono están bien definidos, con mínimos que oscilan entre los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y máximos que superan los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , estando muy cerca del umbral de información a la población el día 30 en la estación de Valverde (para más detalles de las concentraciones registradas durante este evento, véase el Anexo III).

La evolución del ozono durante estas jornadas indica que la masa de aire que recircula por la región, merced a la brisa local se va enriqueciendo en ozono y por ello se miden concentraciones altas. A principios del mes de junio el viento sopla desde el sur y sudoeste, originado por una borrasca Atlántica que se ubica frente a las costas de la Península, a pesar de ello las concentraciones permanecen elevadas, no siendo hasta el día 3, cuando se desarrolla brisa de tipo 2, cuando las concentraciones de ozono descienden.

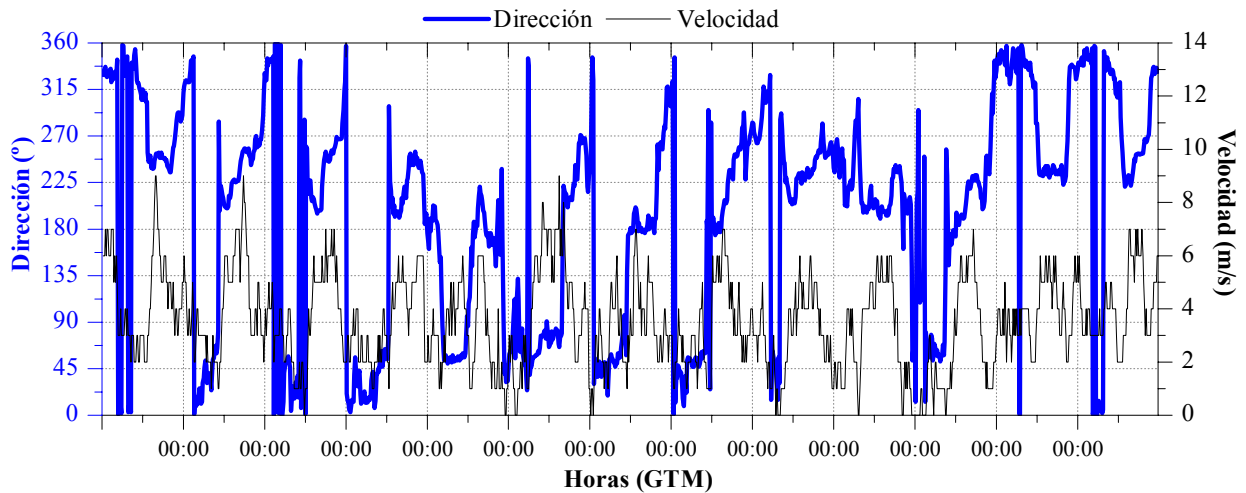


Figura 6.25. Evolución del viento en Punta del Sebo del 23 de mayo al 4 de junio de 2001.

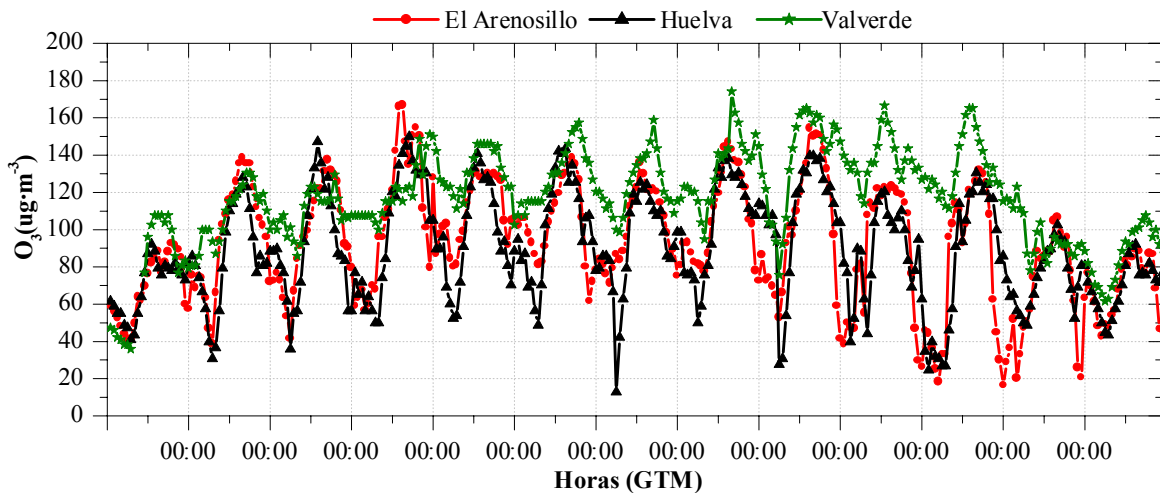


Figura 6.26. Evolución de las concentraciones de ozono del 23 de mayo al 4 de junio de 2001.

### 6.5.2. Ozono bajo situaciones de brisa 2

Como en un principio era esperable, las concentraciones de ozono tienden a incrementarse y a ser episódicas cuando en la zona se desarrollan procesos atmosféricos de escala local. Pero al tener distintos comportamientos la brisa, se ha encontrado que no en todos ellos se dan las condiciones favorables para que exista acumulación de ozono y consecuentemente concentraciones altas.

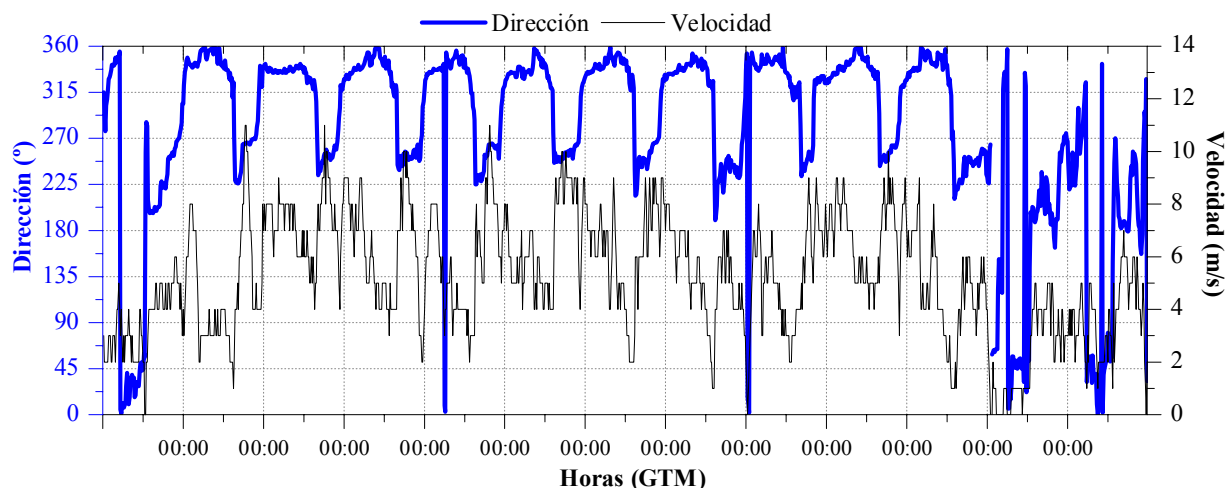
Seguidamente se muestra la evolución del ozono bajo una situación de brisa 2, acontecida a finales de julio de 2003.

### *Situación de brisa 2 acontecida entre el 19 y el 28 de julio de 2003*

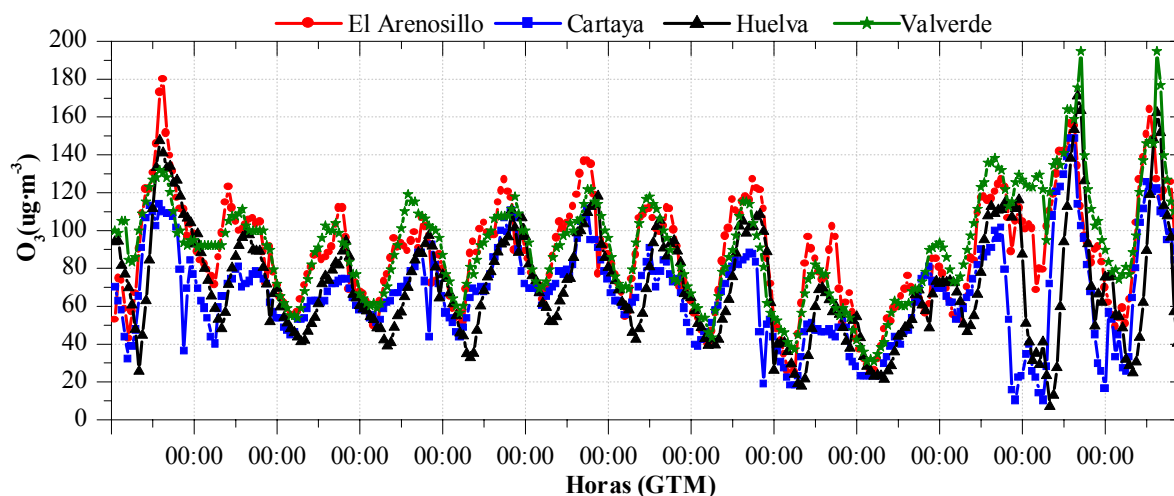
La situación que se produjo entre el 19 y el 28 de julio de 2003, con desarrollos de brisa de tipo 2, se encuentra entre dos situaciones con brisa de tipo 1. Antes del día 19 de julio se produjo un evento con concentraciones altas de ozono (véase anexo III). Así mismo, el final de este período coincide con el evento que aconteció entre el 29 de julio y el 14 de agosto, y que se analiza con detalle en el siguiente apartado.

La evolución del viento durante esta situación de brisa de tipo 2 se muestra en la figura 6.27, en la cual se puede observar el típico comportamiento que muestra el viento con brisa de tipo 2 y como los días 18, 29 y 30 la brisa es de tipo 1. La evolución de las concentraciones de ozono en este mismo período muestra unos ciclos diarios bien definidos, con máximos que no superan los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y mínimos entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.28).

Los valores medios diarios obtenidos en los días con brisa de tipo 2 oscilan entre los  $82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de El Arenosillo y Valverde, y los  $63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Cartaya. Como ya se ha mencionado, el final de esta situación de brisa coincide con el inicio de una situación de brisa de tipo 1. Si se comparan los valores medios diarios medidos bajo situaciones de brisa de tipo 2 con los registrados en los días 28 al 30 en los que ya había brisa de tipo 1, se obtiene un incremento por término medio en los valores de ozono del 20%.



**Figura 6.27.** Evolución del viento en Punta del Sebo del 18 y 30 de julio de 2003.



**Figura 6.28.** Evolución de las concentraciones de ozono del 18 y 30 de julio de 2003.

Si este mismo análisis se realiza con los valores máximos diarios, las diferencias son aun mayores, obteniéndose un incremento en las concentraciones máximas que oscila entre el 23% de El Arenosillo y el 38% de Valverde. Es decir, que medir ozono en el mes de julio de 2003, en un escenario meteorológico caracterizado por brisa de tipo 2 o medirlo en una situación de brisa de tipo 1 supone una diferencia en las concentraciones máximas del 32% en términos medios.

Del análisis realizado de las concentraciones de ozono bajo situaciones de brisa de tipo 2, mayoritariamente en los meses de primavera y verano, se obtienen una serie de hechos destacables.

- En contra de lo que se pudiera esperar con una situación de brisa, como es la de tipo 2, las concentraciones de ozono en los meses analizados se mantienen en niveles medios (no llegando nunca a ser altas), con ciclos diarios bien definidos y suaves.
- Si se comparan los valores medios diarios registrados en situaciones de brisa de tipo 2, respecto a los valores medios mensuales, se obtiene que cuando hay brisa de tipo 2 las concentraciones medias de ozono son un 10% por término medio, más bajas que sus valores medios mensuales.
- Si se comparan los valores medios diarios de ozono medidos en situaciones de brisa de tipo 2 con los dos o tres días posteriores a la finalización de esta situación y en los que se desarrolla brisa de tipo 1, se observa un incremento medio de un 26%, en estos días posteriores. Es decir, que durante un mes de primavera o verano las concentraciones de ozono que se miden con un escenario meteorológico de brisa de tipo 2 son inferiores a las que se miden si el desarrollo local fuera de tipo 1 ó 3.
- Si la comparación entre el ozono medido con brisa de tipo 2 y con brisa de tipo 1 ó 3 se realiza con los valores máximos diarios, las diferencias son aun mayores. Por término medio, las concentraciones máximas medidas con brisa de tipo 2 son un 32% inferiores a las que se miden con brisa de tipo 1 ó 3.
- A modo de conclusión final se pudiera decir que cuando se tiene brisa de tipo 2, las concentraciones de ozono son inferiores a las que se obtienen con brisa de tipo 1 ó 3. Por lo que las situaciones meteorológicas de tipo 2 no favorecen la acumulación de ozono y por tanto, la posibilidad de tener altas concentraciones de este contaminante.

Llegados a este estado, cabe preguntarse ¿por qué bajo una situación de brisa de tipo 1 se produce acumulación de ozono y bajo una de tipo 2 no ocurre lo mismo? La respuesta está en las diferencias que presenta la brisa nocturna en uno y otro tipo, en los rangos de velocidad y en la estabilidad atmosférica.

Cuando se empieza a desarrollar brisa de tipo 1 ó 3, la brisa marina transporta con velocidades bajas el ozono formado, desde la costa hacia el interior. Durante la noche la dirección de la brisa de tierra soplando desde el nordeste transporta esa misma masa de aire de nuevo hacia la costa. Esta situación se repite, por lo que esta misma masa de aire se va enriqueciendo con ozono, puesto que se tienen las condiciones favorables para su formación: velocidad de transporte baja, alta insolación, temperaturas generalmente elevadas y humedad relativa baja, a la que hay que unir una escasa estabilidad, por tanto, capa de mezcla mejor formada.

Si se tiene brisa de tipo 2, la brisa marina transporta ozono desde la costa hacia el interior, pero con velocidades más altas que las de brisa 1 ó 3, por el acople con viento sinóptico. Debido a que el transporte se realiza con estas velocidades, la formación de ozono no es tan alta como la que se tuviera con velocidades bajas.

Durante la noche, la brisa nocturna sopla del noroeste, es decir en una dirección transversal a como lo hace la brisa marina, esto produce una dispersión de la masa de aire con ozono que se había formado durante el día anterior. Con el inicio del nuevo día, la formación de ozono comienza y se transporta desde el sudoeste hacia el interior, pero no se tiene una masa de aire homogénea con ozono en la zona, puesto que el ozono debe estar muy disperso, por el efecto de la brisa de tierra de la noche anterior. A estos hechos hay que añadir la estabilidad vertical, bajo brisa de tipo 2 es mayor que la que se tiene bajo brisa de tipo 1 ó 3, teniendo como consecuencia que no se forme una capa de mezcla tan definida.

Como consecuencia, los máximos de ozono no serán muy elevados, porque en la región no se dan las condiciones propicias para la acumulación de ozono. Por ello, que aunque se tengan condiciones de brisa de tipo 2 durante varios días, nunca se llega a tener una masa de aire que esté lo suficientemente enriquecida en ozono como para medirse concentraciones altas.

## **6.6. Situaciones con elevadas concentraciones de ozono. Análisis de episodios**

Conocer las causas que originan las concentraciones elevadas de ozono es uno de los temas de mayor interés dentro del estudio del ozono superficial, debido lógicamente a los efectos que tiene esta sustancia a concentraciones elevadas, habiendo sido estudiado este tema por numerosos investigadores (Liu et al., 1994; Liu et al., 2002; Gangoiti et al., 2002; L alas et al., 1983).

Antes de analizar las situaciones con altas concentraciones de ozono, hay que definir lo que se entiende por episodio. Seguidamente se presenta una breve descripción estadística sobre las situaciones episódicas, para mostrar a continuación las etapas de un episodio y los escenarios meteorológicos que lo caracterizan. Por último, se analizan con detalle varios eventos en los que se registraron concentraciones episódicas de ozono.

### **6.6.1. Definición de un episodio con elevadas concentraciones de ozono**

Para definir un nivel a partir del cual se pueda considerar que se produce un episodio con altas concentraciones de ozono, no resultan adecuados los umbrales legales definidos en las directivas europeas y en los Reales Decretos, puesto que en el caso de la región de estudio y en el período de medida que se ha realizado no son determinantes.

Como ya se ha analizado y expuesto en el capítulo anterior, el umbral de protección a la vegetación se supera con una gran frecuencia a lo largo de todo el año, y en todos los emplazamientos de estudio, mientras que el umbral de información a la población se supera en contadas ocasiones.

Aunque los valores medios de ozono varían en función del emplazamiento y de la época del año, existen concentraciones en la primavera y verano que pueden considerarse como propias de un episodio de contaminación.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se definen como días episódicos aquellos que cumplen simultáneamente los siguientes criterios:

- Valor máximo diario igual o superior a  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , es decir se supera en un 30% los valores medios registrando en primavera y verano (el valor medio de los máximos en estos meses es de  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
- Valor medio del período octohorario comprendido entre las 12 y las 20 horas, igual o superior a  $110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 6.6.2. Estadística sobre las situaciones episódicas

Se ha contabilizado para todo el período de estudio, el número de días en el que al menos en una estación de medida se cumplían los criterios establecidos, es decir se podía considerar como un día episódico.

Se ha obtenido que el número de días episódicos ha aumentado desde el 2000 al 2003 (tabla 6.2), teniéndose 28 situaciones episódicas en el 2000 y 46 en el 2003. Una lectura porcentual de estos mismos datos, indica que el 20% de todos los episodios detectados durante el período de estudio han ocurrido en el 2000, frente al 34% del 2003.

Ahora bien, estos datos vienen enmascarados por el número total de días de medidas, puesto que si en un año se ha medido más, también existe mayor probabilidad de que ocurra un episodio. Por ello, se han contabilizado los días de medidas en cada lugar y se ha calculado la relación porcentual del número de episodios respecto al número total de medidas.

Año	Número de días con episodios	% respecto al total de episodios	Número de días con medidas	% respecto al número de días con medidas
2000	28	20	236	12
2001	32	23	307	10
2002	31	23	294	11
2003	46	34	255	18

**Tabla 6.2.** Frecuencia anual del número de episodios.

Los resultados obtenidos (tabla 6.2) muestran que el porcentaje de situaciones episódicas es del mismo orden entre los años 2000 a 2002, entre un 10% y un 12%, mientras que se observa un incremento en el 2003, alcanzándose un 18%, debido fundamentalmente a las situaciones que se produjeron a finales de julio y principios de agosto de este mismo año.

De estos datos se pudiera concluir que en término medio a lo largo del año se produce un 12% de días con situaciones episódicas de ozono, respecto del total de medidas.

Se ha analizado la ocurrencia de estos eventos a lo largo del año, y se ha podido conocer, como ya era esperable, que la mayoría de los episodios de ozono se producen en los meses de primavera y verano, se han registrado episodios de ozono entre los meses de abril a octubre (figura 6.29a). El mes de julio es en el que se produce mayor cantidad de episodios de ozono, con un 26% de los casos, muy seguido de agosto con un 25%.

Si se analiza la ocurrencia mensual de días episódicos en cada emplazamiento de medida (figura 6.29b), se obtiene que la frecuencia máxima fluctúa entre los meses de julio y agosto dependiendo de los emplazamientos. En El Arenosillo el máximo número de superaciones ocurre en agosto (26%), en Cartaya este máximo acontece en julio (36%), en Huelva en agosto (45%) y en Valverde también en agosto (29%).

Durante el período de medida se han registrado un total de 137 días en los que en alguna estación o simultáneamente en varias de ellas se han detectado estos episodios de ozono. Se ha realizado un recuento del número de eventos en cada emplazamiento (véase la tabla 6.3) y se obtiene que en El Arenosillo y Valverde se ha producido la mayor cantidad de eventos, porcentualmente el 64% de las ocasiones en las que ha ocurrido un episodio lo ha hecho en El Arenosillo y el 61% en Valverde, frente al 18% de la estación de Huelva.

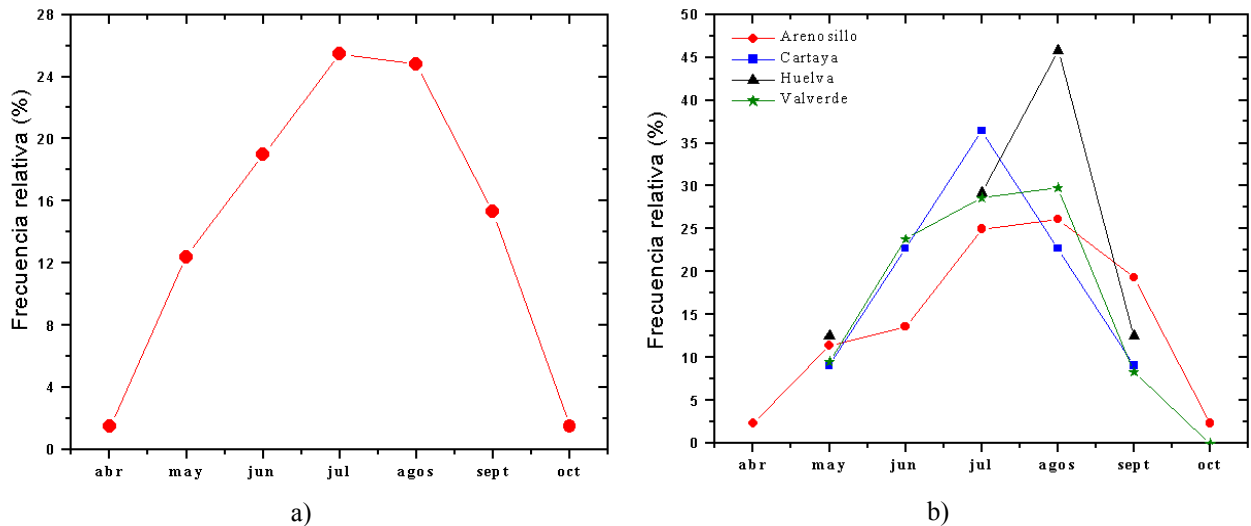


Figura 6.29. a) Frecuencia mensual de ocurrencia de episodios de forma general y b) por estaciones de medida.

	Número de días con episodios	% respecto al total de episodios
El Arenosillo	88	64
Cartaya	44	32
Huelva	24	18
Valverde	84	61

Tabla 6.3. Número de días con episodios y porcentaje de los mismos en cada estación de medida para el período analizado.

Durante la ocurrencia de situaciones episódicas se han medido concentraciones máximas de ozono que oscilaban entre los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (que es la concentración máxima más pequeña que se considera para que sea un episodio) y valores superiores a los  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . En término medio se obtiene un máximo que oscila entre los  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Si se calcula la media mensual de las concentraciones máximas diarias en días episódicos (figura 6.30) se obtiene que las mayores concentraciones se miden en los meses de julio y agosto. En El Arenosillo se obtiene una media de los máximos de  $164 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en agosto, de  $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en julio en Cartaya, de  $158 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  también en julio en Huelva y de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en agosto en Valverde.

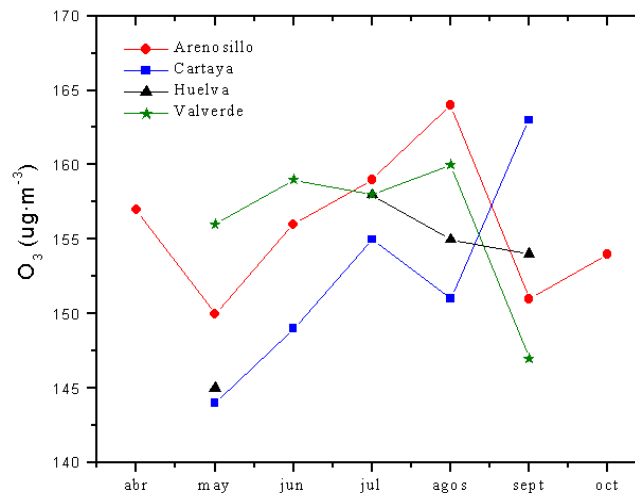


Figura 6.30. Medias mensuales de las concentraciones máximas de ozono durante días episódicos.

### 6.6.3. Etapas de un episodio y escenarios meteorológicos en dichas etapas

De los análisis realizados de las situaciones en las que se han formado altas concentraciones de ozono, se ha podido observar que para que se registren niveles que puedan llegar a clasificarse como episódicos, se siguen unos mismos patrones de comportamiento, pudiendo identificarse tres etapas en la evolución del campo de concentraciones, durante la ocurrencia de un evento de estas características, las cuales se describen a continuación:

***Etapas previa o inicial.*** Durante esta primera etapa se puede ir acumulando ozono en la baja troposfera, o bien que éste se vaya formando sin llegar a concentraciones elevadas. Las concentraciones máximas durante este período suelen estar entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Las condiciones meteorológicas pueden ser las mismas que originan el episodio o como ocurre en la mayoría de los casos, son unas condiciones previas que pueden o no facilitar el almacenamiento de ozono.

***Etapas crítica o de alta concentración de ozono.*** El cambio en las condiciones meteorológicas de la etapa anterior posibilita una producción de ozono considerable o bien que el ozono que se ha ido acumulando, si esto ha ocurrido, lo haga aún más y se alcancen concentraciones episódicas, que oscilan entre los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  hasta concentraciones superiores a los  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Durante esta fase generalmente se desarrolla brisa de tipo 1 ó 3, la masa de aire con ozono se homogeneiza, recircula y se almacena ozono, si las condiciones locales se mantienen varios días, las concentraciones de ozono irán aumentando, hasta alcanzarse los niveles catalogados como episódicos.

***Etapas final.*** Esta última fase se produce con un nuevo cambio de las condiciones meteorológicas, se tenía brisa de tipo 1 ó 3 en la anterior etapa, y debido a una nueva situación sinóptica, se puede desarrollar brisa 2 o bien advección, con componente norte o sur, que generalmente dispersa la masa con ozono, haciendo que las concentraciones disminuyan y finalice el evento.

La duración de cada una de estas etapas es variable, dependiendo de los escenarios meteorológicos, así como el comportamiento del ozono en cada etapa, que también se ve influenciado por la dinámica atmosférica dominante.

Con el fin de ilustrar las tres etapas en las que se pudiera dividir un evento con altas concentraciones de ozono, en la figura 6.31 se muestra el comportamiento del ozono en las cuatro estaciones de medida, durante el período del 9 al 15 de junio de 2003. En las jornadas del 11 y 12 de junio, se produjo un evento con concentraciones episódicas, a esta situación le precedió una fase en la que el ozono se fue acumulando en la zona, favorecida por el desarrollo de brisa de tipo 3 durante los días 9 y 10 (en el Anexo III se describe con más detalle este evento).

Los días 11 y 12 corresponderían a las jornadas centrales del evento, concretamente en la figura 6.31 se observa como hay un aumento considerable de las concentraciones de ozono respecto de los días anteriores, y en el caso de El Arenosillo se llega a superar el umbral de información a la población, con una concentración de  $195 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . A partir del día 13 el ozono presenta una tendencia decreciente y se estaría, por tanto, en la fase de finalización.

Del análisis detallado de más de 25 eventos en los que las concentraciones de ozono eran episódicas, se ha podido clasificar los diferentes patrones atmosféricos que favorecen y originan altas concentraciones de ozono en la región de estudio. Atendiendo a las tres etapas en los que se puede dividir un evento con alta concentración de ozono, se ha analizado las condiciones meteorológicas dominantes en cada una de estas tres fases, las cuales se muestran seguidamente.

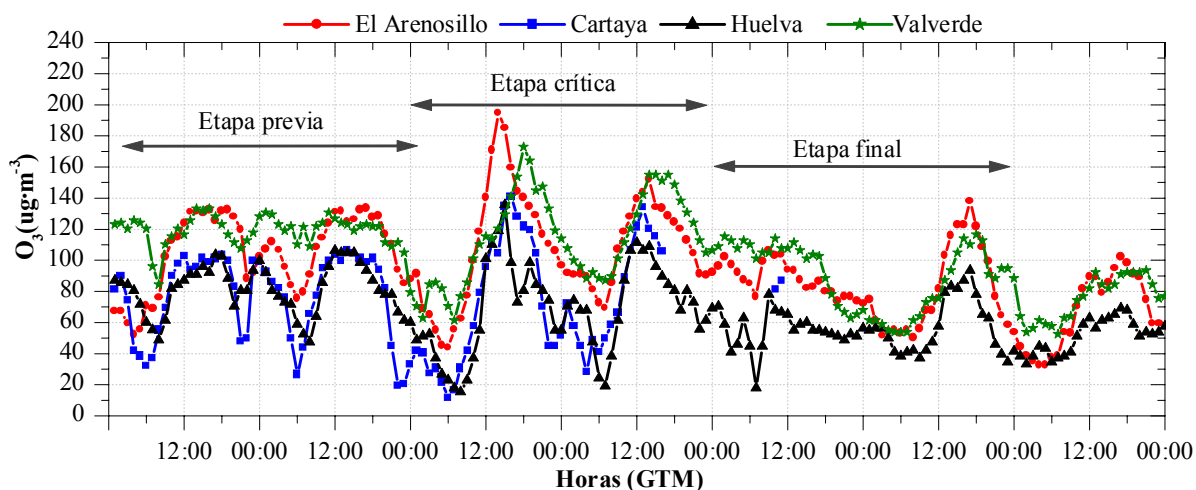


Figura 6.31. Evolución del ozono del 9 al 15 de junio de 2003.

**Escenarios meteorológicos típicos durante la fase inicial.** Durante el desarrollo de esta primera etapa del evento se presenta generalmente en la zona de estudio dos situaciones posibles: advección del noroeste o brisa de tipo 2.

La advección del noroeste se produce generalmente por la presencia de un anticiclón Atlántico sobre las Azores y un centro depresionario sobre las Islas Británicas. Algunas variantes a esta configuración, pero con el mismo resultado, serían las que presentan la baja situada al oeste de Gran Bretaña o al norte de la Península Ibérica frente a las costas gallegas.

La brisa de tipo 2, como ya se ha descrito en el capítulo IV, se forma en general gracias a la existencia de un gradiente isobárico que se dirige de este a oeste, con altas presiones sobre el Atlántico y bajas sobre la Península Ibérica o el Mediterráneo occidental.

**Escenarios meteorológicos típicos durante la fase de altas concentraciones de ozono,** período central del evento. Dependiendo de la situación meteorológica previa que se tenga, durante la fase inicial, la dinámica atmosférica podrá evolucionar de dos formas.

Si se tiene un anticiclón Atlántico con un centro de bajas presiones al norte, generalmente la evolución del centro de altas presiones hacia el continente europeo de oeste a este, produce lo que se conoce como bloqueo anticiclónico. El anticiclón Atlántico-europeo se sitúa al norte de la Península Ibérica, sobre las Islas Británicas, extendiéndose hacia Europa, quedando la península en una zona de bajos gradientes isobáricos con alta presión relativa sobre el Mediterráneo (Barry y Chorley, 1995), favoreciendo por tanto la formación de brisa de tipo 1 ó 3.

Si la situación dominante viene definida por un gradiente isobárico que se dirige de este a oeste, el cual favorece el desarrollo de brisa de tipo 2, el desplazamiento de los centros que causan esta situación o la disminución del gradiente de presión débil en la zona de estudio favorece la brisa 1 ó 3.

Tanto en un escenario como en el otro, la situación resultante en el sudoeste de la Península es la misma, gradiente isobárico débil o bien ausencia del mismo. Estas condiciones sinópticas van a favorecer el desarrollo de brisa de tipo 1, y en algunos casos también de tipo 3, circulaciones locales bajo las cuales se producen todos los eventos con concentraciones de ozono, que se han registrado durante el período de estudio.

**Escenario meteorológico dominante durante la fase final.** Tras varios días con brisa de tipo 1 ó 3, y concentraciones de ozono episódicas, el evento generalmente finaliza de tres formas diferentes: advección del noroeste, del sudoeste o formación de brisa de tipo 2.

Si el evento se ha originado por una situación de bloqueo anticiclónico, el traslado del centro de altas presiones hacia el interior del continente europeo, hace que la borrasca se mueva desde las Islas Británicas hacia el sur, ubicándose en el norte o noroeste de la Península, produciéndose en la zona de nuevo flujo del noroeste.

Si la insolación es alta y las condiciones sinópticas se caracterizan por un débil gradiente de presión con presiones más altas en el Atlántico y más bajas en el Mediterráneo, se posibilita el desarrollo de brisa de tipo 2, pasando por tanto, de brisa de tipo 1 ó 3 a una de tipo 2.

También se han encontrado casos en los que una borrasca sobre el Atlántico o un anticiclón en el norte de África favorece la llegada a la zona de flujo procedente del sur. Este flujo puede proceder del Atlántico o bien del norte de África, en este último caso el evento finaliza con una intrusión de aire sahariano.

Según las condiciones atmosféricas en cada una de las etapas del evento, se pueden producir concentraciones episódicas de ozono, bajo ocho tipos distintos de escenarios, los cuales se resumen en la tabla 6.4.

Número	Condiciones meteorológicas durante la fase previa	Fase crítica	Condiciones meteorológicas durante la fase final
1	Advección del NW	Brisa de tipo 1 ó 3	Advección del NW
2	Brisa de tipo 2	Brisa de tipo 1 ó 3	Advección del NW
3	Advección del NW	Brisa de tipo 1 ó 3	Brisa de tipo 2
4	Brisa de tipo 2	Brisa de tipo 1 ó 3	Brisa de tipo 2
5	Advección del NW	Brisa de tipo 1 ó 3	Intrusión sahariana
6	Brisa de tipo 2	Brisa de tipo 1 ó 3	Intrusión sahariana
7	Advección del NW	Brisa de tipo 1 ó 3	Flujo Atlántico del SW
8	Brisa de tipo 2	Brisa de tipo 1 ó 3	Flujo Atlántico del SW

**Tabla 6.4.** Condiciones meteorológicas más frecuentes durante las diferentes fases de un evento con altas concentraciones de ozono.

Las concentraciones altas de ozono se producen por tanto, con desarrollos mesoescalares de tipo 1 ó 3. Para que se produzcan estos fenómenos se debe tener a escala sinóptica condiciones anticiclónicas. Por ello, tanto al inicio como al final del evento vendrá caracterizado por situaciones meteorológicas previas y posteriores a estas condiciones mesoescalares. Por esta razón en las fases inicial o final no se ha encontrado por ejemplo, advección desde el nordeste, puesto que este tipo de flujo se origina con un anticiclón en las Islas Británicas y una baja en el Mediterráneo, condiciones que no dejan a la Península Ibérica bajo gradientes de presión débil o ausencia de éste, no favoreciendo los procesos locales, y por tanto no se ha encontrado este tipo de flujos en las situaciones previas y posteriores a los eventos episódicos de ozono.

Igualmente, tampoco se ha encontrado la fase inicial del evento con flujos del sur o del sudoeste, puesto que este tipo de advecciones vienen originadas por borrascas Atlánticas y su evolución natural es trasladarse de oeste a este en dirección al continente europeo, afectando a la Península Ibérica, y si se tiene a la Península bajo una situación depresionaria no se favorece el desarrollo de brisa y por consiguiente no se registran altas concentraciones de ozono.

#### 6.6.4. Análisis de situaciones con concentraciones episódicas de ozono

Seguidamente se van a mostrar y analizar cuatro situaciones que dieron lugar a concentraciones episódicas de ozono. El análisis de estos eventos se ha realizado no sólo con las concentraciones de ozono sino también con la evolución del viento, temperatura, humedad relativa, humedad específica, los mapas de presión a nivel de superficie o las retrotrayectorias; herramientas que ayudan a la interpretación de los mismos. Se van a presentar, no sólo las concentraciones del período correspondiente a la fase crítica del evento, sino también las etapas inicial y final.

Los cuatro eventos que se han seleccionado son representativos de los distintos escenarios que llevan a estas concentraciones episódicas, y son los siguientes:

- Evento del 29 de junio al 1 de julio de 2001, caracterizado por etapas inicial y final con brisa de tipo 2.
- Evento del 12 y 13 de agosto de 2002, con etapa inicial con viento del noroeste y final con flujo del sur y sudoeste.
- Evento del 21 al 23 de mayo de 2003, con etapa inicial y final caracterizada por flujo del noroeste.
- Evento del 29 de julio al 14 de agosto de 2003, analizado por ser el de mayor duración y en el que se registraron las concentraciones de ozono más altas de todo el período de medida.

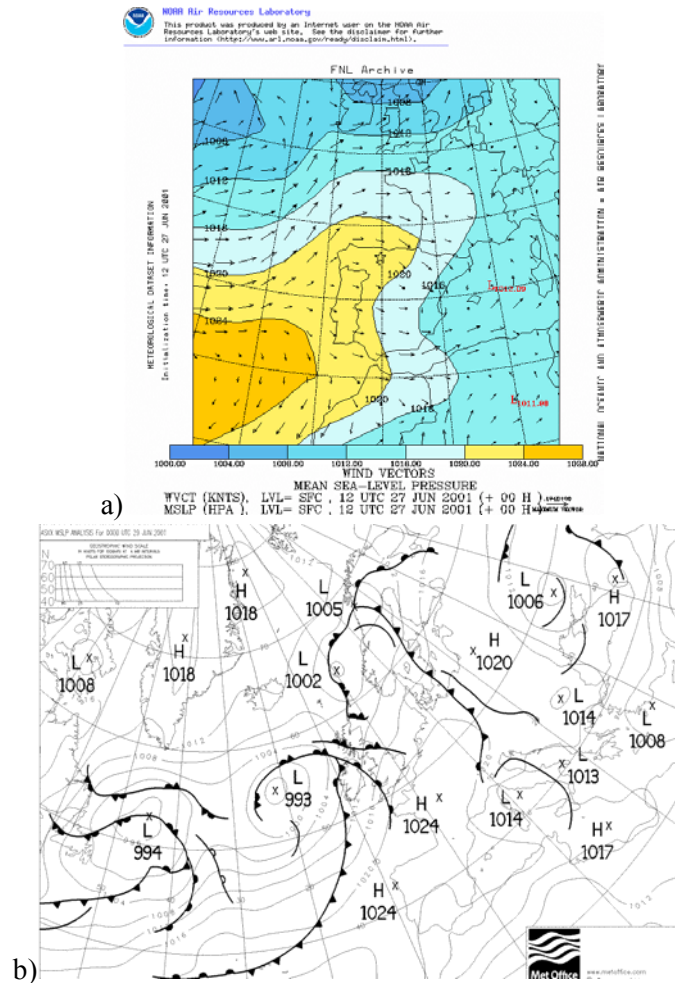
##### *Evento del 29 de junio al 1 de julio de 2001*

Para ilustrar este evento se muestra en la figura 6.32 el campo de vientos y presión en superficie del día 27, y el mapa de presión en superficie del día 29. En las figuras 6.33 y 6.34 se muestra la evolución del viento y de la concentración de ozono respectivamente, del período comprendido entre el 27 de junio y el 3 de julio. En la figura 6.35 se expone el mapa de presión en superficie del día 2 de julio.

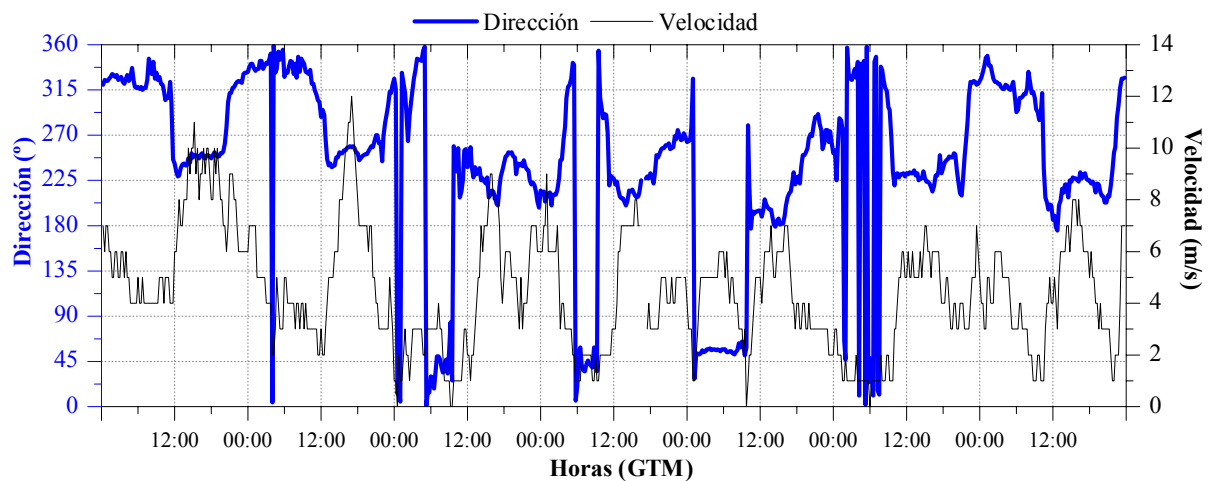
Los dos días precedentes al evento, tanto el 27 como el 28, se ha registrado en la zona brisa de tipo 2, como es típico en este tipo de situaciones, con una situación anticiclónica en el Atlántico y una baja presión sobre las Islas Baleares. El campo de vientos originado bajo estas condiciones, muestra un flujo desde el oeste-noroeste (figura 6.32a).

El día 27 la temperatura máxima excede ligeramente los 25 °C y se registra durante la noche un nivel de humedad máximo del 90%. El día 28 la temperatura se incrementa casi en 10 °C y el ambiente es más seco. Estas condiciones atmosféricas hacen que los ciclos de ozono sean suaves, con amplitudes de 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , mínimos que oscilan entre los 30  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y máximos entre 80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.34).

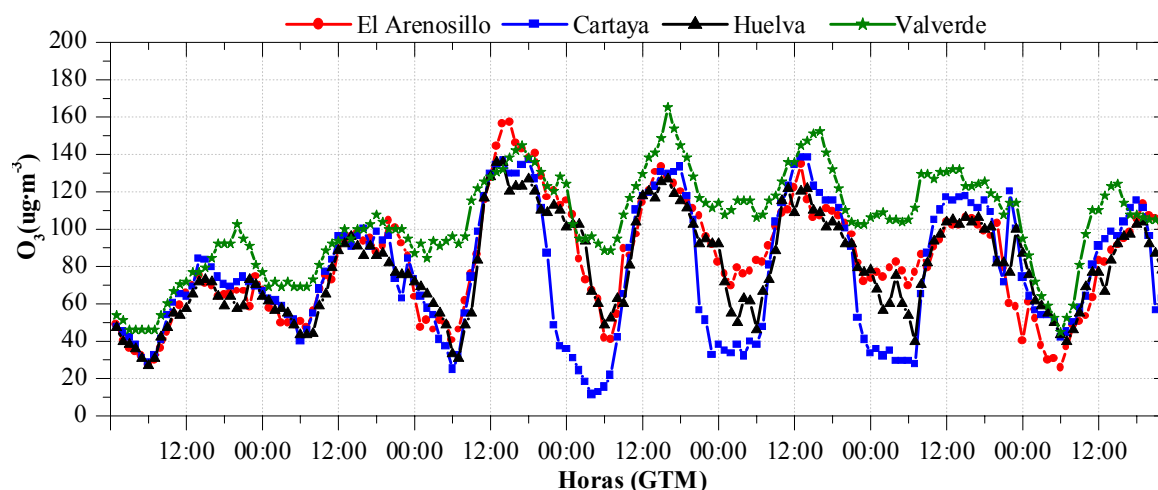
El día 29 el escenario meteorológico cambia, se tiene ausencia de gradiente isobárico en la Península, una baja frente a las Islas Británicas y un frente frío en el Atlántico en posición de entrar por el norte (figura 6.32b). Esta nueva situación sinóptica favorece el desarrollo de brisa 1, bajo estas condiciones la masa de aire que se encuentra en la zona de Huelva aumenta su temperatura, con máximos que superan los 35 °C y la humedad relativa máxima está por debajo del 80%. Estas condiciones se ven también reflejadas en un cambio en la estabilidad, teniendo valores  $\alpha_{\text{est}}$  de 6.4 °C/km el día 29 frente a los 5.5 °C/km del día 27, por tanto menor estabilidad y mayor capacidad de mezclado.



**Figura 6.32.** a) Campo de vientos y presión en superficie del 27 de junio de 2001 a las 12 horas (GTM). b) Mapa de presión en superficie del 29 de junio de 2001 a las 0 horas (GTM).



**Figura 6.33.** Evolución del viento en Punta del Sebo del 27 de junio al 3 de julio de 2001.



**Figura 6.34.** Evolución de las concentraciones de ozono del 27 de junio al 3 de julio de 2001.

Las concentraciones de ozono se incrementan, obteniéndose para este día ciclos más amplios, con máximos que superan los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . De esta manera, se encuentra que la diferencia entre la brisa de tipo 2, que se tenía el día anterior y la brisa de tipo 1, se traduce en un incremento de las concentraciones máximas de ozono de casi  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

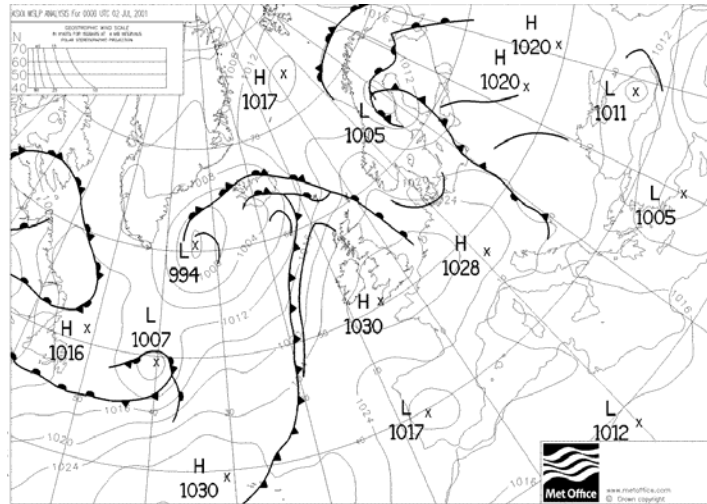
Durante esta jornada del 29 se miden concentraciones episódicas en El Arenosillo con un máximo de  $158 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas, y de  $144 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas en Valverde. El día siguiente, la situación tanto a escala sinóptica, como local es la misma, pero debido quizás a un ligero aumento en la velocidad del viento, a una disminución de la temperatura, así como a una mayor estabilidad vertical en las capas bajas, sólo se registra un episodio en Valverde, con un máximo de  $165 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas.

El día 1 de julio se sigue desarrollando brisa de tipo 1 favorecida por el escaso gradiente isobárico. Las condiciones sinópticas se caracterizaron por la presencia de una baja al sur de Portugal, el frente ubicado al norte desde el día 29 está en frontolisis, no afectando aún a la región de estudio. La temperatura vuelve a subir ligeramente, respecto al día anterior, y la humedad relativa durante la noche del primer día de julio no alcanza el 60%. Durante este día se miden concentraciones episódicas sólo en la estación de Valverde con un máximo de  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas.

Debido a la desaparición del frente y a la intensa insolación se forma durante el día 2 una baja en el centro peninsular (figura 6.35), lo cual de nuevo favorece la formación de brisa de tipo 2; la temperatura desciende considerablemente no alcanzándose los  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  de máxima y la humedad relativa aumenta, la atmósfera se estabiliza reflejándose en el descenso de los parámetros de estabilidad de los días 2 y 3 respecto a las jornadas precedentes, obteniéndose valores de  $5.8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$ .

Evidentemente estas condiciones son más desfavorables para la formación de ozono, y las concentraciones durante este día son menores que en días anteriores, los ciclos diarios son más suaves y los máximos oscilan entre los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Este evento tuvo lugar entre dos situaciones de brisa 2, lo cual demuestra que hasta que no se produzcan las condiciones para que se desarrolle la brisa 1 ó 3, no es cuando se favorece la formación y transporte de ozono, y consecuentemente la ocurrencia de episodios.



**Figura 6.35.** Mapa de presión a nivel de superficie del 2 de julio 2001 a las 0 horas (GTM).

### ***Evento del 12 y 13 de agosto de 2002***

Para una mejor interpretación de este evento en la figura 6.36 se expone el mapa de presión en superficie y la retrotrayectoria del día 10 de agosto. En las figuras 6.37 y 6.38 se representa la evolución del viento y de las concentraciones de ozono respectivamente, durante el período del 9 al 15 de agosto. En la figura 6.39 se expone el mapa de presión en superficie y la retrotrayectoria isentrópica del día 14 de agosto.

Los días previos al evento se observa a escala sinóptica un anticiclón Atlántico centrado en las Azores con un gran radio de acción (figura 6.36a), influyendo sobre gran parte de Europa durante las jornadas del 9 y 10 de agosto y con un centro depresionario en las Islas Británicas, esta configuración tiene como consecuencia que se registre en la zona un flujo del noroeste. La masa de aire que llega a la región es puramente Atlántica, como así lo demuestra la retrotrayectoria isentrópica del día 10 (figura 6.36b). Apenas se observa ciclo diario de ozono, con valores por debajo de los  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.38).

Un ligero desplazamiento de oeste a este del mencionado anticiclón hace que sobre la Península el gradiente de presión sea débil favoreciéndose el desarrollo de la brisa de tipo 1 en la región de estudio, produciéndose un aumento de temperatura, con máximas durante este día de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si se comparan los valores del parámetro de estabilidad del día 11 respecto a los dos días anteriores, se obtiene un incremento de los mismos de  $6.0$  a  $7.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$ , indicando este hecho el paso de una situación estable a una de menor estabilidad, la cual favorece el mejor desarrollo de la capa de mezcla y el aumento de las concentraciones de ozono.

El cambio en las condiciones meteorológicas se evidencia de forma notable en las concentraciones de ozono, puesto que se pasa de unos ciclos casi constantes en la etapa previa a ciclos diarios mejor definidos y concentraciones que empiezan a alcanzar los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante la jornada del 11.

En las jornadas del 12 y 13 el anticiclón se va desplazando de oeste a este, encontrándose el 13 sobre el Golfo de Vizcaya, la ausencia de gradiente isobárico se observa prácticamente sobre toda la Península Ibérica, durante estos dos días las circulaciones locales de tipo 1 son las que dominan la dinámica atmosférica.

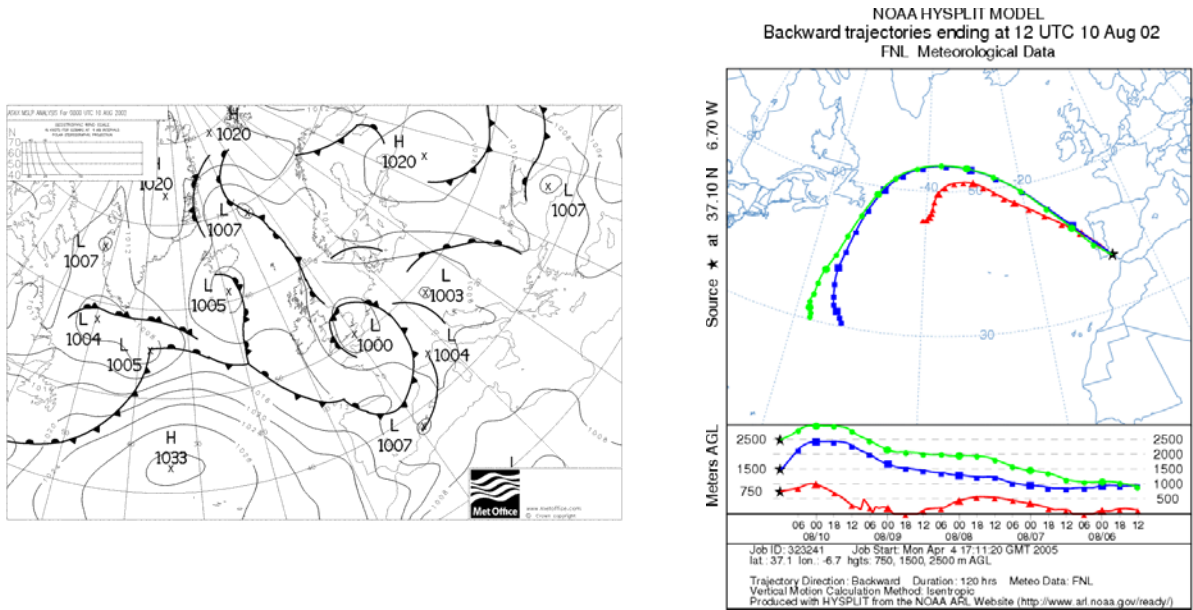


Figura 6.36. a) Mapa de presión a nivel superficial del 10 de agosto de 2002 a las 0 horas (GTM). b) Retrotrayectoria isentrópica del 10 de agosto de 2002 a las 12 horas (GTM).

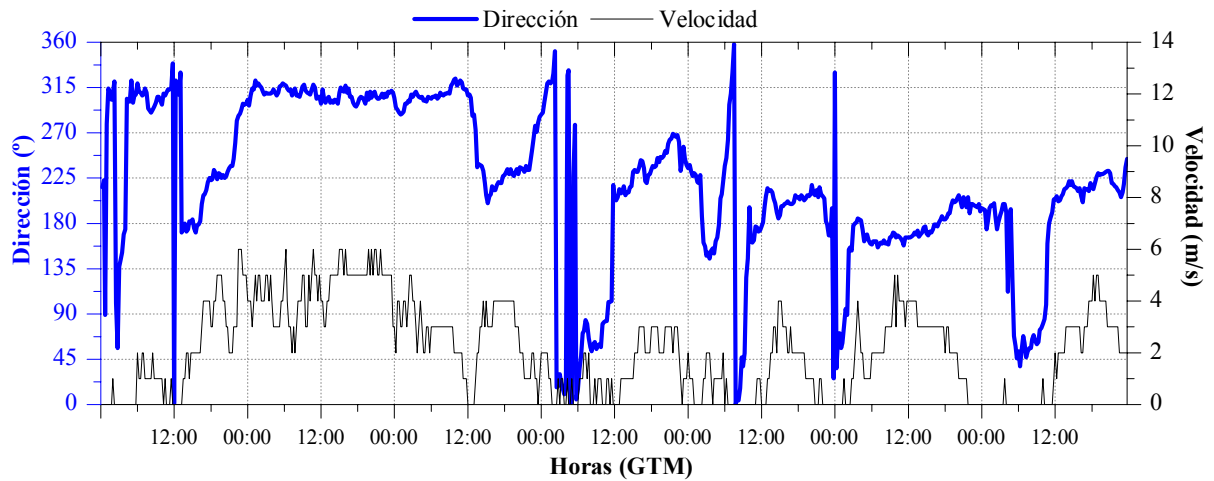


Figura 6.37. Evolución del viento en Punta del Sebo del 9 al 15 de agosto de 2002.

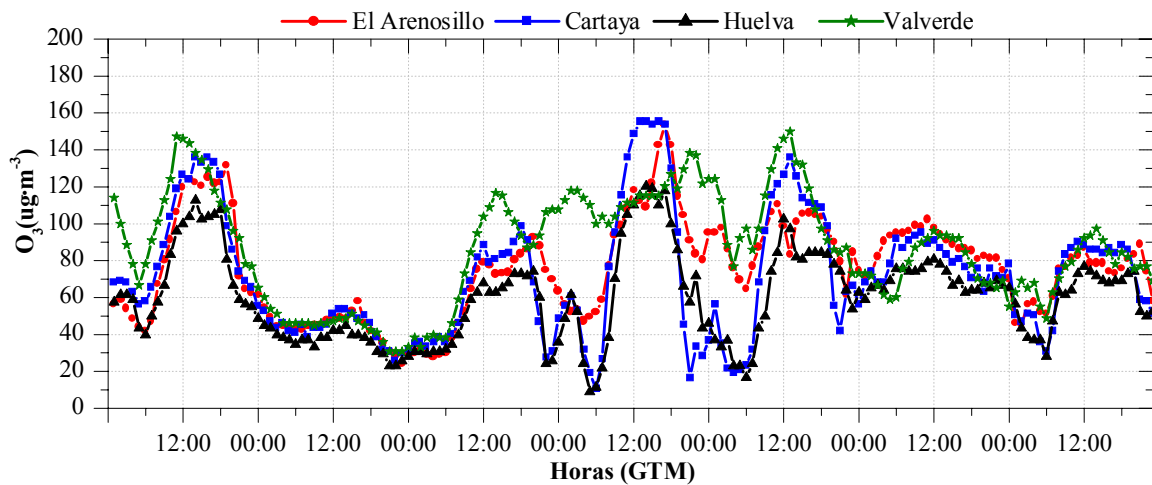


Figura 6.38. Evolución de las concentraciones de ozono del 9 al 15 de agosto de 2002.

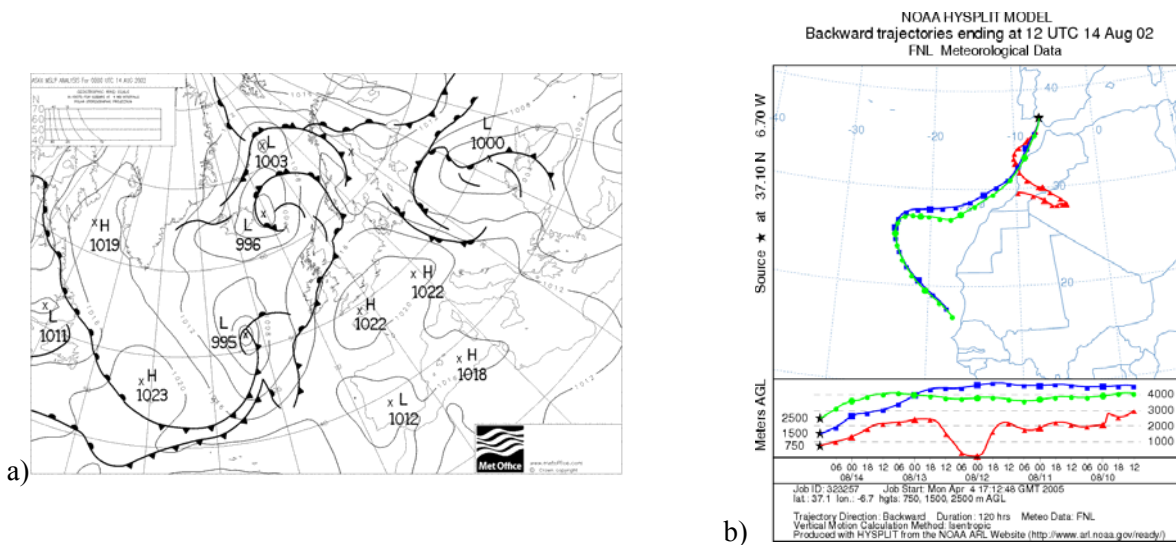
Las condiciones de brisa de tipo 1 durante el día 11 benefician los procesos de formación y almacenamiento de ozono, el día 12 al producirse de nuevo brisa de tipo 1, y con temperaturas máximas que alcanzan ya los 34 °C, hace que las concentraciones lleguen a ser episódicas en Cartaya y El Arenosillo (las dos estaciones más costeras). Se mide un máximo de 154  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas en El Arenosillo y 155  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas en Cartaya (figura 6.38).

El día 13 la masa aérea que recircula por la zona de Huelva está lo suficientemente cargada de ozono, como para que su transporte diurno por la brisa marina tierra adentro produzca concentraciones episódicas en la estación de Valverde, con un máximo de 150  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas.

A partir del día 14 el núcleo del anticiclón se encuentra entrando en el continente europeo por el medio oeste de Francia. Por el Atlántico se observan varios frentes fríos asociados a una depresión que comienza a afectar a la Península (figura 6.39a).

Esta situación sinóptica origina un flujo procedente del sur y sudoeste, y en la retrotrayectoria del día 14 se observa como la masa de aire que está llegando a la zona procede del océano, ha pasado en su recorrido muy cerca de las costas de Africa (figura 6.39b). La entrada de esta masa de aire hace bajar las temperaturas y aumentar la humedad. La atmósfera se estabiliza, pasando a tener valores de 5.2 °C/km, disminuyendo la posibilidad de procesos verticales.

Estas nuevas condiciones sinópticas que inhiben el desarrollo de procesos locales y que traen esta nueva masa de aire, que provoca la consecuente disminución de las concentraciones de ozono, registrándose durante el día 14 y 15 ciclos muy suaves con concentraciones máximas inferiores a los 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .



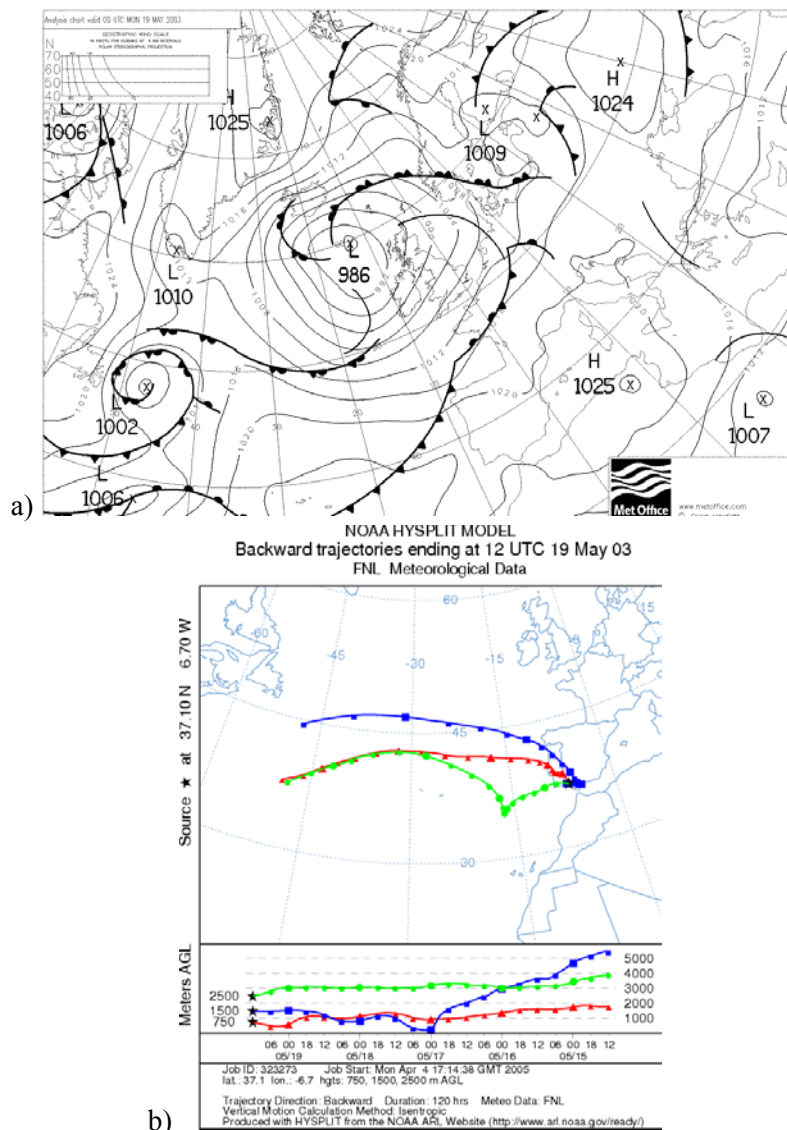
**Figura 6.39.** a) Mapa de presión en superficie del 14 de agosto de 2002 a las 0 horas (GTM). b) Retrotrayectoria isentrópica del 14 de agosto de 2002 a las 12 horas (GTM).

### *Evento del 21 al 23 de mayo de 2003*

Durante la etapa previa a este evento se ha registrado en la zona viento del noroeste ocasionado por una depresión al norte de las Islas Británicas con un frente frío en avance al noroeste de la Península (figura 6.40a). La retrotrayectoria para este día (figura 6.40b) muestra que la masa de aire que llega a la región es de carácter Atlántico.

El día 20 la situación sinóptica era prácticamente la misma, pero se forma un anticiclón en el Atlántico, observándose en los mapas de presión en superficie como sobre el sudoeste de la Península se tiene ausencia de gradiente isobárico, propiciándose la formación de brisa de tipo 3. Estos hechos tienen como consecuencia un aumento en la temperatura de hasta 5 °C, con un máximo de 35 °C y un descenso en los mínimos de humedad relativa. Consecuentemente se produce un aumento de los niveles de ozono, que se registran durante el día 20, respecto a los registros del día anterior, con valores máximos que superan los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Durante el día 21 el anticiclón se desliga en dos centros, uno sobre el Atlántico (al noroeste de la Península) y otro sobre el Golfo de Vizcaya; en definitiva la situación anticiclónica se extiende espacialmente. Este anticiclón bloquea al frente frío que entraba en la Península por el norte. Debido a esta configuración isobárica entre los días 21 a 23 se desarrolla brisa de tipo 3 en la zona de Huelva, lo cual ocasiona un aumento de las concentraciones de ozono (figura 6.42).

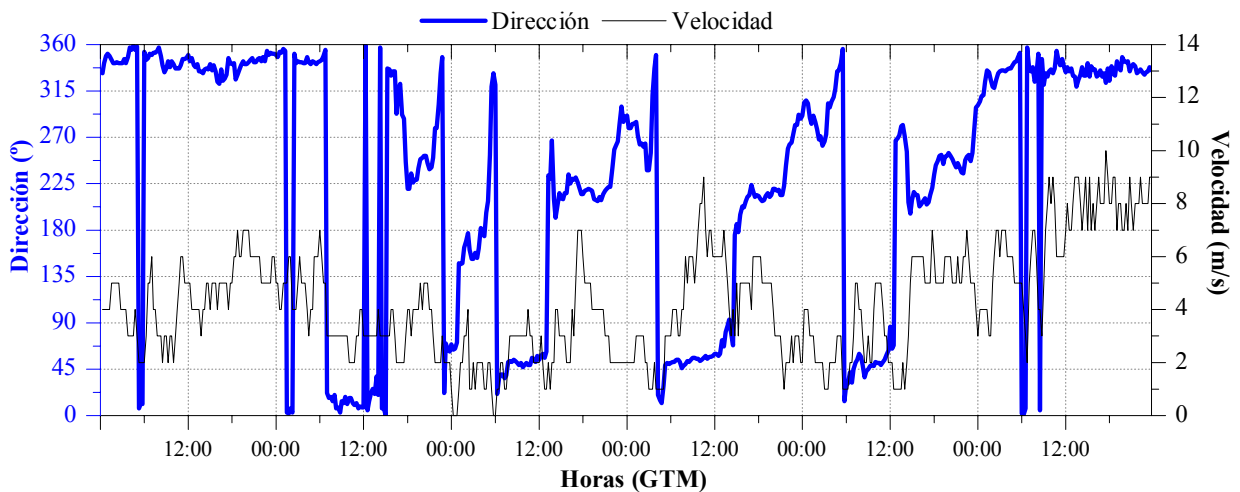


**Figura 6.40.** a) Mapas de presión en superficie de las 0 horas (GTM) del día 19 de mayo de 2003.

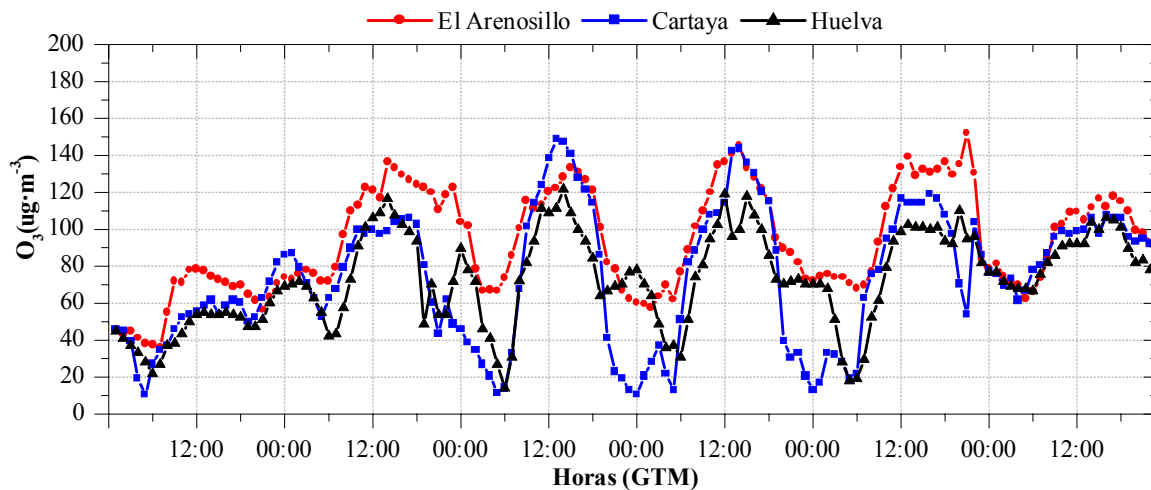
b) Retrotrayectoria isentrópica del 19 de mayo de 2003 a las 12 horas (GTM).

En Cartaya se registra una concentración episódica de  $149 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas del día 21 y en El Arenosillo el día 23 se alcanzan los  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas. Como se puede deducir de los registros de ozono, durante estos días la atmósfera de la región se va enriqueciendo con ozono, prueba de ello es la forma “cuadrada” que presentan los ciclos diarios del día 23. Quizás el ciclo más destacable sea el de El Arenosillo, donde las concentraciones permanecen sobre los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante casi 11 horas seguidas.

Este mismo día 23 el anticiclón se desplaza hacia el este, permitiendo que el frente frío que se encontraba sobre el noroeste de la Península pueda continuar su avance. En el mapa de presión del día 24 se observa como este frente frío ya barre la mitad de la Península, lo cual se traduce en la zona de estudio en advección del noroeste, de nuevo entra una masa marítima con procedencia Atlántica, se produce un descenso acusado de las temperaturas, con máximos el día 24 de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se produce un proceso de ventilación por lo que a partir de este día hay un descenso de las concentraciones de ozono y los ciclos diarios tienden a suavizarse.



**Figura 6.41.** Evolución del viento en Punta del Sebo del 19 al 24 de mayo de 2003.



**Figura 6.42.** Evolución de las concentraciones de ozono del 19 al 24 de mayo de 2003.

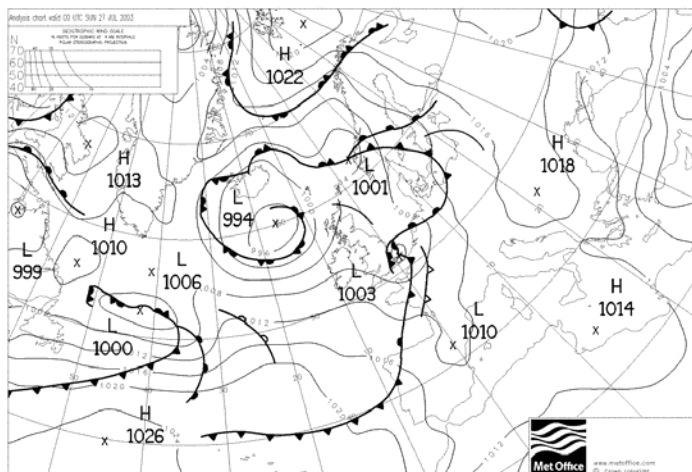
Esta es una situación con concentraciones episódicas bajo el desarrollo de brisa 3, entre dos situaciones de advección del noroeste. Se observa además, como la situación sinóptica durante estos días es típica de bloqueo anticiclónico, desarrollándose en Huelva procesos locales mientras que el anticiclón Atlántico se traslada hacia Europa; una vez que se adentra en el continente, vuelve a influir la borrasca británica, la advección del noroeste y el descenso en las concentraciones de ozono.

### ***Evento del 29 de julio al 14 de agosto de 2003***

Este evento de finales de julio y primera quincena de agosto de 2003 es el de mayor duración ocurrido en el período de estudio. Para analizarlo se van a ir mostrando los gráficos en períodos de cinco días, con el fin de hacer un análisis detallado. Se comienza mostrando en la figura 6.43 el mapa de presión en superficie del día 27 de julio, en las figuras 6.44 y 6.45 la evolución del viento y de las concentraciones de ozono durante el período del 27 al 31 de julio de 2003.

Los días previos al evento se tenía en la zona de Huelva brisa de tipo 2, las condiciones sinópticas que favorecían estos procesos locales presentaban las características ya mencionadas en este tipo de situaciones, gradiente de presión que se dirige de este a oeste, isobaras que cortan a la Península Ibérica de norte a sur, y viento sinóptico con componente norte (figura 6.43).

Durante esta fase inicial los ciclos de ozono presentan una pequeña amplitud, con máximos que no superan los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , típicos en una situación de brisa de tipo 2. El día 28 se sigue desarrollando brisa del mismo tipo, pero se observa un incremento en las concentraciones de ozono, los ciclos son más amplios y los máximos se aproximan a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 6.45).



**Figura 6.43.** Mapa de presión en superficie del 27 de julio de 2003 a las 0 horas (GTM).

La atmósfera durante esta jornada se muestra más estable que el día anterior, según lo indica la disminución del parámetro de estabilidad con un valor de  $6.6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  frente a los  $7.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  del día 27. En los registros de temperatura se obtienen valores el día 28 muy similares a las del día anterior, pero sí se observa una considerable disminución de la humedad relativa en los máximos de la madrugada del día 28.

El día 29 el anticiclón que se encontraba los días anteriores sobre el Atlántico y que se desplazaba de oeste a este, se encuentra posicionado frente a las costas gallegas, bloqueando las posibles influencias de las depresiones ubicadas al norte, dejando a la Península Ibérica bajo una completa situación anticiclónica, lo cual permite que en la zona de estudio se desarrolle brisa de tipo 3 (figura 6.44). Durante esta jornada, debido a la elevada insolación, altas temperaturas y este régimen de brisa, se favorecen los procesos tanto de formación como de acumulación, registrándose concentraciones episódicas en todas las estaciones.

En El Arenosillo se registró un máximo de  $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas, en Cartaya un máximo de  $149 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas, en Huelva un máximo de  $171 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y en Valverde se superó el umbral de información a la población, con un máximo de  $195 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas.

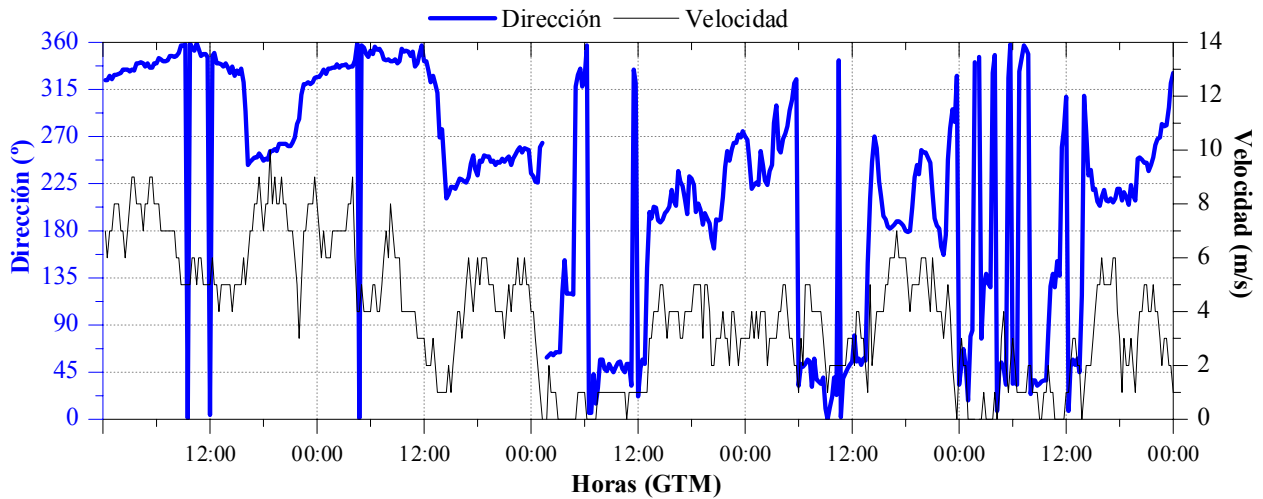


Figura 6.44. Evolución del viento en Punta del Sebo del 27 al 31 de julio de 2003.

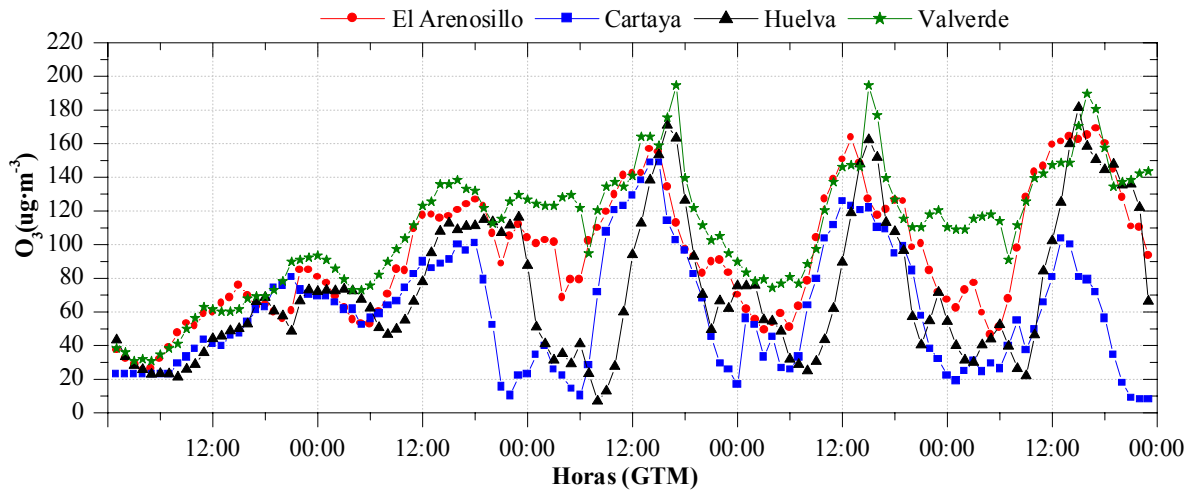


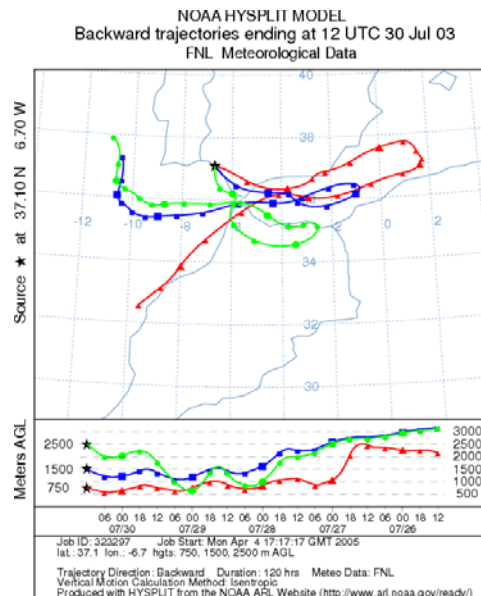
Figura 6.45. Evolución de las concentraciones de ozono del 27 al 31 de julio de 2003.

El caso más destacable es el de éste último emplazamiento, pasando de tener un máximo el día anterior que no alcanzaba los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a este valor cercano a los  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El día 30 la situación sinóptica cambia muy poco respecto al día anterior, sólo es destacable el hecho que sobre el norte de Africa se ha formado una baja que provoca la inyección en altura de material particulado. Según la retrotrayectoria isentrópica para este día (figura 6.46), se observa como en las trayectorias de 1500 m y 2500 m, el aire que llega a la zona de estudio ha estado tan sólo un día antes sobre el desierto del Sáhara. Se obtiene también que el parámetro  $\alpha_{\text{est1}}$  disminuye el día 30 con un valor de  $4.8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  respecto al que se tenía para el día 29 con  $6.6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$ , por lo que en niveles bajos parece estabilizarse la atmósfera.

A pesar de estas condiciones, en superficie se sigue detectando el desarrollo de la brisa de tipo 3, de nuevo se alcanzan concentraciones de ozono episódicas, excepto en Cartaya. En Valverde por segundo día consecutivo se supera el umbral de información a la población con un máximo de  $196 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas.

El último día del mes de julio, a escala sinóptica se observa un potente centro depresionario frente a las Islas Británicas con dos frentes asociados, pero su influencia es todavía escasa sobre el continente y en la Península el gradiente de presión sigue siendo muy débil, desarrollándose un día más brisa de tipo 3.



**Figura 6.46.** Retrotrayectoria isentrópica del 30 de julio de 2003 a las 12 horas (GTM).

Después de tres jornadas continuadas con brisa de tipo 3, la masa de aire que recircula por la zona de Huelva va aumentando su temperatura, observándose en los registros de esta variable, como desde el día 28 los ciclos diarios muestran una tendencia creciente. Por otra parte, a lo largo de estas jornadas se va acumulando ozono y los ciclos diarios están bien definidos alcanzándose concentraciones episódicas en todas las estaciones.

En la jornada del día 30 se supera por tercer día consecutivo el umbral de información a la población en la estación de Valverde, con un máximo de  $189 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas y también lo hace en la estación de Huelva con un máximo de  $181 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas.

Se ha detectado estos dos últimos días la entrada en altura de aire sahariano, pero no parece que influya ni en las concentraciones de ozono, ni en el desarrollo de los procesos locales, muy posiblemente debido a que este material particulado no ha llegado a las capas más bajas, puesto que en superficie no se ha registrado viento con componente sur típico en este tipo de situaciones.

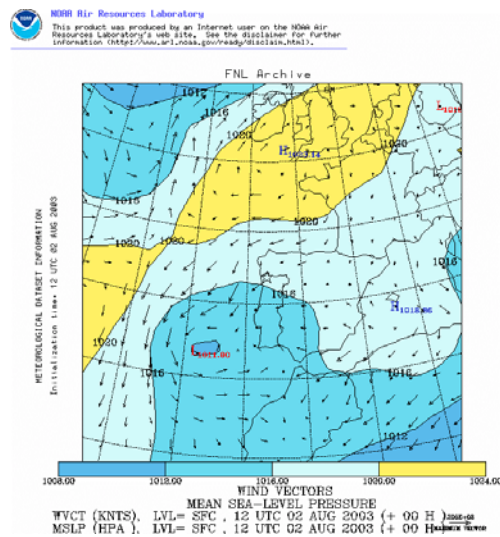
Para analizar este evento durante los primeros cinco días de agosto se muestra en la figura 6.47 el campo de viento y de presión en superficie del día 2 de agosto y en las figuras 6.48 y 6.49 la evolución del viento y de las concentraciones de ozono respectivamente durante el período del 1 al 5 de agosto.

El primer día del mes de agosto la situación sinóptica ha variado sensiblemente, la característica más notable es el acercamiento por el noroeste de la Península Ibérica de dos frentes fríos, asociados a un potente centro depresionario situado en las Islas Británicas pero en el sudoeste el débil gradiente de presión, sigue facilitando el desarrollo de la brisa de tipo 1 (figura 6.48). Las concentraciones episódicas de ozono se siguen alcanzando en la región, superándose el umbral de información a la población en El Arenosillo, con un máximo de  $207 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas y en Huelva con  $193 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas (figura 6.49).

Durante este día la masa de aire se encuentra bastante enriquecida en ozono, reflejándose en los ciclos tan amplios que se obtienen. La temperatura sigue la tendencia creciente de los últimos días y en esta jornada se registran máximos que superan los  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , el ambiente es muy seco, con máximos que no superan el 75% y los mínimos durante el día son inferiores al 50%, estas condiciones meteorológicas favorecen evidentemente la formación de ozono.

Las dos siguientes jornadas, días 2 y 3 de agosto, la meteorología sinóptica sufre ciertas variaciones, las cuales van a influir en los procesos locales que se desarrollan en la zona de Huelva. La baja existente en el norte de África se ubica frente a las costas portuguesas (figura 6.47), debido a la influencia de estas condiciones sinópticas en la región de estudio el viento sopla del sudoeste en las horas centrales del día 2, y del sudeste en la madrugada del 2 al 3 (figura 6.48), inhibiendo el posible desarrollo de circulaciones locales.

Estas circunstancias hacen que la atmósfera sea más estable, apreciándose una disminución en los valores de los parámetros de estabilidad de los días 2 y 3 (4.5 °C/km) respecto a los días anteriores (6.0 °C/km). Este flujo con componente sur trae aire más frío y húmedo, puesto que la humedad relativa supera el 90% durante el período nocturno.



**Figura 6.47.** Campo de vientos y presión en superficie el 2 de agosto de 2003 a las 12 horas (GTM).

Evidentemente estas condiciones no son propicias para la formación de ozono y en los ciclos diarios de estos dos días se observa un descenso respecto a días anteriores, pero se siguen registrando concentraciones episódicas en las estaciones de Huelva y Valverde. A pesar de ello este flujo no es lo suficientemente intenso como para arrastrar la masa aérea con ozono, y causar un efecto de limpieza.

A partir del día 4 de agosto cesa el viento con componente sur, puesto que la baja Atlántica ubicada frente a Portugal deja de afectar a la Península. Estos hechos se traducen en el desarrollo de brisa de tipo 1 a partir de este día 4 y el aumento de la temperatura. La atmósfera es menos estable, obteniéndose un considerable aumento en los valores del parámetro de estabilidad el día 4 con un parámetro de estabilidad de 6.5 °C/km, por lo que los procesos verticales se pueden desarrollar con mayor facilidad.

Desde el día 4 y hasta el día 13, las condiciones sinópticas apenas sufren modificaciones, se van produciendo diferentes configuraciones que tienen como resultado que la zona de estudio se encuentre bajo gradientes isobáricos muy débiles o ausencia de éstos, favoreciéndose de esta manera los procesos locales.

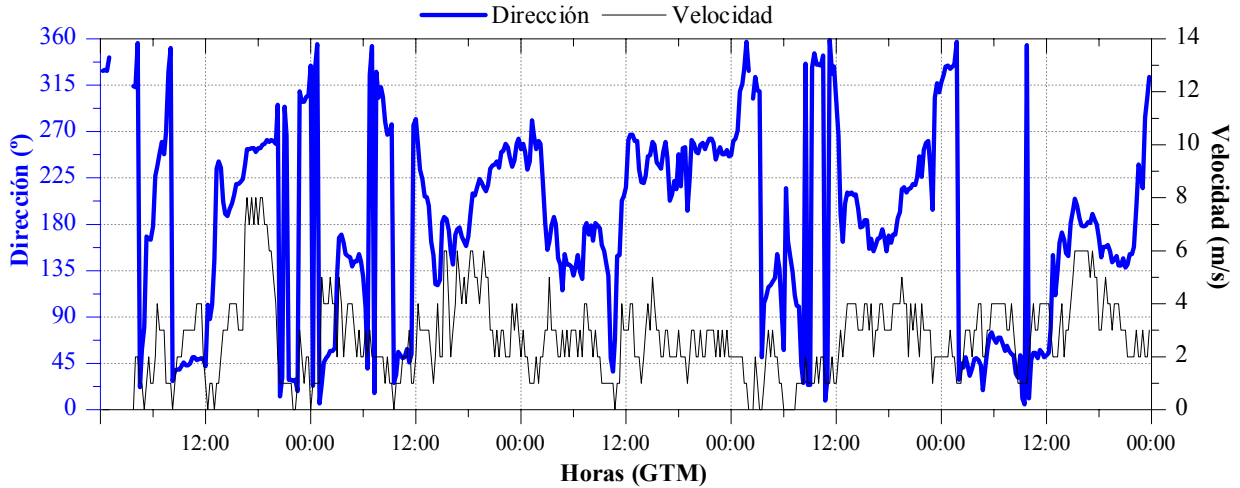


Figura 6.48. Viento en Punta del Sebo del 1 al 5 de agosto de 2003.

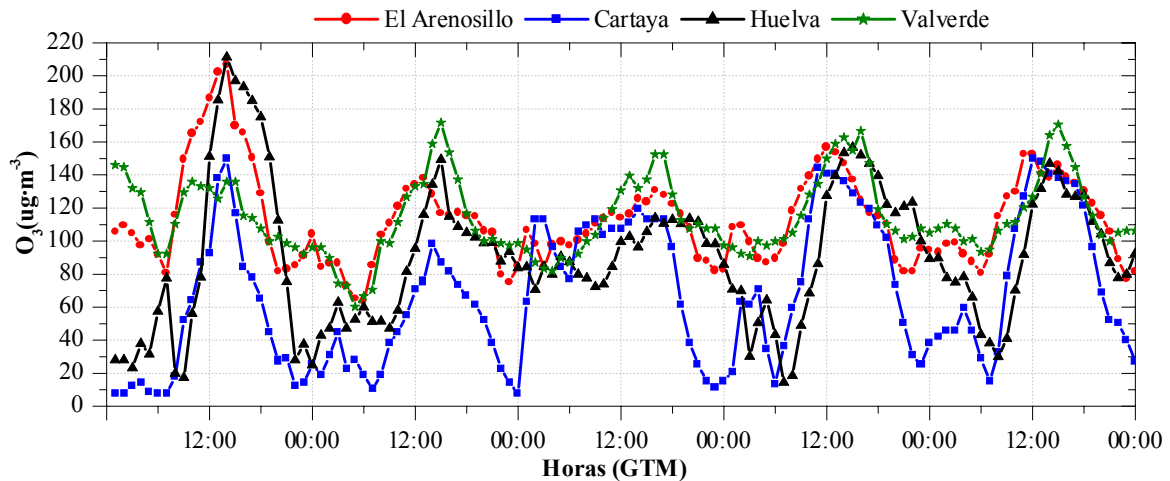


Figura 6.49. Evolución del ozono del 1 al 5 de agosto de 2003.

Para ilustrar el análisis de la última parte de este evento se muestran en la figura 6.50 y 6.51 la evolución del viento y de las concentraciones de ozono superficial durante el período del 6 al 10 de agosto y en las figuras 6.52 y 6.53, igualmente el viento y el ozono, pero durante los días 11 al 16 de agosto.

El desarrollo de ciclos locales de tipo 1 durante estos días (figura 6.50 y 6.52), hace que la misma masa de aire esté recirculando por la región, las temperaturas máximas oscilan entre los 35 °C y los 40 °C y el ambiente es seco, con muchas jornadas en las que no se superan el 85%.

Durante este período los ciclos diarios de ozono están bien definidos, con concentraciones elevadas durante un gran número de horas al día. El umbral de información a la población se supera en El Arenosillo los días 12 y 14, con concentraciones de 181  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 201  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente, también se supera en Valverde los días 7, 8 y 13, con concentraciones de 181  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 184  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y 190  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

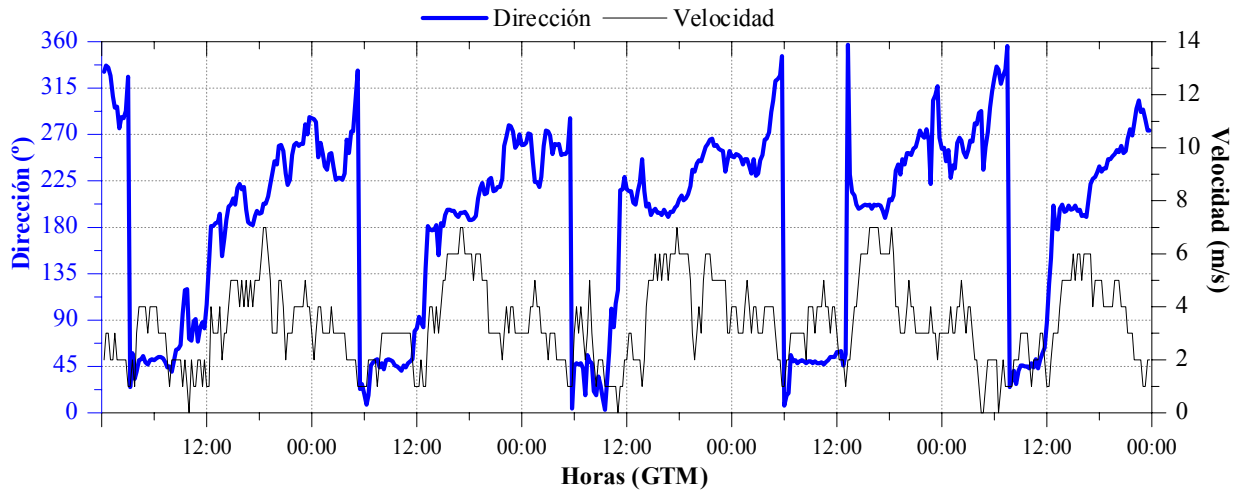


Figura 6.50. Evolución del Viento en Punta del Sebo del 6 al 10 de agosto de 2003.

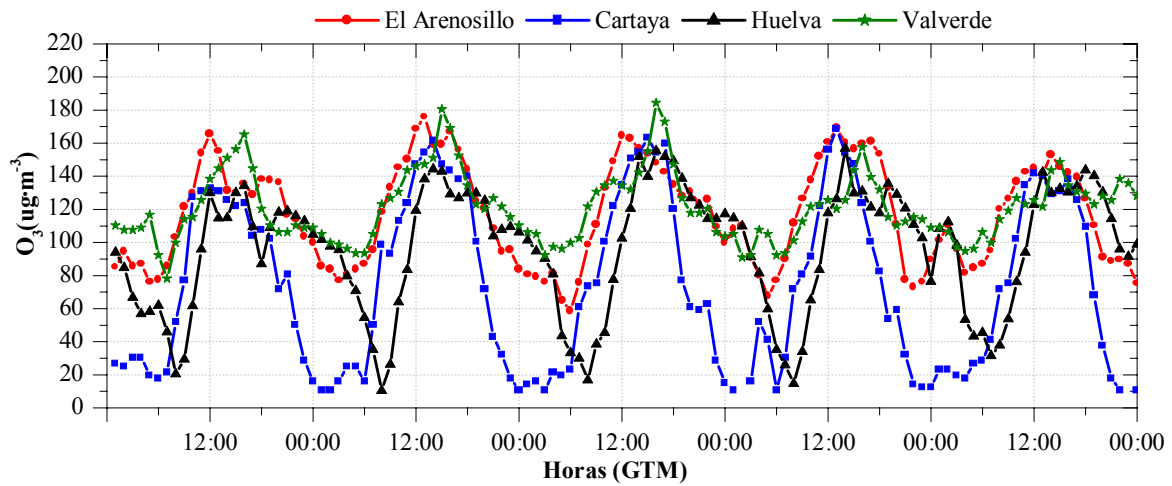


Figura 6.51. Evolución de las concentraciones de ozono del 6 al 10 de agosto de 2003..

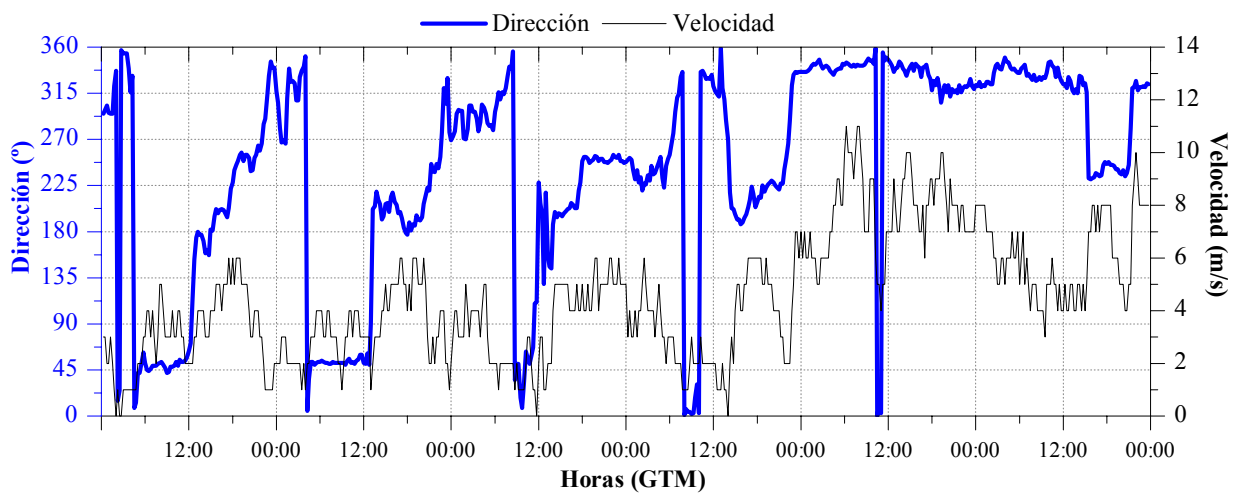
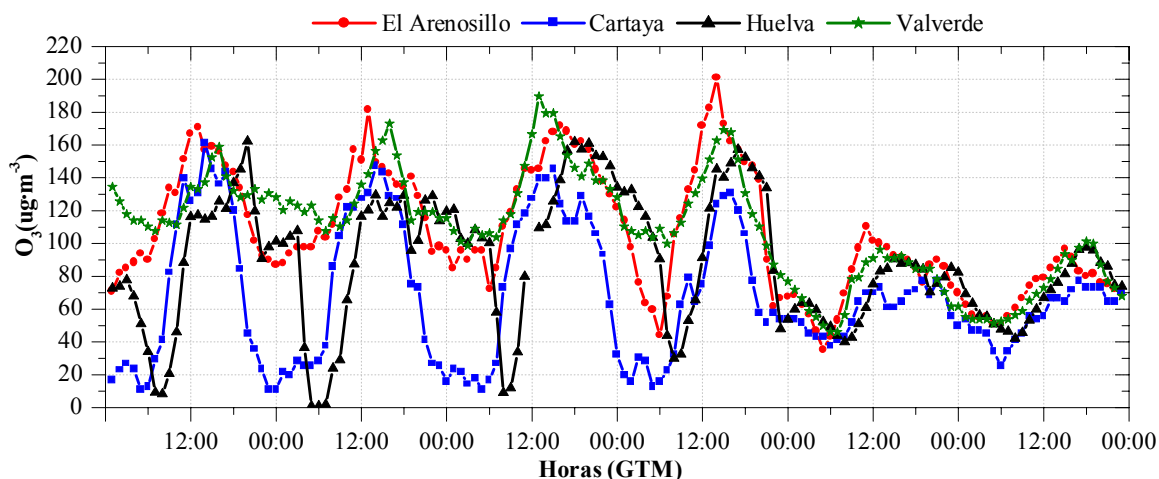


Figura 6.52. Evolución del viento en Punta del Sebo del 11 al 16 de agosto de 2003.



**Figura 6.53.** Evolución de las concentraciones de ozono del 11 al 16 de agosto de 2003.

Del análisis de los ciclos de ozono durante el período de estos diez días, destacan los ciclos diarios de ozono que muestra la estación de Valverde, puesto que por su evolución ofrecerían información sobre los procesos locales. Con el fin de analizarlos de forma más clara, en la figura 6.55 se muestran estos ciclos durante el período del 6 al 10 de agosto.

El ozono que se mide a primeras horas en Valverde pudiera tener un doble origen, el formado fotoquímicamente in situ y el arrastrado por los procesos de transporte. A lo largo de la mañana se va formando, por lo que se tiene un incremento constante de las concentraciones, pero a las 14 horas se produce un ascenso brusco de éstas, de entre  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , este aumento tan acusado, pudiera tener a su vez dos posibles orígenes. Pudiera ser debido a la llegada de la brisa que transporta ozono que se ha ido formando en su recorrido desde la zona de la costa, obteniéndose de esta información de la hora de la llegada de la brisa marina. En la figura 6.54 se muestra la evolución del viento en la Palma, lugar cercano a Valverde, y observándose ambos gráficos (figuras 6.54 y 6.55) se obtiene que después de la llegada de la brisa de tipo 1, es cuando se producen los incrementos de ozono y dos horas después, a las 16 horas, es cuando se producen los máximos del día, superándose, en algunas ocasiones el umbral de información a la población.

Para comprobar esta hipótesis, se ha analizado la evolución del viento y humedad específica de la estación agrometeorológica de la Palma (figuras 6.54 y 6.56), la cual se encuentra muy cercana a la localidad de Valverde y prácticamente a la misma distancia de la costa que ésta. El objetivo es conocer cuándo llega la brisa a este punto, que debe coincidir con la llegada a Valverde.

De la evolución del viento se obtiene que la brisa de mar, llega entre las 12 horas y las 14 horas, justo cuando comienza a soplar el viento desde el sudoeste. A esta misma hora coincide con un ascenso brusco de humedad específica, es decir, la entrada del frente de brisa se manifiesta en un aumento del contenido de humedad en el aire. Además, se observa en los ciclos diarios de ozono de Valverde como a estas mismas horas se produce el incremento acusado de las concentraciones de ozono.

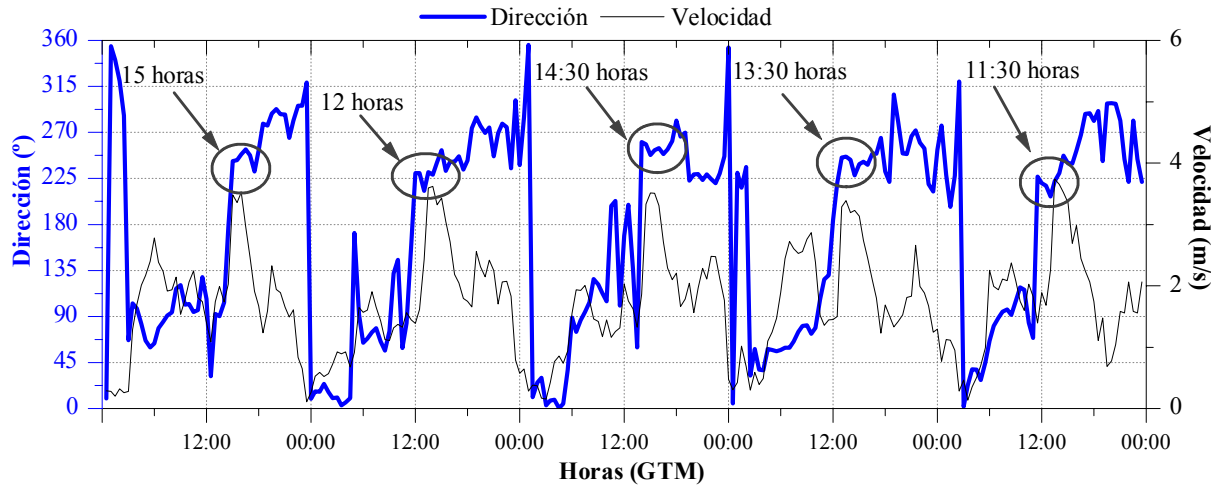


Figura 6.54. Evolución del viento en la Palma del 6 al 10 de agosto de 2003.

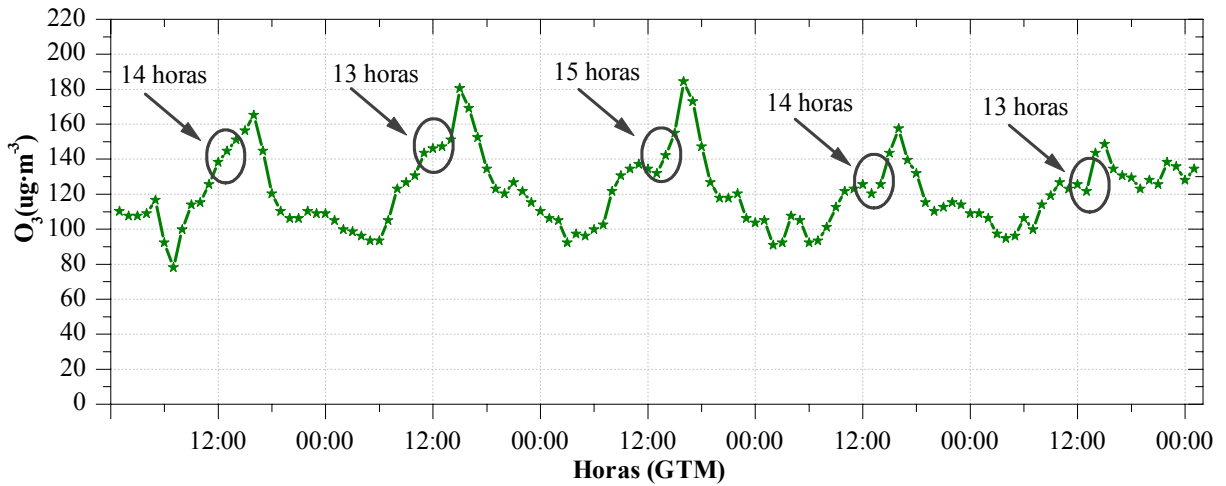


Figura 6.55. Evolución de las concentraciones de ozono en Valverde del 6 al 10 de agosto de 2003.

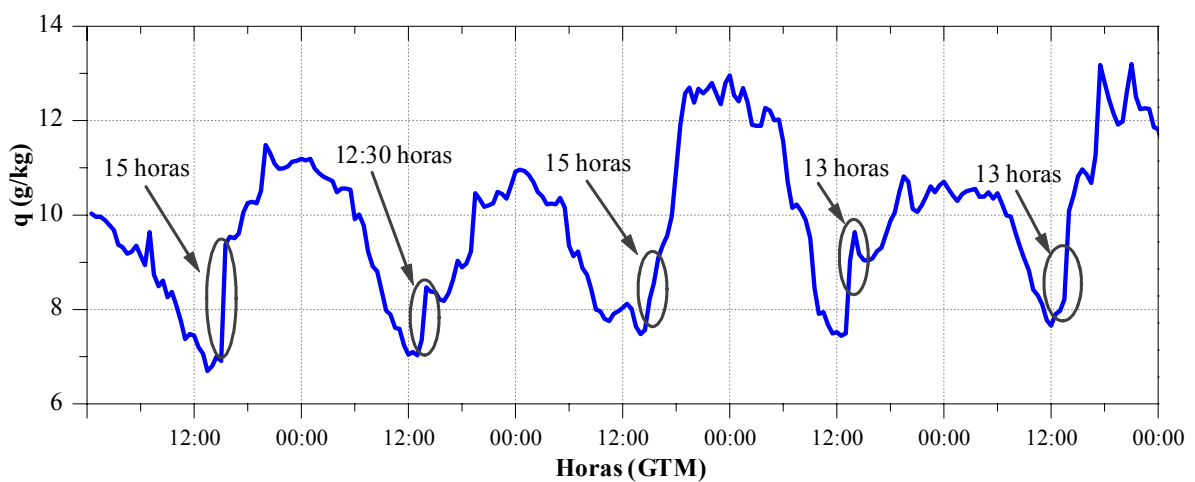


Figura 6.56. Evolución de la proporción de mezcla en la Palma del 6 al 10 de agosto de 2003.

De estos datos se puede obtener dos hechos relevantes:

- Durante este período, el frente de brisa llega a la zona de Valverde entre las 12 y las 14 horas, dependiendo de los días, detectándose por un giro en la dirección del viento y un aumento del contenido de humedad en el aire.
- Con la llegada del frente de brisa a Valverde, se produce un incremento acusado de las concentraciones de ozono, es decir, el frente de brisa debe transportar una masa de aire enriquecida en ozono. La cual incrementa rápidamente los niveles entre  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , por tanto, la presencia de la brisa en lugares alejados unos 50 km de la costa causa un aumento en el ozono superficial de estos valores.

Siguiendo con el análisis de ozono en el resto de estaciones, después de diez jornadas en las que se ha ido formando y acumulando ozono, propiciada por estos procesos atmosféricos locales, las concentraciones de ozono presentan una clara tendencia creciente, sobre todo entre el 12 y el 14.

El día 14 de agosto las condiciones meteorológicas a escala sinóptica comienzan a ser distintas, se tienen dos centros de baja presión uno en el Atlántico frente a las costas gallegas y otro frente a las costas francesas, así mismo una dorsal anticiclónica se extiende hasta aproximadamente la mitad de las costas portuguesas. La brisa de tipo 1 este día ya no se establece bien, posiblemente por el forzamiento de flujos de mayor escala.

Aunque este día se sigue registrando aun concentraciones episódicas en casi todas las estaciones e incluso en El Arenosillo se supera un día más el umbral de información a la población con un máximo de  $201 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas, la dinámica atmosférica cambia al final del día 14, puesto que la jornada finaliza soplando viento del noroeste. Durante la noche del 14 al 15 la velocidad del viento se incrementa y en el mapa de presión y campo de vientos en superficie del día 15 (figura 6.57) se observa que el anticiclón Atlántico y la baja al norte de la Península Ibérica son las que originan el flujo del noroeste.

Estas condiciones tienen como consecuencia una caída brusca de las concentraciones de ozono, los ciclos diarios del día 15 y 16 son suaves, y los máximos no superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , debido a que este flujo dispersivo del noroeste produce un efecto dispersivo sobre la masa de aire con ozono que ha estado recirculando sobre la región durante tantas jornadas.

Igualmente la temperatura tiende a disminuir y la humedad relativa a aumentar, por tanto, la masa con ozono es barrida por una más fría y húmeda, que aunque viene del noroeste tienen un origen marítimo, produciendo un efecto de limpieza atmosférica.

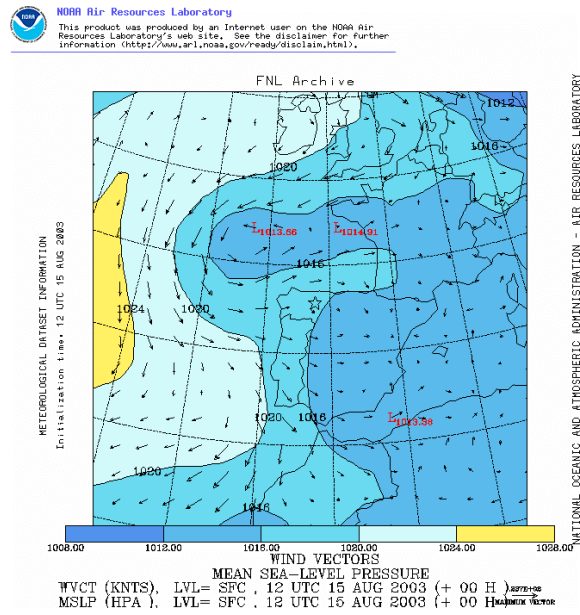


Figura 6.57. Campo de vientos y presión en superficie a las 12 horas (GTM) del 15 de agosto de 2003.

*Capítulo V*

---

## **Conclusiones y futuras líneas de investigación**

## Conclusiones

Las conclusiones más relevantes obtenidas en esta Tesis Doctoral se han dividido en tres partes: las obtenidas del análisis de variables meteorológicas, las que se han obtenido del estudio de las concentraciones de ozono y por último, los hechos más destacables resultantes del análisis del comportamiento del ozono bajo distintas situaciones meteorológicas.

### *Conclusiones del estudio de variables meteorológicas*

- Las temperaturas más altas del año se registran en los meses de julio y agosto, con valores medios de 25 °C, mientras que las mínimas se obtienen en los meses de diciembre y enero, con valores medios de 12 °C. Del período analizado (2000-2003) se han registrado las temperaturas más altas en el verano del 2001 y en el de 2003, en el que se alcanzaron máximas superiores a los 35 °C.

La humedad relativa presenta un máximo en enero y diciembre con valores medios de 75% y un mínimo en julio con un valor medio del 50%. Respecto a la pluviometría, en esta región llueve más en otoño e invierno, destacando un máximo secundario de primavera en el mes de abril. Del período analizado, los meses más lluviosos son los de noviembre y diciembre de 2000, enero de 2001, diciembre de 2002 y octubre de 2003.

- Del análisis del régimen de viento realizado con los datos de Punta del Sebo (Huelva), se obtiene que en los meses de noviembre, diciembre, enero y febrero, el viento tiene una fuerte componente norte. Los meses de octubre y marzo sigue soplando frecuentemente del norte, aunque con cierta frecuencia del sur. Los meses de abril, mayo y septiembre, el régimen de vientos tiene tres direcciones predominantes, dos de ellas con componente norte y otra procedente del WSW. Por último, los meses de junio, julio y agosto se obtiene un claro patrón bimodal, con dos direcciones predominantes, la del WSW y NNW, teniendo su origen en los procesos locales. Del análisis de velocidades se ha podido conocer que los vientos más fuertes (con velocidades superiores a los 11 m/s) tienen lugar en los meses de otoño e invierno, procedentes mayoritariamente del tercer cuadrante.
- El fenómeno de brisa costera es más frecuente en los meses de primavera y verano. En el mes de agosto se desarrolla brisa un 70% de los días, mientras que de mayo a septiembre la frecuencia es superior al 30%. Se ha podido conocer que la brisa presenta tres tipos de comportamientos dependiendo de las condiciones sinópticas. La brisa de tipo 1 se puede considerar como una brisa típica costera, la de tipo 2 se desarrolla bajo forzamiento sinóptico con componente norte. Mientras que, la brisa de tipo 3 se produce con forzamiento sinóptico con componente sur. La brisa de tipo 1 es más frecuente en invierno y otoño, aunque se presenta en cualquier época del año; la de tipo 2 es más frecuente en verano y la de tipo 3 ocurre mayoritariamente en los meses de mayo a septiembre, aunque también se puede encontrar en cualquier mes. Se ha detectado la brisa en lugares alejados al menos 50 km de la costa.
- El material particulado atmosférico presenta un comportamiento estacional en la región de estudio, con máximos en los meses estivales y mínimos en el período de otoño e invierno. Las medias anuales de PM10 varían entre los 27  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  del emplazamiento de Palos y los 44  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de San Juan del Puerto.
- Las concentraciones de  $\text{NO}_x$  muestran una clara variación mensual, con valores más altos en los meses invernales. Las medias anuales oscilan entre los 43  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de San Juan y los 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de Palos.

### ***Conclusiones de la caracterización del ozono***

- ❑ El ozono muestra diferencias según el emplazamiento de medida considerado y la época del año. Las series de ozono de las distintas localizaciones, están mejor correlacionadas en primavera y verano que en otoño e invierno. Las estaciones de medida mejor correlacionadas son las costeras, mientras que el emplazamiento interior de Valverde, se correlaciona mejor con los datos de El Arenosillo.
- ❑ Las concentraciones medias mensuales de ozono muestra los valores más altos entre los meses de junio y agosto, con valores medios que oscilan entre los  $72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , mientras que los más pequeños se obtienen en diciembre y enero, con niveles que fluctúan entre los  $36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , según el emplazamiento de medida.
- ❑ La variación de la concentración diaria de ozono muestra una gran variabilidad, dependiendo de las épocas del año y de las condiciones meteorológicas. Las concentraciones más altas, obtenidas en las horas centrales del día, se han registrado en El Arenosillo y Valverde, y los descensos nocturnos más acusados en Cartaya y Huelva. Los ciclos diarios mejor definidos (de gran amplitud y concentraciones altas) se encuentran bajo condiciones anticiclónicas, preferentemente en los meses de verano. Por el contrario, los ciclos diarios suaves o incluso casi constantes, se han obtenido con situaciones advectivas.
- ❑ Las concentraciones máximas diarias se producen mayoritariamente entre las 14 y las 16 horas, con concentraciones que difieren según la época del año. En verano las concentraciones máximas más frecuentes se obtienen entre los  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Por el contrario, los mínimos estivales se suelen producir entre las 6 y las 8 horas, con concentraciones que fluctúan entre los  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- ❑ El Arenosillo es el lugar en el que mayor número de veces se ha superado el umbral de información a la población, con 9 superaciones, seguido de Valverde con 7 y sólo 2 y 1 en Huelva y Cartaya respectivamente. De las superaciones octohorarias, destaca la franja horaria de las 12 a las 20 horas. Así por ejemplo, en El Arenosillo se supera este umbral un 36% de los días. Las superaciones del umbral de protección a la vegetación se producen en primavera y verano más del 85% de los días en Valverde y El Arenosillo, bajando al 51% y 66% de los días en Huelva y Cartaya, respectivamente.
- ❑ Las correlaciones encontradas entre las series de datos de ozono superficial y las del contenido total de ozono ambas medidas en El Arenosillo, son bajas en cualquier época del año, presentando mayor dispersión los datos de invierno y primavera.
- ❑ Utilizando las concentraciones de ozono y  $\text{NO}_x$  de la ciudad de Huelva, se ha podido estimar, a partir de la relación entre la concentración total de oxidantes ( $\text{OX}=\text{NO}_2 + \text{O}_3$ ) y el de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), un nivel de fondo de ozono de  $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en invierno y de  $81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en verano. Así mismo, de las evoluciones diarias que presentan estos gases ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ) se ha podido constatar que los mínimos de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  coinciden con máximos de  $\text{O}_3$  y viceversa.
- ❑ Del análisis realizado de las concentraciones de ozono y de  $\text{PM}_{10}$ , se ha podido comprobar que en invierno concentraciones de  $\text{PM}_{10}$  superiores a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  provocan un descenso en el ozono. En los meses de verano valores de  $\text{PM}_{10}$  entre  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , coinciden con un aumento de los valores medios de ozono, por el contrario con valores superiores a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  se observa un descenso de las concentraciones de ozono.

- Del estudio realizado con las concentraciones de ozono y los datos de velocidad del viento, se obtiene que en invierno un aumento de la velocidad va asociado a un aumento de la concentración de ozono, mientras que en verano, las concentraciones de ozono más altas se obtienen con velocidades comprendidas entre los 2 m/s y 4 m/s, y a medida que se incrementa la velocidad disminuye la concentración de ozono.

De la relación entre los valores medios diarios de temperatura y de ozono, se obtiene que en invierno un aumento de la temperatura no parece afectar de forma significativa a las concentraciones de ozono. Sin embargo, en verano, un aumento de la temperatura va asociado con un incremento de ozono, siendo más acusado éste a partir de los 25 °C.

Así mismo, se ha obtenido que incrementos del contraste térmico entre el día y la noche están asociados a incrementos en la concentración de ozono, así por ejemplo, con una diferencia térmica de 20 °C se obtienen máximos diarios superiores a los 130  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo.

- De la relación entre las concentraciones de ozono y los valores de humedad relativa, se ha obtenido una correlación negativa, las concentraciones más altas de ozono se tienen con valores de humedad relativa por debajo del 70%, mientras que con valores por encima del 90% se obtienen las concentraciones más bajas.

### ***Conclusiones del comportamiento del ozono***

- Cuando se ha analizado el ozono bajo situaciones de advección con componente norte se han obtenido ciclos de ozono suaves, con valores máximos que oscilan entre los 80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los 100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Lo más relevante de este tipo de situaciones es el comportamiento nocturno, en el que se producen aumentos de las concentraciones o situaciones estacionarias de los niveles de ozono durante gran parte de la tarde y noche.
- El comportamiento que muestra el ozono bajo situaciones Atlánticas se puede dividir en dos fases. En la primera de ellas los ciclos diarios de ozono se suavizan y las concentraciones nocturnas se estabilizan, mientras que en la segunda se produce una disminución constante de las concentraciones de ozono, tanto de día como de noche, este descenso puede durar más de un día, y se debe al efecto de ventilación atmosférica que causa este tipo de masas de aire Atlánticas, con concentraciones bajas o nulas de ozono y de precursores.
- Se ha obtenido que la entrada de masas de aire procedentes del Sáhara causa una disminución de las concentraciones de ozono, pero este descenso no se produce de forma inmediata, sino que acontece entre uno a dos días después de la llegada de esta masa sahariana.
- Los máximos nocturnos de ozono que se producen con carácter absoluto ocurren mayoritariamente con condiciones de advección, con ciclos diarios de ozono muy suaves o casi constantes, de tal forma que un pequeño giro de la dirección del viento o una disminución de la velocidad puede llevar a la acumulación de ozono y a la ocurrencia de este máximo nocturno. Los máximos nocturnos con carácter relativo, están asociados en general a situaciones de brisa, teniendo lugar éste durante la transición de brisa marina a terrestre o en horas posteriores.
- El comportamiento que muestra el ozono difiere según el tipo de brisa que se desarrolle. Así, mientras que con brisa de tipo 1 ó 3 se favorecen los procesos de formación, acumulación y transporte de ozono, registrándose concentraciones altas, con brisa de tipo 2 los ciclos de ozono son más suaves y las concentraciones máximas no superan en general los 120  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

De tal forma, que se pueden encontrar diferencias superiores al 30%, entre las concentraciones de ozono que se miden bajo brisa 1 ó 3 y las que se obtienen con brisa de tipo 2.

- La ocurrencia de situaciones en las que se tienen concentraciones episódicas de ozono se generan por término medio un 12% de los días del año. Los meses en los que más eventos tienen lugar son los de julio y agosto. Valverde y El Arenosillo son los dos emplazamientos en los que se ha detectado mayor número de este tipo de situaciones.
- Se ha obtenido una producción de ozono considerable, llegando a niveles episódicos bajo procesos locales de tipo 1 ó 3, los cuales llevan a tener una atmósfera no muy estable, en la que la temperatura tiende a incrementarse y la humedad a disminuir. El aumento de la concentración de ozono se produce porque la masa de aire recircula por la zona, trasladándose durante el día del sudoeste al nordeste por la brisa marina y en la misma dirección, pero en sentido opuesto por la noche. Se ha obtenido que cuando se produce el incremento de ozono, por el desarrollo de brisa, la tendencia es la misma en todos los emplazamientos de medida, lo cual indica que la masa aérea con ozono se comporta de forma similar en la zona de la provincia de Huelva cubierta por las estaciones de medida.

### **Líneas de investigación en proyecto**

La línea prioritaria, y que da continuidad a esta Tesis, tiene el objetivo de estudiar el ozono superficial en toda Andalucía, con el propósito de conocer las características y el comportamiento que muestra este gas a nivel regional. Se ha comenzado a estudiar la zona más occidental, concretamente el Golfo de Cádiz y Valle del Guadalquivir, puesto que en ella es donde se producen las concentraciones más elevadas de toda la Comunidad Autónoma Andaluza (Adame et al., 2004c).

De los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se deduce que el fenómeno de brisa juega un papel fundamental en las concentraciones de ozono. Por esta razón, y con el fin de interpretar el comportamiento del ozono en Andalucía occidental, se ha comenzado un estudio sobre el fenómeno de brisa en esta área geográfica.

Además de lo ya mencionado, existen una serie de líneas de investigación complementarias, algunas de las cuales ya se han comenzado y otras se esperan abordar en un futuro próximo, que ayudarán a un mayor conocimiento de la dinámica atmosférica de la zona y a una mejor interpretación de las concentraciones de ozono. Algunos de estas líneas son las siguientes:

#### *Caracterización meteorológica de El Arenosillo*

El análisis y estudio de la base de datos meteorológicos existente en El Arenosillo desde el año 1994, proporcionaría una información de gran interés, la cual ayudaría a conocer las características meteorológicas de esta región.

#### *Comportamiento del ozono bajo situaciones de intrusión sahariana*

En la ESA de El Arenosillo se dispone de forma operativa de un laboratorio de Caracterización de Aerosoles desde junio de 2004, y de diversa instrumentación para la medida de aerosoles en columna total (perteneciente al Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid) y al INTA, y de material particulado, concretamente para la medida de PM<sub>10</sub> y TSP, del Grupo de Investigación Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA) de la Universidad de Huelva.

En un futuro se espera correlacionar la información obtenida de estas medidas con las concentraciones de ozono superficial y en concreto estudiar con mayor detalle la influencia que tienen los eventos saharianos en el ozono superficial.

#### *Intrusiones estratosféricas*

Se cree interesante conocer con más de detalle si existen aportes de ozono desde la estratosfera y, en caso afirmativo cuándo se producen. Otras de las líneas de investigación del grupo FRYMA consiste en estudiar las concentraciones de  $^7\text{Be}$ , conocido trazador estratosférico. Con los resultados obtenidos se espera tener mayor información sobre esta cuestión.

#### *Estudio vertical de la atmósfera*

Se cree interesante y necesario conocer el comportamiento vertical que muestra la atmósfera en cuanto a la formación de las capas de mezcla y de inversión, alturas alcanzadas en función de la época del año, y ocurrencia de las mismas. En definitiva, la caracterización de las condiciones de estabilidad atmosférica, información que será enormemente válida para poder interpretar el comportamiento de las concentraciones de ozono.

Así mismo, también se cree necesario la realización de varias campañas a lo largo del año de sondeos de ozono, para establecer el perfil vertical de ozono y conocer más exactamente la altura y concentraciones que se tienen en las capas residuales que se forman bajo determinadas condiciones atmosféricas.

#### *Modelización fotoquímica*

Una vez que se caractericen las concentraciones de ozono y se conozcan con detalle los distintos procesos atmosféricos que se producen en la región, el siguiente paso sería realizar predicciones de los niveles de ozono superficial, mediante la utilización y adaptación a nuestra zona de modelos ya desarrollados y contrastados. Por ello, se cree muy necesario abrir una línea de investigación dirigida a la modelización fotoquímica, con el fin de predecir y si se pudiera controlar, la existencia de situaciones no deseadas con altas concentraciones de ozono.

## *Bibliografía*

---

## Referencias Bibliográficas

- Adame, J.A. (2003). *Estudio meteorológico de la ciudad de Huelva y su entorno durante el año 2000*. Editorial Proquest Information and Learning España. Michigan (USA). 114 pag.
- Adame, J.A., Bolívar, J.P, De la Morena, B.A., y Cachorro, V. (2001a). Analyse de l'ozone superficiel dans la province de Huelva. *L'Association Internationale de Climatologie*, **14**, 447-453.
- Adame, J.A., Bolívar, J.P, De la Morena, B.A., y Cachorro, V. (2003b). Análisis de un episodio contaminante de ozono en El Arenosillo-Mazagón. Huelva. *VIII Congreso de Ingeniería Ambiental*, Bilbao, 235-244.
- Adame, J.A., Bolívar, J.P, De la Morena, B.A., y Mantilla, E. (2001b). Evolución de los niveles de ozono superficial en la provincia de Huelva. *XXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad de Física Española*, Sevilla, Vol II, 241-242.
- Adame, J.A., Bolívar, J.P. y De la Morena, B. (2004a). Análisis de los niveles máximos de ozono superficial medidos en la provincia de Huelva (Spain). *4ª Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica*, Figueira da Foz (Portugal). Libro de resúmenes, 199-200.
- Adame, J.A., Casal, C., De la Morena, B.A., y Bolívar, J.P. (2003b). Resultados preliminares del estudio de las concentraciones de NO<sub>x</sub> (NO y NO<sub>2</sub>) en el entorno del estuario del Río Tinto (Huelva). *XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física*, Madrid. Vol I, 494-495.
- Adame, J.A., Contreras, J., Lozano, A., Bolívar, J.P., De la Morena, B. (2004c). El ozono superficial en Andalucía. *VII Congreso Nacional de Medio Ambiente (CONAMA)*, Madrid. Libro de resúmenes, 31 pag.
- Adame, J.A., De la Morena, B.A., Bolívar, J.P. y Cachorro, V. (2002). Caracterización del ozono superficial y régimen de vientos en la provincia de Huelva. *III Asamblea hispano-portuguesa de Geodesia y Geofísica*, Valencia. Tomo II, 1239-1243.
- Adame, J.A., De la Morena, B.A., y Bolívar, J.P. (2003c). Distribución del campo de vientos en Punta del Sebo (Huelva). *XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física*, Madrid. Vol I, 496-497.
- Adame, J.A., Solé, G., Batlló, J., De la Morena, B., Bolívar, J.P. y Genescà, M. (2004b). Observaciones de ozono superficial realizadas por J.J. Landerer en Tortosa (Tarragona) a finales del s. XIX. *4ª Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica*, Figueira da Foz (Portugal). Libro de resúmenes, 161-162.
- Aldaz, L. (1969). Flux measurements of atmospheric ozone over land and water. *Journal Geophysical Research*, **74**, 28, 6943-6946.
- Alonso, A., Gangoiti, G., Navazo, M., Millan, M., Mantilla, E. (2000). Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian coast of Spain. *Journal of Applied Meteorology*, **39**, 4, 475-486.
- Alper-Siman, D., Peleg, M, Matveev, V., Mahrer, Y, Seter, I, y Luria, M. (1997). Recirculation of polluted air masses over the east Mediterranean Coast. *Atmospheric Environment*, **31**, 1441-1448.

- Anfossi, D., Sandroni, S. y Viarengo, S. (1991). Tropospheric ozone in the nineteenth century: The Moncalieri series. *Journal of Geophysical Research*, **96**, D9, 17349-17352.
- Arya, S. (1989). *Air pollution meteorology and dispersion*. Oxford University Press.
- Atkinson, B. W. (1989). *Meso-scale atmospheric circulations*. Editorial Academic Press.
- Bailey, R., Clark, H., Ferris, J., Krause, S., Strong, R. (2003). *Chemistry of the environment*. Ed. Academic Press.
- Barry, R. y Chorley, R. (1995). *Atmosphere, Weather and Climate*. Sexta Edición. Ed. Methuen.
- Bojkov, R. (1986). Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, **25**, 343-352.
- Bolívar, J.P. (1995). *Aplicaciones de las espectrometrías  $\alpha$  y  $\gamma$  al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- Borrel, P., Borrel, P.M., Cvitas, T., Kelly, K., y Seiler, W. (1997). *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere. Tropospheric ozone research*. Ed. Springer.
- Bröthl, C. y Crutzen, P.J. (1989). On the disproportionate role of tropospheric O<sub>3</sub> as a filter against solar UV-B radiation. *Geophysical Research Letter*, **16**, 703-706.
- Butkovic, V., Cvitas, T., y Klasinc, L. (1990). Photochemical ozone in the Mediterranean. *The Science of the Total Environment*, **99**, 145-151.
- Cachorro, V., Toledano, C., Vergaz, R., Frutos, A., Sorribas, M., Vilaplana, J., De la Morena, B. (2005). Aerosol characterization at El Arenosillo (Huelva-Spain) with an Aeronet/Photons Cimel sunphotometers. *European Geoscience Union*.
- Cañete, S. (2000). *Concentraciones ambientales de ozono: Modelos de predicción. Correlación con variables meteorológicas y <sup>7</sup>Be*. Tesis Doctoral. Universidad de Malaga.
- Capel Molina, J. (2000). *El clima de la Península Ibérica*. Editorial Ariel Geografía.
- Cisneros, J.M. y Manzano, J. (1997). Evolución histórica del papel del ozono en el medioambiente atmosférico en España. *Revista Física de la Tierra*. Servicio de publicaciones de la Universidad Complutense de Madrid, **9**, 11-27.
- Clapp, L. y Jenkin, M. (2001). Analysis of the relationship between ambient levels of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and NO as a function of NO<sub>x</sub> in the UK. *Atmospheric Environment*, **35**, 6391-6405.
- CMA, 1998. Inventario de emisiones a la atmósfera en la Comunidad Autónoma Andaluza. (1998). Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.
- CMA, 2003. Inventario de emisiones a la atmósfera en Andalucía. (2003). Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

- Colbeck, I y Mackenzie, A. (1994). *Air pollution by photochemical oxidants*. Editorial Elsevier Science B.V.
- Crutzen, P., Lawrence, M., y Pöschl, V. (1999). On the background photochemistry of tropospheric ozone. *Tellus*, **51** A-B, 123-146.
- CSIC. (2002). Tercer informe. Diagnóstico de la situación ambiental y sanitaria del entorno de la ría de Huelva.
- Cuevas, C. (2004). *Reactividad troposférica de compuestos orgánicos volátiles oxigenados con átomos de cloro, estudiada por fotólisis láser pulsada y fluorescencia resonante*. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla la Mancha.
- Cuevas, E. (1995). *Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el Observatorio de Izaña (Tenerife) y su relación con la dinámica atmosférica*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Dasibi. (1990). Series 1008. UV. *Photometer ozone analyzer. Operating and maintenance manual*. Dasibi Environmental Corporation.
- Derwent, R., Stevenson, D., Collins, W. y Johnson, C. (2004). Intercontinental transport and origins of the ozone observed at surface sites in Europe. *Atmospheric Environment*, **38**, 1891-1901.
- Directiva 2002/3/CE. (2002). Relativa al ozono en el aire ambiente.
- Directiva 92/72/CE. (1992) Relativa al ozono en el aire ambiente.
- Donev, E., Zeller, K., Avramov, A. (2002). Preliminary background ozone concentrations in the mountain and coastal areas of Bulgaria. *Environmental Pollution*, **117**, 281-286.
- Eliasson, I., Thorsson, S., y Andersson-Sköld, Y. (2003). Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Environment*, **37**, 2615-2627.
- Finlayson-Pitts, B. (1993). Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer. *Research on Chemical Intermediates*, **19**, 235-249.
- Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts, J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower atmosphere*. San Diego (USA). Academic Press.
- Fishman, J., Ramanathan, V., Crutzen, P. y Liu, C. (1979). Tropospheric ozone and climate. *Nature*, **282**, 818-820.
- Font, I. (2000). *Climatología de España y Portugal*. Ediciones Universidad de Salamanca.
- Fowler, D., Cape, N., Coyle, M., Flechard, C., Kuylenstierna, J., Hicks, K., Derwent, D., Johnson, C. y Stevenson, D. (1999). The global exposure of forest to air pollutants. *Water, Air and Soil Pollution*, **116**, 5-32.

- Gangoioti G., Albizuri, A., Navazo M., Alonso L., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. (2004). Origen y transporte de ozono y precursores hacia el Cantábrico, forzado por el anticiclón Atlántico-Europeo. *IX Congreso de Ingeniería Ambiental. Proma 04*, Bilbao, 383-395.
- Gangoiti, G., Alonso, M., Navazo, M., Mauri, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J., Millan, M. (2002). Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric Environment*, **36**, 1349-1361.
- Gangoiti, G., Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E. (2001). Long-range transport and recirculation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean area. *Atmospheric Environment*, **35**, 6267-6276.
- Garland, J., y Penkett, S. (1976). Absorption of peroxy acetyl nitrate and ozone by natural surfaces. *Atmospheric Environment*, **10**, 1127-1131.
- Gimeno, L. Hernández, E., Rúa, A., García, R. y Martín I. (1999a). Diurnal and seasonal variation of the surface ozone in Spain. *Physical Chemistry Earth*, **24**, 5, 519-522.
- Gimeno, L. Hernández, E., Rúa, A., García, R. y Martín I. (1999b) On the origin of the elevated ozone concentration in Spain. *Physical Chemistry Earth*, **24**, 5, 527-530.
- Gimeno, L. Hernández, E., Rúa, A., García, R. y Martín I. (1999c). Geographical sources of surface ozone concentration in Spain. *Physical Chemistry Earth*, **24**, 5, 523-526.
- Gimeno, L. Hernández, E., Rúa, A., García, R. y Martín I. (1999d). Surface ozone in Spain. *Chemosphere*, **38**, 13, 3061-3074.
- Glavas, S. (1999). Surface ozone and NO<sub>x</sub> concentrations at a high altitude Mediterranean site, Greece. *Atmospheric Environment*, **33**, 3813-3820.
- Güsten H., Günther H., Cvitas, T., Klasinc L., Branko R., Lalas, D., Petrakis, M. (1988). Photochemical formation and transport of ozone in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, **22**, N° 9, 1855-1861.
- Haagen-Smit, J.(1952). Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Industrial Engineering Chemistry*, **44**, 1342-1346.
- Hammer, D., Haseibland, V., Portnoy, B., Wehrle, P. (1974). Daily symptom reporting and photochemical oxidants. *Arch. Environment Health*, **28**, 255-260.
- Hiroshi, Y. (1981). Statistical analyses of the sea breeze pattern in relation to general weather conditions. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, **59**, 1, 98-107.
- IEA. (2004). Instituto Estadístico de Andalucía. Datos básicos de Huelva.
- INM. (2004). Calendario Meteorológico de 2004. Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología. Ministerio de Medio Ambiente.

- IPCC. (2001). Tercer informe de evaluación. Cambio climático 2001. Base científica. [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
- Iribarne, J. y Godson, W. (1996). *Termodinámica de la atmósfera*. Serie Monografías. Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología.
- Isaksen, Izer, Kourtidis, Meleti, Dalsoren, Zanis, Balis y Sundet. (2004). Surface level ozone changes induced by stratospheric ozone changes. *Proceedings Quadrennial Ozone Symposium*, 2, 976-977.
- Janach, W.E. 1989. Surface ozone: Trend details, seasonal variations, and interpretation. *Journal Geophysical Research*, **94**, D15, 18289-18295.
- Jenkin, E., y Clemitshaw, K. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, **34**, 2499-2527.
- Jhonson, A., O'Brien, J. (1973). A study of an Oregon sea breeze event. *Journal of Applied Meteorology*, **12**, 1267-1283.
- Jonnalagadda, S., Bwila, J., Kosmus, W. (2001). Surface ozone concentrations in Eastern Highlands of Zimbabwe. *Atmospheric Environment*, **35**, 4341-4346.
- Kelly, N., Wolff, G. y Ferman, M. (1984). Sources and sinks of ozone in rural areas. *Atmospheric Environment*, **18**, N° 7, 1251-1266.
- Kirchhoff, V. (1988). Surface ozone measurements in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, **93**, D2, 1469-1476.
- Labajo, A., Cuevas, E. y De la Morena, B. (2004). *The first Iberian UV-Visible instruments intercomparison. Final Report*. Secretaría General del Ministerio de Medio Ambiente. Instituto Nacional de Meteorología.
- Lal, S. (2001). Elevated mixing ratios of surface ozone over the Arabian sea. *Geophysical Research Letters*, **28**, 8, 1487-1490.
- Lalas, D., Asimakopoulos, D., y Deli G.D. (1983). Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, **17**, 1621-1632.
- Lalas, D., Tombrou-Tsella, M., Petrakis, M., Asimakopoulos, D. y Helmis, C. (1987). An experimental study of the horizontal and vertical distribution of ozone over Athens. *Atmospheric Environment*, **21**, N° 12, 2681-2693.
- Levy, H., Mahlman, J., y Moxim, W. (1985). Tropospheric ozone: The role of transport. *Journal Geophysical Research*, **90**, D2, 3757-3772.
- Linvill, D., Hooker, W., y Olson, B. (1980). Ozone in Michigan's Environment 1876-880. *Monthly Weather Review*, **108**, 1883-1891

- Lippmann, M. (1989). Health effects of ozone. A critical Review. *Air & Waste Managements Association*, **39**, N5, 672-695.
- Liu, C., Huang, C., Shieh, S., y Wu, C. (1994). Important meteorological parameters for ozone episodes experienced in the Tapei Basin. *Atmospheric Environment*, **28**, 159-173.
- Liu, H., Chan, J. (2002). An investigation of air-pollutants patterns under sea-land breezes during a severe air-pollution episode in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **36**, 591-601.
- Liu, S.C., McFarland, M., Mahlman, y Levy, H. (1980). On the origin of tropospheric ozone. *Journal Geophysical Research*, **85**, C12, 7546-7552.
- Logan, J. (1989). Ozone in rural areas of the United States. *Journal Geophysical Research*, **94**, N° D6, 8511-8532.
- Logan, J., Prather, M., Wofsy, S., y McElroy, M. (1981). Tropospheric chemistry: a global perspective. *Journal Geophysical Research*, **86**, C8, 7210-7254.
- Logan, J.A. (1985). Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal Geophysical Research*, **90**, D6, 10463-10482. 1985.
- Lozano, A. (2004). *Optimización del diseño de redes de vigilancia y control de la calidad del aire y su aplicación en Andalucía*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- Lyons, W. (1972). The climatology and prediction of the Chicago lake breeze. *Journal of Applied Meteorology*, **11**, 1259-1270.
- Martín, F. y Palomino, I. (1995). Análisis de las brisas en la costa Atlántico-Andaluza y su penetración en el valle del Guadalquivir. *XXV Bienal de la Real Sociedad Española de Física*, 71-72.
- Martín, F., Aceña, B. y Palomino, I. (1993). Caracterización de los flujos mesoescalares en Andalucía Occidental. *XXIV Bienal de la Real Sociedad Española de Física*.
- Martín, M., Plaza, J., Andrés, M., Bezares, J. y Millán, M. (1991). Comparative study of seasonal air pollutant behaviour in a Mediterranean coastal site: Castellon (Spain). *Atmospheric Environment*, **25A**, 8, 1523-1535.
- Middleton, J.T., Kendrick, J.B., y Schwadn, H. (1950). Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. USDA. *Plant. Dis. Rep.*, **34**, 245-252.
- Millán, M. (1999). Ozone phenomenology and meteorology. Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s.
- Millán, M., Artiñano, B., Alonso, L., Navazo, M., y Castro, M. (1991). The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western Mediterranean area. *Atmospheric Environment*, **25A**, 949-963.

- Millán, M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M., Alonso, A., Gangoiti, G., Navazo, M. (2000). Ozone cycles in the western Mediterranean Basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology*, **39**, N° 4, 487-508.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E. y Artiñano, B. (1996). Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: Experimental Results from EC Research Projects. *Atmospheric Environment*, **30**, 12, pp. 1909-1924.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from european Research projects. *Journal Geophysical Research*, **102**, D7, 8881-8823.
- Millán, M., Sanz, M.J., Salvador, R. y Mantilla E. (2002). Atmospheric dynamics an ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, **118**, 167-186.
- Miller, A. (1977). *Meteorología*. Editorial Labor.
- Minoura, H. (1999). Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, **51**, 153-169.
- MMA. (2001). *Guía resumida del clima en España 1971-2000*. Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología.
- Monks, P. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment*, **34**, 3545-3561.
- Monod, A. y Carlier, P. (1999). Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compound. *Atmospheric Environment*, **33**, 4431-4446.
- Naja, M., Lal, S. y Chand, D. (2003). Diurnal and seasonal variabilities in surface ozone at a high altitude site Mt Abu (24.6°N, 72.7°E, 1680 m asl) in India. *Atmospheric Environment*, **37**, 4205-4215
- Narayan, V. (1967). An observational study of the sea breeze at an equatorial coastal situation. *Indian Journal Meteorology Geophysical*, **18**, 497-504
- Negretti y Zambra. (1864). *Meteorological Instruments.: Their scientific principles, method of construction, and practical utility*. Published by Negretti & Zambra, 184-185.
- Olmants, S.J. y Levy II, H. (1994). Surface ozone measurements from a global network. *Atmospheric Environments*, **28**, 9-24.
- Palacios, M., Kirchnner, F., Martilli, A., Clappier, A., Martín, F., Rodríguez. (2002). Summer ozone episodes in the Greater Madrid area. Analyzing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric Environment*, **36**, 5323-5333.
- Pavelin, E., Johnson, C., Rughooputh, S., Toumi, R. (1999). Evaluation of pre-industrial surface ozone measurements made using Schöbein's method. *Atmospheric Environment*, **33**, 919-929.

- Peña, R., García, S., Herrero, C., y Lucas, T. (1999). Spatial and temporal ozone pattern concentrations in a NW region of Spain. *Chemosphere*, **35**, 288-303.
- Plaza, J., Pujadas, M. y Artiñano, B. (2000). *Formación y transporte de la contaminación por ozono en la cuenca aérea de Madrid*. Editorial Ciemat.
- Pochanart, P., Kreasuwun, J., Sukasem, P., Geeratithadaniyom, W., Tabucanon, M.S., Hirokawa, J., Kajii, Y. y Akimoto, H. (2001). Tropical tropospheric ozone observed in Thailand. *Atmospheric Environment*, **35**, 2657-2668
- Prezerakos, N. (1986). Characteristics of the sea breeze in Attica, Greece. *Boundary-Layer meteorology*, **36**, 245-266.
- Querol, X., Alastuey, A., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., y Ruiz, C. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in a industrialised urban site in Southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, **36**, 3113-3125.
- Ramos, P. (2003). *Análisis de las precipitaciones en Andalucía Occidental a escala comarcal*. Serie Monografías. Dirección general del Instituto Nacional de Meteorología.
- Real Decreto 1494/1995. (1995). Relativo a la contaminación por ozono (BOE de 26 de septiembre de 1995).
- Real Decreto 1796/2003 de 26 de diciembre. (2004). Relativo al ozono en el aire ambiente (BOE de 13 de enero de 2004).
- Redaño, A., Cruz, J., y Lorente J. (1991). Main features of sea breeze in Barcelona. *Meteorology Atmospheric Physics*, **46**, 175 – 179.
- Ribas, A. y Peñuelas. J. (2003). Biomonitoring of tropospheric ozone phytotoxicity in rural Catalonia. *Atmospheric Environment*, **37**, 63-71.
- Rodríguez S., Querol, X., Alastuey A., Kallos, G., y Kakaliagou, O. (2001). Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in southern and eastern Spain. *Atmospheric Environment*, **35**, 2433-2447.
- Rodríguez, S. Torres, C., Guerra, J., Cuevas, E. (2004). Transport pathways of ozone to marine and free-troposphere sites in Tenerife, Canary Islands. *Atmospheric Environment*, **38**, 4733-4747.
- Rodríguez, S. y Guerra, J. (2001). Monitoring of ozone in a marine environment in Tenerife (Canary Islands). *Atmospheric Environment*, **135**, 1829-1841.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E. (2002). Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, **36**, 3101-3112.
- Salmond, J. y McKendrey, I. (2002). Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, B.C. *Atmospheric Environment*, **36**, 5771-5782.

- Salvador, R. (1999). *Análisis y modelización de los procesos atmosféricos durante condiciones de brisa en la costa Mediterránea occidental: Zona de Castellón*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Salvador, R., Stein, A., Dieguez, J., Millán, M. (2004). Modelización numérica de un episodio de ozono en la cuenca occidental del Mediterráneo. *IX Congreso de Ingeniería Ambiental, Proma 04*, 373-382.
- Samson, P. (1978). Nocturnal ozone maxima. *Atmospheric Environment*, **12**, 951-955.
- San José, R., Sthohl, A., Karatazas, K., Bohler, T., James, P., Perez, J. (2005). A modelling study of an extraordinary night time ozone episode over Madrid domain. *Environmental Modelling & Software*, **20**, 587-593.
- Sánchez de la Campa, A. (2004). *Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, Sudoeste de España*. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Sánchez, J. (1993). *Situaciones atmosféricas en España*. INM. Serie Monografías.
- Sancho, J.M y Cuevas, E. (1998). Auditorías del sistema de ozono superficial en las estaciones de SCO3P de Pilar, la Quiaca y Asunción y la estación VAM de Ushuaia. Nota Técnica N° 1. Grupo de Ozono y Ultravioleta. Instituto Nacional de Meteorología.
- Sancho, J.M. (2001). Programa de medidas de ozono superficial en El Observatorio Atmosférico de Izaña. Nota Técnica N° 2. Grupo de ozono y Ultravioleta. Instituto Nacional de Meteorología.
- Sandroni, S., Anfossi, D. y Viarengo, S. (1992). Surface ozone levels at the end of the nineteenth century in South America. *Journal of Geophysical Research*, **97**, D2, 2535-2539.
- Sanz, M., Sánchez, G., Calatayud, V., Minaya, M., Cerveró, J. (2001). La contaminación atmosférica en los bosques: Guía para la identificación de daños visibles causados por ozono. Organismo Autónomo de Parques Nacionales. Ministerio de Medio Ambiente.
- Schadkowski, C. (1999). *Etude de la pollution photochimique à l'échelle régionale par modélisation eulérienne 3D et mesures spectroradiométriques*. Tesis Doctoral. L'Université des Sciences et Technologies de Lille (Francia).
- Schlink, V., Herbarth, O., Richter, M., Rehwagen, M., Puliafito, J., Puliafito, E., Puliafito, C., Guerreiro, P., Quero, J., Behler, J. (1999). Ozone monitoring in Mendoza, Argentina: Initial Results. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **49**, 82-87.
- Seinfeld, J.H. (1989). Urban air pollution: State of the Science. *Science*, **243**, 745-752.
- Seinfeld, J.H. y Pandis S.N. (1997). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Serrano, E. (1989). *Desarrollo de un método para la estimación de concentraciones diarias de ozono en la baja atmósfera, basado en el agrietamiento del corcho*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

- Serrano, E., Castro, M. y Zurita, E. (1985). Factores que más influyen en el nivel máximo diario de ozono junto al suelo en Madrid: un método de selección. *Revista de Geofísica*, **41**, 129-134.
- Simpson, J. (1994). *Sea breeze and local winds*. Cambridge University Press.
- Staehelin J., Harris N., Appenzeller, C., y Eberhard, J. (2001). Ozone trends: A review. *Reviews of Geophysics*, **39**, 2, 231-290.
- Steinberger, E. y Ganor, E. (1980). High ozone concentrations at night in Jerusalem and Tel-Aviv. *Atmospheric Environment*, **14**, 221-225.
- Stewart, R., Hameed, S., y Pinto, J. (1977). Photochemistry of tropospheric ozone. *Journal Geophysical Research*, **82**, N° 21, 3134-3140.
- Steyn, D.G. y Faulkner, D.A. (1986). The climatology of sea-breezes in the lower Fraser valley, B.C. *Climatological Bulletin*, **20(3)**, 21-39.
- Tiao G., Box, E., Hamming, W. (1975). Analysis of Los Angeles Photochemical Smog Data: A statistical overview. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **25**, N° 3, 260-268.
- Trainer, M., Parrish, D., Goldan, P., Roberts, J., Fehsenfeld, F. (2000). Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, **34**, 2045-2061.
- Velázquez, G. F. (1997). *Modelización y análisis de las concentraciones de ozono troposférico*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Vergaz, R. (2001). *Propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Caracterización del área del Golfo de Cádiz*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
- Vilaplana, J.M. (2004). *Medida y análisis del O<sub>3</sub> y de la radiación solar UV en "El Arenosillo – INTA", (Huelva)*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
- Volz, A. y Kley, D. (1988). Evolution of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, **332**, 240-242.
- Wakamatsu, S., Uno I., Ohara, T. y Schere, K. (1999). A study of the relationship between photochemical ozone and its precursor emissions of nitrogen oxides and hydrocarbons in Tokyo and surrounding areas. *Atmospheric Environment*, **33**, 3097-3108.
- Winkler, P. (1988). Surface ozone over Atlantic Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **7**, 73-91.
- WMO (1994). Quality assurance project plan for continuous ground based ozone measurements. Prepared by GAW QA /SAC. Geneva (WMO GAW N° 97).
- Zunckel, M., Venjonoka, K., Pienaar, J., Brunke, E., Pretorius, O., Koosiale, A., Raghunandan y Tienhoven, A. (2004). Surface ozone over southern Africa: synthesis of monitoring results during the Cross border Air Pollution Impact Assessment project. *Atmospheric Environment*, **38**, 6139-6147.

- Zurita, E. (1979). *El ozono cerca del suelo en la atmósfera de Madrid: Variaciones temporales y formación fotoquímica*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

*Anexo I*

---

## **Propiedades del ozono y unidades de medida**

## PROPIEDADES DEL OZONO

### *Propiedades físico-químicas*

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno, concretamente es una molécula de oxígeno formada por tres átomos que están situados en los vértices de un triángulo isósceles de  $127^\circ$  de ángulo mayor y de  $0.116 \text{ nm}$  de longitud para los lados que son iguales, el átomo de oxígeno central está implicado en un doble enlace covalente y en un enlace covalente dativo.

La masa molecular del ozono  $\text{O}_3^{16}$  es de  $7.97 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ , pudiendo contener algunas moléculas, átomos pesados de oxígeno  $\text{O}^{18}$ . Si se considera que los átomos de oxígeno están ordenados en un triángulo isósceles, los momentos de inercia de  $\text{O}_3^{16}$  son, respectivamente:

$$\begin{aligned} I_A &= 7.87 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \\ I_B &= 62.84 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \\ I_C &= 70.89 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \end{aligned}$$

El ozono gaseoso a una atmósfera de presión y a  $273 \text{ K}$  tiene una densidad  $2.1425 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y un calor específico de  $0.190 \text{ cal } ^\circ\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$  (a  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Es un gas de color azul a concentraciones elevadas y de olor fuerte y penetrante, con el umbral olfativo a  $400 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Es poco soluble en agua ( $1.09 \text{ g/L}$  a  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), aunque su solubilidad es mayor que la del oxígeno.

El ozono logra licuarse a  $161.3 \text{ K}$ , convirtiéndose en un líquido de color azul oscuro, siendo su calor latente de vaporización de  $75.6 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ . Se solidifica en forma de cristales de color violeta o a una temperatura de  $80.7 \text{ K}$ , por lo que puede ser superenfriado fácilmente, permaneciendo en fase líquida a la temperatura del nitrógeno líquido ( $77.4 \text{ K}$ ). La temperatura crítica del ozono es de  $261 \text{ K}$ , la presión crítica de  $55.3 \text{ bar}$  y la densidad crítica de  $0.432 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ .

Su carácter fuertemente oxidante, el mayor después del flúor, es debido a su alta capacidad de cesión electrónica donde uno sólo de los tres átomos de oxígeno interviene de un modo activo, mientras que los otros dos se desprenden en estado molecular. Oxida en frío a casi todos los metales, especialmente al hierro, mercurio, plata, y manganeso; desplaza al cloro, bromo y yodo de sus combinaciones con el hidrógeno y con los metales; oxida a los ácidos constituidos por azufre, fósforo, arsénico; además, destruye a los materiales orgánicos como el caucho o el corcho.

### *Propiedades ópticas*

Las propiedades que tiene el ozono en relación a su espectro de absorción y emisión de radiación, juega un papel fundamental en numerosos procesos atmosféricos. Estas propiedades son utilizadas para medir la cantidad de ozono superficial, total, así como su distribución espacial.

La absorción de energía de una molécula gaseosa como es el ozono, puede llegar a producir transiciones electrónicas de unos niveles de energía a otros, modificándose sus energías vibracionales y rotacionales. Las variaciones más grandes de energía, del orden de  $4 \text{ eV}$  o incluso superiores, ocurren durante las transiciones electrónicas que están asociadas a la absorción o emisión de energía ultravioleta. Las variaciones de energía vibracional del orden de  $0.1 \text{ eV}$  o más pequeñas, producen un gran número de líneas de absorción, y constituyen la estructura fina de las bandas de absorción de este gas.

La disociación de una molécula de ozono requiere como mínimo 1.09 eV, y se puede producir por la absorción de energía ultravioleta, visible o del infrarrojo cercano. Si un rayo de luz de longitud de onda  $\lambda$  y con una intensidad inicial  $I_0$  incide sobre una capa absorbente de espesor  $X$ , la atenuación del rayo al atravesar dicha capa viene dada por la ley de Beer, según la siguiente expresión:

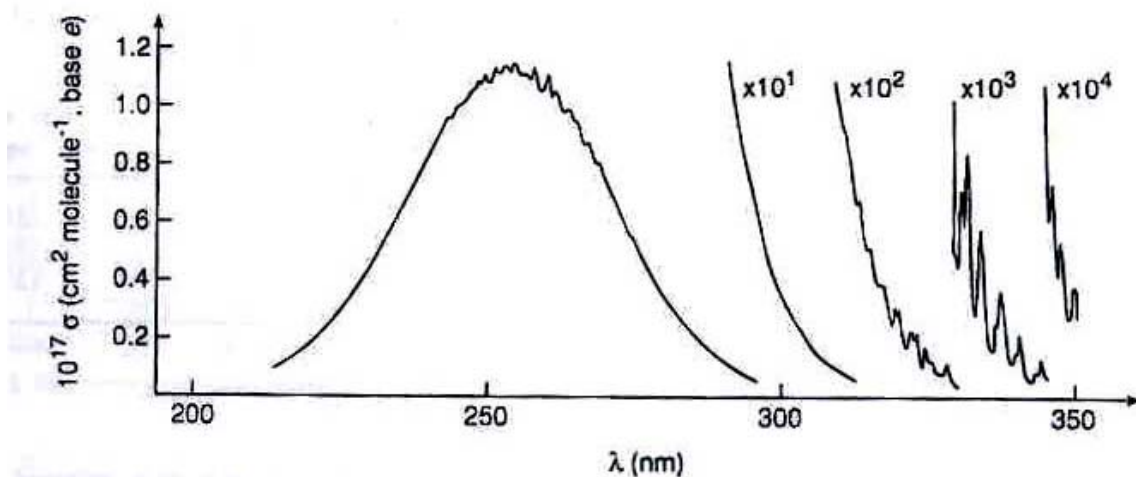
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha X} \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, función de la longitud de onda, este coeficiente de absorción (medido generalmente en  $\text{cm}^{-1}$ ), se relaciona con la sección eficaz de absorción de una molécula individual por la expresión:

$$\alpha = 0.434 N \sigma \quad (2)$$

donde  $N$  es el número de moléculas de la sustancia por  $\text{cm}^3$  y  $\sigma$  la sección eficaz.

La banda de absorción del ozono más importante es la denominada banda de Hartley, en la cual la sección eficaz de absorción de la molécula alcanza un máximo de  $1.08 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  y el coeficiente de absorción por volumen es de  $135 \text{ cm}^{-1}$ , a una longitud de onda de 253.7 nm (figura 1).



**Figura 1.** Absorción del ozono en las bandas de Hartley y de Huggins.

En términos medios, el ozono total contenido en la atmósfera, constituiría a temperatura y presión estándar, una capa de 3 mm de espesor, que atenúa la radiación ultravioleta en un factor de  $10^{40}$ , por lo que se puede decir que esta capa absorbe prácticamente toda la radiación ultravioleta emitida por el Sol en el rango de 220 a 290 nm, como se expone en la figura 1.

En longitudes de onda entre 330 y 350 nm, se tiene la denominada banda de Huggins, en la que se encuentra de forma alternativa y en intervalos muy pequeños de longitudes de onda, coeficientes de absorción máximos y mínimos, como se expone en la figura 1, donde se puede apreciar esos pequeños picos que corresponden a máximos de absorción. Por ejemplo, se difiere en un factor de 2 entre la absorción a 322.6 nm y 323.9 nm, y en un factor de 3.5 entre la de 337.2 nm y 339.1 nm.

Entre 400 nm y 750 nm se encuentra la banda de Chappuis, en la que cabe destacar la relativamente intensa absorción del ozono sobre los 600 nm (figura 2).

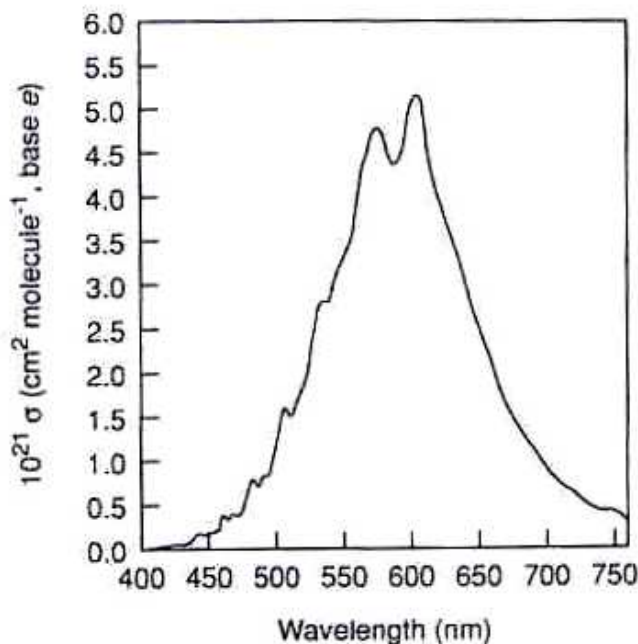


Figura 2. Absorción del ozono en las banda Chappuis.

Para terminar con sus propiedades ópticas se indicará que el índice de refracción del ozono gaseoso a 273 K es de  $n=1.0533$ ,  $1.020$  y  $1.0502$  para las longitudes de onda de 480 nm, 546 nm y 671 nm respectivamente. El ozono es un gas incoloro aunque se puede observar un tono azulado cuando las cantidades de este gas representan entre un 15% y un 20% de la masa total de aire. Este hecho está asociado con una débil absorción en la parte naranja del espectro en la banda de Chappuis, con un máximo en 601 nm.

#### UNIDADES DE MEDIDA

Para expresar la concentración de ozono en superficie se suelen utilizar básicamente dos unidades, las ppb o los  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pero se van a presentar algunas otras que se creen interesantes, ya que aparecen, por ejemplo, en sondeos de ozono o cuando se estudia el contenido total de ozono, así mismo se mostrará la relación existente entre las dos unidades más utilizadas.

**Razón de mezcla de ozono. Partes por millón ( $10^6$ ), ppm; partes por billón ( $10^9$ ), ppb; y partes por trillón ( $10^{12}$ ), ppt.**

Estas unidades se suelen referir a masa o volumen, indicándose con una “m” o una “v” respectivamente. Este tipo de unidades son las que se emplean generalmente en compuestos atmosféricos en fase gaseosa, como es el caso del ozono. Son muy utilizadas en las medidas de ozono superficial y en la de los perfiles verticales de ozono en la troposfera, ya que con ellas no es necesario tener en cuenta la presión atmosférica que se registra a diferentes alturas de la atmósfera, y pueden ser comparadas directamente.

**Densidad molecular. Número de moléculas por  $\text{cm}^3$  (molec/ $\text{cm}^3$ ).**

Se utiliza normalmente cuando se tratan concentraciones muy bajas, como por ejemplo sucede con radicales del tipo de OH, para los que las concentraciones son menores a 1 ppt. En el caso del ozono se suelen utilizar en medidas de laboratorio o en los perfiles verticales.

**Presión parcial de ozono. Nanobar (nb) y milipascal (mPa).**

Estas unidades son utilizadas generalmente para expresar las concentraciones de ozono en los perfiles verticales realizados mediante sondeos de ozono. Para los perfiles que se realizan en la troposfera generalmente se suelen pasar a ppb, aunque la adquisición inicial sea en nb o mPa (recuérdese que 1 mPa = 10 nb).

**Densidad parcial de ozono. Microgramos por gramo ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y microgramos por metro cúbico ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).**

Estas unidades se utilizan cuando las concentraciones son elevadas o cuando se trata de contaminantes en fase sólida. Junto con las ppb o ppm estas unidades son las más ampliamente usadas en los estudios que se realizan sobre ozono superficial. En esta memoria de Tesis se ha utilizado los  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para expresar todos los valores de las concentraciones de ozono.

Los microgramos por metro cúbico proporcionan la masa del contaminante en millonésimas de gramo contenidas en un metro cúbico de aire. Puesto que el volumen del gas depende de la temperatura y de la presión, deben especificarse estas dos variables cuando se emplean tales unidades de concentración. Las condiciones normalizadas para realizar las medidas son 20 °C, 24.45 L/mol y 1 atm de presión. Utilizando la ecuación de los gases ideales se puede obtener la expresión a través de la cual se obtiene la densidad.

$$PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M} RT \quad (3)$$

$$\frac{PM}{RT} = \frac{m}{V} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) \quad (4)$$

donde P= 1 atm, M es el peso molecular del ozono, 48 g/mol y RT=24.45 L/mol.

En condiciones normalizadas, las ppm en volumen se pueden convertir a  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  según la siguiente expresión:

$$1(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = \frac{10^3(\text{ppm})M}{24.45} = 10^3(\text{ppm}) \cdot 1.9631 \quad (5)$$

es decir,

$$O_3(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = 1.9631 \cdot O_3(\text{ppb}) \quad (6)$$

de tal forma que a una concentración de 30 ppb le corresponden aproximadamente unos 60  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

*Anexo II*

---

## **Cálculo de la humedad específica y estimación de la estabilidad atmosférica**

En la primera parte de este anexo se presenta la forma de calcular la humedad específica a partir de la temperatura, la presión y la humedad relativa. A continuación se define un parámetro que se ha utilizado para estimar la estabilidad atmosférica, y seguidamente se muestran los valores obtenidos de este parámetro, utilizando los datos de diferentes sondeos.

### CÁLCULO DE LA HUMEDAD ESPECÍFICA

Las masas de aire se caracterizan por tener unas propiedades físico-químicas determinadas, y algunas de estas se mantienen constantes en su recorrido desde unas regiones a otras. Una de estas propiedades es la humedad, la cual proporciona información de la llegada de una masa de aire o de la entrada del frente de brisa marina.

En este anexo se expone la metodología utilizada para obtener la cantidad de vapor de agua presente en el aire, como medida absoluta de esta variable, a partir de los valores de temperatura y de humedad relativa. Para ello, se ha requerido calcular otras variables intermedias, como la presión de vapor del agua o la presión de vapor saturante, las cuales se muestran a continuación.

#### *Presión de vapor saturante (hPa)*

Es la presión de vapor parcial que ejerce el vapor de agua en condiciones de saturación y se puede obtener conocida la temperatura a partir de la expresión de Magnus.

$$e_s = 6.1 \cdot 10^{\frac{7.4475T}{234.07+T}} \quad (1)$$

donde T es la temperatura expresada en °C.

#### *Humedad específica (g/kg)*

Se representa por la letra “q” y establece una proporción entre la masa de vapor de agua y la masa de aire húmedo, entendiéndose por éste a la mezcla de aire seco y vapor de agua. De la propia definición de humedad específica, ésta se puede expresar como:

$$q = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{airehúmedo}}} \quad (2)$$

siendo “ $m_{\text{vapor}}$ ” la masa de vapor de agua y “ $m_{\text{aire húmedo}}$ ” la masa de aire seco más vapor de agua (Iribarne y Godson, 1996).

Teniendo en cuenta que el cociente  $m_{\text{vapor}}/m_{\text{seco}}$  es la llamada proporción de mezcla (r), la humedad específica q puede expresarse como:

$$q = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{seco}} + m_{\text{vapor}}} = \frac{r}{1+r} \quad (3)$$

Por otra parte, al aplicar la ecuación de los gases ideales al vapor de agua y al aire seco, considerando una temperatura T, un volumen total V y una presión atmosférica p, se obtiene:

$$eV = \frac{m_{\text{vapor}}}{M_{\text{vapor}}} RT \quad (4)$$

$$(p - e)V = \frac{m_{\text{seco}}}{M_{\text{seco}}} RT \quad (5)$$

donde “e” es la presión de vapor (es decir la presión parcial que ejerce el vapor de agua en la masa de aire húmedo), M representa la masa molecular del gas (vapor de agua o aire seco) y R es la constante de los gases ideales.

Haciendo el cociente entre las expresiones (4) y (5), se obtiene:

$$r = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{seco}}} = \frac{M_{\text{seco}}}{M_{\text{vapor}}} \frac{e}{p - e} = 0.622 \frac{e}{p - e} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta la relación (3) entre q y r, se tiene finalmente:

$$q = \frac{0.622e}{p - 0.378e} \quad (7)$$

### **Humedad relativa (%)**

Es una variable que indica qué cantidad de vapor de agua se tiene en el aire en relación al máximo que podría haber a esa temperatura, informando también de lo que falta para llegar a la saturación. Se obtiene como la relación entre la presión de vapor y la presión de vapor saturante.

$$h = 100 \frac{e}{e_s} \quad (8)$$

donde  $e$  es la presión de vapor en hPa y  $e_s$  es la presión de vapor saturante en hPa.

### **Cálculo de la humedad específica a partir de la temperatura, la humedad relativa y la presión.**

Conocida la temperatura, se puede conocer el valor de la presión de vapor saturante por la expresión 1, y utilizando esta variable en la expresión 8, como también se conoce la humedad relativa, se puede obtener la presión de vapor.

Con los datos de la presión de vapor y de la presión atmosférica, se puede utilizar la expresión 7 para calcular la humedad específica, pero para ello es necesario tener los valores de la presión atmosférica.

Se ha creído conveniente utilizar los valores medios de la serie climatológica obtenida con los datos medidos en el Observatorio de Huelva del INM, durante los años 1971-2000, de esta forma si se realizan cálculos de “q” para el mes de agosto se utiliza la presión media para este mes y de esta misma manera con cualquiera de los meses. Los valores medios de presión de esta serie climatológica se muestran en la tabla 1.

Mes	Presión (hPa)
Enero	1019.4
Febrero	1018.5
Marzo	1016.4
Abril	1013.4
Mayo	1013.6
Junio	1014.3
Julio	1013.6
Agosto	1013.5
Septiembre	1014.5
Octubre	1014.1
Noviembre	1017.1
Diciembre	1018.9

**Tabla 1.** Valores medios de presión atmosférica medidos en el Observatorio de Huelva (INM). Serie 1971-2000.

### DEFINICIÓN Y ANÁLISIS DE UN PARÁMETRO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA.

Para conocer las características que presenta la atmósfera en cuanto a su estabilidad vertical, se ha utilizado el parámetro  $\alpha_{est}$ , el cual se define según la siguiente expresión:

$$\alpha_{est} = \frac{T_1 - T_2}{H_2 - H_1} \quad (9)$$

Siendo  $T_1$  y  $T_2$  las temperaturas en dos niveles de presión distintos, los cuales se encuentran a una altura  $H_1$  y  $H_2$  respectivamente.

La variabilidad de este parámetro estará asociada a las variaciones de la estabilidad atmosférica, de tal manera que para unos mismos niveles de presión (dejando  $H_1$  y  $H_2$  constantes), una disminución de  $\alpha_{est}$  indicará una mayor estabilidad atmosférica, puesto que si la diferencia entre  $T_1$  y  $T_2$  es pequeña, la estratificación térmica también lo es y por tanto, hay mayor estabilidad vertical. Por el contrario, un aumento de  $\alpha_{est}$  indicará mayor estratificación y por consiguiente una atmósfera menos estable. Considerándose los niveles de 1000 hPa, 850 hPa y 700 hPa, se han definido y utilizado dos parámetros de estabilidad, que se expresan de la siguiente forma:

$$\alpha_{est1} = \frac{T_{1000} - T_{850}}{\Delta H}$$

$$\alpha_{est2} = \frac{T_{1000} - T_{700}}{\Delta H} \quad (10)$$

Donde  $T_{1000}$  es la temperatura al nivel de 1000 hPa,  $T_{850}$  al nivel de 850 hPa (aproximadamente unos 1500 m), y  $T_{700}$  a nivel de 700 hPa (aproximadamente unos 3000 m). Mientras que  $\Delta H$  es la altura de la capa considerada en metros, en el primer caso sería la distancia entre la capa de 850 hPa y 1000 hPa, y en el segundo caso entre 700 hPa y 1000 hPa.

Para calcular este parámetro es necesario tener los datos de temperatura a estos niveles de presión, así como la altura de los mismos, los cuales únicamente son proporcionados por sondeos meteorológicos. Se han utilizado los sondeos realizados en Gibraltar y Lisboa. Además, se han utilizado los datos que proporciona el modelo de la NOAA, la ventaja de éste respecto a los anteriores, es la posibilidad de tener el sondeo en el lugar de interés, utilizándose El Arenosillo como lugar representativo de toda la zona de Huelva, calculándose el sondeo de la NOAA con las coordenadas geográficas de la Estación de Sondeos Atmosféricos.

A modo de ejemplo, se muestran a continuación los valores que se han obtenido de  $\alpha_{est1}$  y  $\alpha_{est2}$  con los datos de los sondeos de Lisboa, Gibraltar y El Arenosillo (modelo de la NOAA), para tres situaciones correspondientes a brisa de tipo 1, 2 y 3, concretamente las mismas que se han utilizado en el capítulo IV, en las que se analiza el comportamiento de la brisa.

***Brisa de tipo 1, acontecida entre el 6 y el 9 de agosto de 2000***

Los valores de  $T_{1000}$ ,  $T_{850}$ ,  $T_{700}$  y  $H_{1000}$ ,  $H_{850}$ ,  $H_{700}$ , así como los valores que se obtienen de los parámetros de estabilidad  $\alpha_{est}$ , se muestran en la tabla 2.

	Parámetro/Día	6/08/00	7/08/00	8/08/00	9/08/00
Gibraltar	$T_{1000}$	21	20.8	21.8	20.8
	$H_{1000}$	168	160	160	164
	$T_{850}$	12.8	14.2	17.8	21.2
	$H_{850}$	1555	1549	1552	1564
	$T_{700}$	8.6	12	12	12.4
	$H_{700}$	3173	3184	3208	3229
	$\alpha_{est1}$	5.9	4.8	2.9	-0.3
	$\alpha_{est2}$	4.1	2.9	3.2	2.7
Lisboa	$T_{1000}$	26.4	26.2	27.2	30
	$H_{1000}$	164	153	149	148
	$T_{850}$	16	18.4	20	21
	$H_{850}$	1568	1566	1570	1572
	$T_{700}$	5.4	3.4	4.6	10.4
	$H_{700}$	3182	3186	3197	3208
	$\alpha_{est1}$	7.4	5.5	5.1	6.3
	$\alpha_{est2}$	7.0	7.5	7.4	6.4
El Arenosillo (NOAA)	$T_{1000}$	27.6	28	29.8	29.4
	$H_{1000}$	156	144	140	149
	$T_{850}$	15.4	16.3	18.6	20.9
	$H_{850}$	1561	1551	1560	1569
	$T_{700}$	6.6	9.3	10.6	12.2
	$H_{700}$	3179	3181	3201	3223
	$\alpha_{est1}$	8.7	8.3	7.9	6.0
	$\alpha_{est2}$	6.9	6.2	6.3	5.6

**Tabla 2.** Valores de  $T_{1000}$  (°C),  $T_{850}$  (°C),  $T_{700}$  (°C),  $H_{1000}$  (m),  $H_{850}$  (m),  $H_{700}$  (m),  $\alpha_{est1}$  (°C/km) y  $\alpha_{est2}$  (°C/km) de los sondeos de Gibraltar, Lisboa y El Arenosillo (NOAA), durante el periodo de brisa de tipo 1, del 6 al 9 de agosto de 2000.

**Brisa de tipo 2, acontecida entre el 15 y el 18 de agosto de 2001**

Los valores de  $T_{1000}$ ,  $T_{850}$ ,  $T_{700}$  y  $H_{1000}$ ,  $H_{850}$ ,  $H_{700}$ , así como los valores que se obtienen de los parámetros de estabilidad  $\alpha_{est}$ , se muestran en la tabla 3.

	Parámetro/Día	15/08/01	16/08/01	17/08/01	18/08/01
Gibraltar	$T_{1000}$	23	22.8	22.2	23.4
	$H_{1000}$	152	161	153	124
	$T_{850}$	19.6	17.6	16.4	18.4
	$H_{850}$	1559	1564	1544	1527
	$T_{700}$	11	6.4	8.8	8
	$H_{700}$	3201	3188	3165	3161
	$\alpha_{est1}$	2.4	3.7	4.2	3.6
$\alpha_{est2}$	3.9	5.4	4.4	5.1	
Lisboa	$T_{1000}$	21	21.6	20.8	22.6
	$H_{1000}$	161	191	167	142
	$T_{850}$	12.4	10.6	13.2	10.6
	$H_{850}$	1549	1566	1544	1520
	$T_{700}$	4.4	6.4	6.8	6.8
	$H_{700}$	3160	3176	3162	3133
	$\alpha_{est1}$	6.2	8.0	5.5	8.7
$\alpha_{est2}$	5.5	5.1	4.7	5.3	
El Arenosillo (NOAA)	$T_{1000}$	25.2	22.9	19.9	20.6
	$H_{1000}$	155	171	159	141
	$T_{850}$	16.4	16.1	15	16.6
	$H_{850}$	1557	1575	1546	1535
	$T_{700}$	8.8	6.3	5.5	7.9
	$H_{700}$	3185	3195	3162	3165
	$\alpha_{est1}$	6.3	4.8	3.5	2.9
$\alpha_{est2}$	5.4	5.5	4.8	4.2	

**Tabla 3.** Valores de  $T_{1000}$  (°C),  $T_{850}$  (°C),  $T_{700}$  (°C),  $H_{1000}$  (m),  $H_{850}$  (m),  $H_{700}$  (m),  $\alpha_{est1}$  (°C/km) y  $\alpha_{est2}$  (°C/km) de los sondeos de Gibraltar, Lisboa y El Arenosillo (NOAA), durante el período de brisa de tipo 2, del 15 al 18 de agosto de 2001.

**Brisa de tipo 3, acontecida entre el 17 y el 19 de marzo de 2001**

Los valores de  $T_{1000}$ ,  $T_{850}$ ,  $T_{700}$  y  $H_{1000}$ ,  $H_{850}$ ,  $H_{700}$ , así como los valores que se obtienen de los parámetros de estabilidad  $\alpha_{est}$ , se muestran en la tabla 4.

	Parámetro/Día	17/03/01	18/03/01	19/03/01
Gibraltar	$T_{1000}$	14.6		16.8
	$H_{1000}$	129		170
	$T_{850}$	4.2		12
	$H_{850}$	1478		1534
	$T_{700}$	-1.7		0.8
	$H_{700}$	3036		3125
	$\alpha_{est1}$	7.7		3.5
	$\alpha_{est2}$	5.6		5.4
Lisboa	$T_{1000}$	13.4		15.4
	$H_{1000}$	120		162
	$T_{850}$	2.8		8.8
	$H_{850}$	1462		1519
	$T_{700}$	-2.1		-0.3
	$H_{700}$	3013		3102
	$\alpha_{est1}$	7.9		4.9
	$\alpha_{est2}$	5.4		5.3
El Arenosillo (NOAA)	$T_{1000}$	16.3	15.1	16
	$H_{1000}$	140	144	176
	$T_{850}$	3.3	5.3	9.3
	$H_{850}$	1476	1495	1536
	$T_{700}$	-1.5	-1.6	0.9
	$H_{700}$	3032	3061	3123
	$\alpha_{est1}$	9.7	7.3	4.9
	$\alpha_{est2}$	6.2	5.7	5.1

**Tabla 4.** Valores de  $T_{1000}$  (°C),  $T_{850}$  (°C),  $T_{700}$  (°C),  $H_{1000}$  (m),  $H_{850}$  (m),  $H_{700}$  (m),  $\alpha_{est1}$  (°C/km) y  $\alpha_{est2}$  (°C/km) de los sondeos de Gibraltar, Lisboa y El Arenosillo (NOAA), durante el período de brisa de tipo 3, del 17 al 19 de marzo de 2001.

De los resultados obtenidos en estos períodos, así como de los obtenidos en otras situaciones, se obtienen una serie de hechos relevantes:

- La tendencia de aumento o disminución del parámetro de estabilidad en función de las condiciones atmosféricas se reproduce de forma similar con los datos de los tres sondeos, es decir si se tiene brisa de tipo 1, todos los  $\alpha_{est}$  son mayores que si se tiene brisa de tipo 2.
- Si se comparan los  $\alpha_{est}$  según el tipo de brisa, se obtiene que los valores más bajos, mayor estabilidad, se obtienen con brisa de tipo 2 seguido de los de brisa de tipo 3 y por último, los  $\alpha_{est}$  calculados en condiciones de brisa de tipo 1 son los más altos, reflejo de situaciones más inestables.

Puesto que  $\alpha_{est1}$  y  $\alpha_{est2}$ , calculados con los datos del modelo de la NOAA, proporcionan una buena estimación de la estabilidad atmosférica en la zona de Huelva, se han utilizado los datos suministrados por el modelo para calcular estos parámetros y conocer la estabilidad que se tiene en los períodos que se ha considerado de interés su análisis.

*Anexo III*

---

**Episodios de ozono**

**Listado de eventos y descripción de los  
mismos**

La primera parte de este Anexo se dedica a describir la situación meteorológica y los valores de ozono que se han medido en 24 eventos de ozono acontecidos durante el período de medida. Seguidamente se presenta en forma de tabla un listado con todos los eventos donde se muestra la fecha de ocurrencia, la duración del evento, el máximo horario alcanzado ese día, la hora de ocurrencia del máximo diario, y la media octohoraria de las 12 a las 20 horas.

## **DESCRIPCIÓN DE LOS EVENTOS CON ALTA CONCENTRACIÓN DE OZONO**

### **Evento del 6 al 7 de junio de 2000**

Durante los días 6 y 7 se produce un evento en El Arenosillo (el día 6 con un máximo de  $142 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas y el día 7 con un máximo de  $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas) y en Cartaya el día 7 (con un máximo de  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas). Durante los días precedentes se ha formado una baja sobre el centro peninsular lo cual propicia la formación y desarrollo de brisa de tipo 2.

Durante el día 5 el centro de esta baja se desplaza hacia el Mediterráneo occidental, por ello los días 6 y 7 la ausencia de gradiente isobárico es la principal característica del sur de la Península Ibérica. Esta nueva situación sinóptica favorece el desarrollo en la zona de Huelva de brisa de tipo 1 durante el día 6.

Al día siguiente, la brisa se desarrolla de nuevo y los máximos son algo más elevados y se producen antes, sobre las 15 horas. La presencia de una borrasca situada al sur de las Islas Británicas y la entrada de un frente frío los días 8 y 9, hace que el viento sinóptico del noroeste, con velocidades altas sea el que se registre en la zona, inhibiendo la posible formación de brisa y las concentraciones de ozono bajan de forma considerable, las concentraciones máximas no superan los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante los días 9 y 10.

### **Evento del 13 de junio de 2000**

Este es un episodio que se produce de forma local en Cartaya, con una concentración máxima de  $142 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas. El día 11 se registra viento del noroeste ocasionado por un anticiclón sobre el Atlántico y una baja sobre el sudeste de Francia.

Al día siguiente la situación sinóptica pierde intensidad, y en la zona del Golfo de Cádiz hay ausencia de isobaras. Debido a ello comienza a desarrollarse brisa de tipo 3 y las concentraciones de ozono comienzan a subir. El día 13 de nuevo se desarrolla brisa, lo que ocasiona un incremento en las concentraciones de ozono, produciéndose este episodio en Cartaya, en El Arenosillo no se llegan a alcanzar los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , probablemente por estar influenciado por los focos de emisión de la ciudad y los polígonos industriales.

### **Evento del 5 de julio de 2000**

Este episodio se produce de forma local en Cartaya, con una concentración máxima de  $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas. Los cuatro días anteriores, desde el día 1, en la zona se ha desarrollado brisa de tipo 2. La formación de una baja sobre el centro y este de la Península es la característica principal desde principios de mes.

El día 5 el centro de la baja se desplaza hacia la zona del Golfo de Cádiz y se tiene brisa de tipo 3, es decir, se pasa de una brisa nocturna en dirección noroeste a tenerla del nordeste, con la brisa marina soplando desde el sudoeste durante el día 5 un mayor número de horas, provocando un incremento en los niveles de ozono.

Durante el día 4 se tienen concentraciones en El Arenosillo y Cartaya de entre  $95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y el día 5 se miden cerca de  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y algo mayores en Cartaya.

### **Evento del 12 al 16 de julio de 2000**

Un potente anticiclón Atlántico situado al norte de las islas Azores, hace que en la zona de Huelva sople el viento con intensidad desde el noroeste durante los días 10 y 11. Durante los días 12 y 13 este anticiclón pierde intensidad, el gradiente isobárico es menor y se forma brisa de tipo 1 en la zona de Huelva, mejor establecida el día 13.

Este cambio de situación donde se pasa de un flujo advectivo del noroeste a desarrollo de circulaciones locales, produce un incremento en las concentraciones de ozono, teniéndose un máximo el día 11 de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya y  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo. El día 12 se registra un máximo de  $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo a las 16 horas, y de  $144 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya a las 14 horas.

El día 13 el episodio continúa en Cartaya, con máximos de  $144 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 13 horas, pero no en El Arenosillo, en este lugar el máximo diario está por debajo de los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Al día siguiente la baja que se forma en el centro de la península hace que durante este día el viento sople del sudoeste y oeste, por esta razón las concentraciones de ozono ya no son tan elevadas como en los días anteriores. A las cero horas del día 15, el viento comienza a soplar del noreste y durante ese día se desarrolla brisa de tipo 1, este hecho ocasiona que el ozono que se ha ido formando el día anterior y que ha sido transportado tierra adentro, durante la noche del día 14 al 15 sea de nuevo transportado hacia la costa, con el consiguiente aumento de las concentraciones a lo largo de este día (Adame et al., 2003). En El Arenosillo se produce la superación del umbral de información a la población, con una concentración máxima de  $202 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas, y para este mismo día en Cartaya se registra un máximo de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas. Tanto durante en esta jornada como en la siguiente se desarrolla brisa 1.

El día 16 la onda de ozono es más cuadrada, lo cual indica una masa de aire más enriquecida en ozono, y se registra  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo a las 14 horas y  $147 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya a las 12 horas.

El flujo del sudoeste que barre la región al día siguiente inhibe la formación de brisa y provoca que las concentraciones de ozono desciendan de forma brusca alcanzándose una concentración máxima de tan sólo  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El ciclo diario de ozono prácticamente desaparece durante los días 17 y 18, siendo su comportamiento prácticamente constante tanto de día como de noche.

### **Evento del 20 de julio de 2000**

En esta jornada las concentraciones que se miden tanto en Cartaya como en El Arenosillo son episódicas. La situación que origina este evento viene como consecuencia del final del evento que se ha descrito anteriormente (el del 12 al 16 de julio). El mencionado evento finaliza con advección del sudoeste, y a su vez este flujo finaliza el día 20 por la formación de brisa de tipo 3, favorecida por la presencia de una baja en el centro de la Península.

El día 19 se comienza a notar un cierto incremento en las concentraciones de ozono, pero no es hasta el día 20 cuando éste se hace más notable, con un máximo en Cartaya de  $162 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y de  $159 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo a las 19 horas. Estos máximos se producen ya entrada la tarde coincidiendo con un descenso de la velocidad del viento, lo cual posibilita la formación de ozono.

El desplazamiento de la baja hacia el oeste de la Península, provoca que se pase de una situación de brisa 3 el día 20, a una de tipo 2 durante los siguientes seis días (entre el 21 y el 27), lo que tiene como consecuencia un descenso en las concentraciones de ozono.

#### **Evento del 29 de julio al 4 de agosto de 2000**

Los días precedentes a la ocurrencia de este evento se tenía en la zona brisa de tipo 2, favorecida por una baja que se situaba al este de la Península. El día 29 la situación cambia y cobra mayor intensidad el anticiclón que se ubica al noroeste de las costas gallegas, esta configuración isobárica favorece la formación de brisa 1 durante los días 29 al 31.

Este escenario meteorológico tiene como consecuencia un incremento en las concentraciones de ozono, en concreto el día 29 se registran máximos de  $151 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas en El Arenosillo y de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas en Cartaya. Al día siguiente se alcanzan  $142 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya a las 13 horas y  $135 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo. Pero no es hasta el día 31, cuando las concentraciones llegan a sus niveles máximos en este evento, debido a que se llevan tres días consecutivos con brisa de tipo 1, registrándose  $174 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas en El Arenosillo y  $172 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas en Cartaya.

Los ciclos diarios de ozono durante esta jornada son más amplios, puesto que las concentraciones de ozono se mantienen elevadas durante un mayor número de horas al día, reflejo que en la zona se tiene una masa de aire envejecida con ozono de días anteriores.

La entrada de un frente frío por el noroeste hace que durante los dos primeros días del mes de agosto el viento sople desde el oeste y noroeste. Las concentraciones de ozono comienzan a descender pero no de forma rápida, como se pudiera esperar. Las concentraciones máximas son menores pero las curvas diarias siguen siendo amplias, lo cual indica que hay ozono en la atmósfera que no se ha formado ese mismo día, registrándose el día 1 concentraciones episódicas en El Arenosillo, con un máximo de  $154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 17 horas y en Cartaya con un máximo de  $146 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas, concentraciones que se vuelven a repetir el día 2 en El Arenosillo con un máximo de  $143 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas.

Estos hechos llevan a plantear la hipótesis que en los últimos días del mes el ozono que se ha medido tienen un origen local, pero que el que se ha ido midiendo en estos dos primeros días de agosto pudiera tener su origen en el transporte desde otras zonas, concretamente del noroeste de la provincia, desde donde procede el viento, es decir del sur de Extremadura o del este de Portugal, ozono que se ha formado en estos lugares y que ahora ha sido transportado hacia la zona de Huelva.

El viento del noroeste se intensifica durante el día 3, las concentraciones máximas de ozono son menores y las curvas de ozono de menor amplitud. El día 4 la situación sinóptica cambia, favoreciéndose el desarrollo de brisa 3, lo cual tiene como consecuencia que el nivel de ozono aumente, midiéndose  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas en El Arenosillo y concentraciones cercanas a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya.

#### **Evento del 8 y 9 de agosto de 2000**

Se produjo un episodio en El Arenosillo los días 8 y 9, y en Cartaya el día 8. Los días precedentes, jornadas del 6 y 7, en la zona se desarrolló brisa de tipo 1 favorecida por la presencia del anticiclón Atlántico al noroeste de las costas gallegas. Las concentraciones de ozono estos dos días fueron subiendo, pero no es hasta el día 8 cuando se alcanzan los niveles episódicos.

Tanto el día 8 como el 9 el anticiclón sigue posicionado en el Atlántico, al noroeste de la Península, pero el día 9 se forma una baja sobre la zona noroeste de la Península, lo cual no impide que la brisa de tipo 1 se pueda seguir estableciendo en la región de estudio.

El día 8 se registran máximos de  $156 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas en El Arenosillo y de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas en Cartaya, mientras que el día 9 se alcanzó un máximo de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas en El Arenosillo y concentraciones ya por debajo de los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya.

Sí se ha observado que el día 9 las concentraciones de ozono eran menores que el día anterior, pero el ciclo de ozono era más amplio, es decir durante un mayor número de horas al día se tenían concentraciones superiores a los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El día 10 la baja que se encontraba el día anterior al noroeste se desplaza hacia la zona centro, originando la presencia de vientos del oeste y sudoeste en la zona, durante este día y el siguiente. Esto ocasiona que las concentraciones de ozono disminuyan de forma considerable.

### **Evento del 15 y 16 de agosto de 2000**

Durante este episodio sólo se tuvieron datos en Cartaya. Se registraron en esta estación concentraciones máximas de  $151 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 13 horas del día 15 y de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas del día 16.

Los días precedentes a este episodio en la zona se estuvo desarrollando brisa de tipo 2, que se desarrolló gracias a la situación sinóptica, que venía caracterizada por una baja situada al nordeste de la Península y un anticiclón en el norte de Africa. Sin embargo, tanto el día 15 como el día 16, la baja desaparece y permanece el anticiclón norteafricano, no existiendo gradiente isobárico sobre la región de estudio, lo cual favoreció la formación de brisa 1, que tuvo como consecuencia el incremento de los niveles de ozono y la ocurrencia de estos episodios. El día 17 de nuevo se forma una baja, pero esta vez en el centro peninsular, esto facilita que se desarrolle brisa de tipo 2 en la zona de estudio, provocando un descenso en las concentraciones de ozono.

La meteorología sinóptica que favoreció la existencia de un gradiente débil de presión y una baja relativa en la parte meridional de la Península Ibérica, favoreció el desarrollo de procesos mesometeorológicos, no sólo en la región de estudio sino en otros puntos de la Península. De esta forma se ha documentado y analizado los episodios que acontecieron en estas mismas fechas en la Comunidad Valenciana (Salvador et al., 2004).

### **Evento del 4 al 8 de septiembre de 2000**

Durante este evento se produjo un episodio en El Arenosillo el día 4, con un máximo de  $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas, y otro el día 6 con un valor máximo de  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  también a las 15 horas. Los días 7 y 8 se produjeron episodios locales, de forma simultánea en El Arenosillo y Cartaya. El día 7 se superó en ambos lugares el umbral de información a la población, con concentraciones máximas de  $182 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas en El Arenosillo y de  $188 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas en Cartaya.

El día 8 igualmente se produjeron episodios pero ya no se superó el mencionado umbral, este día se registró un máximo a las 17 horas de  $158 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo y de  $154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 13 horas en Cartaya.

Antes de comenzar este evento, el día 3, se encontraba el centro de un anticiclón en el Atlántico, justo frente a las costas portuguesas y en los registros de viento en superficie se observa el comienzo de lo que pudiera ser brisa de tipo 1. El día 4 la situación sinóptica es la misma que la del día anterior y la ausencia de gradiente isobárico favorece el desarrollo de brisa de tipo 1, teniendo como consecuencia un aumento en la concentración de ozono y la ocurrencia de un episodio en El Arenosillo.

El día 5 el anticiclón se desplaza ligeramente hacia el sur y aunque la brisa se desarrolla en la zona, se observan cambios de dirección no propios de la brisa, por lo que probablemente debido a estos hechos las concentraciones medidas no llegaron a ser las de un episodio.

Los tres días siguientes, 6, 7 y 8, la meteorología a escala general permanece estacionaria y en Huelva se desarrolla brisa costera de tipo 1, favoreciéndose la formación y transporte de ozono, teniendo como consecuencia que el día 6 se produzca en El Arenosillo una situación episódica y los días 7 y 8 no sólo en El Arenosillo sino también en Cartaya.

La disminución en las concentraciones máximas de ozono durante la siguiente jornada estaría causada por un aumento en la velocidad del viento, pero aunque ocurre esto, los ciclos diarios muestran que el ozono permanece elevado durante gran parte del día, esto se debe a que durante cuatro días los movimientos mesoescalares son los que han dominado la región y que muy probablemente tiene la misma masa de aire recirculando una y otra vez sobre la zona, ocasionando los episodios y superaciones de los umbrales legales ya mencionados.

#### **Evento del 13 y 14 de septiembre de 2000**

El desarrollo de este evento se vio favorecido por los ciclos locales que se produjeron estos días. El día 12 la situación sinóptica venía definida por el centro de una baja ubicada en el Atlántico, al noroeste de la Península y un anticiclón en el norte de África. Esto se traducía en vientos del oeste y del sudoeste en la región de estudio. El día 13 este centro de baja presión se desplazó hacia el sudoeste alejándose de la Península y quedando esta fuera de su radio de influencia.

Esto se refleja en la total ausencia de isobaras en la Península, lo cual favorece los desarrollos mesoescalares, teniéndose tanto el día 13 como el 14 brisa de tipo 1. Este escenario meteorológico facilitó la formación de ozono en la zona, teniendo como consecuencia la ocurrencia de un episodio en El Arenosillo y Cartaya el día 13 y otro en El Arenosillo el día 14.

El día 13 se midió una concentración máxima en El Arenosillo de  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y de  $142 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas en Cartaya, mientras que el día 14 en El Arenosillo se alcanzan los  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas, en Cartaya se estuvo cerca de los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Los ciclos diarios de ozono son típicos de estas situaciones con concentraciones que superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 12 horas y que se mantienen elevadas durante un gran número de horas.

El día 15 el centro de la baja que se encontraba en el Atlántico, se desplaza hacia la Península originando en la zona vientos del sur y sudoeste, que durante este día no son de gran intensidad, pero que el día 16 sí que son fuertes, no facilitando la formación de brisas, causando un efecto de “limpieza” y consecuentemente provocando un descenso en los niveles de ozono.

### **Evento del 22 de septiembre de 2000**

Se produjo durante la jornada del día 22 un episodio puntual en El Arenosillo con un máximo de  $149 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas. La situación sinóptica de estos días se caracterizó por la presencia del centro de una baja presión al sur de las Islas Británicas y un frente frío en el Atlántico entrando por el noroeste. Debido a esta configuración en la zona se registraba viento del noroeste.

Las concentraciones de ozono durante los días precedentes al evento mostraban ciclos muy suaves que no alcanzaban los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El día 22 el centro de la baja presión se desplazó hacia el norte, esto produjo que sobre la Península no hubiera gradiente isobárico, favoreciendo las circulaciones locales, como las que se desarrollaron en esta zona, con brisa de tipo 1.

El cambio en la dirección del viento ocasionado por la brisa diurna y el descenso de la velocidad del viento facilitó la formación de ozono, produciéndose el episodio ya mencionado en El Arenosillo. En los días siguientes de nuevo hubo brisa de tipo 1, pero el aumento en la velocidad del viento hizo que las concentraciones no fueron tan altas.

### **Evento del 4 de octubre de 2000**

El día 4 se produjo de forma puntual un episodio en El Arenosillo a las 17 horas, con una concentración máxima de  $161 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Para entender esta situación hay que conocer el escenario que se tenía dos días antes, en el que un anticiclón Atlántico y un frente frío que entraba por el norte peninsular provocaba un flujo constante del noroeste.

Al día siguiente, en la Península hay una total ausencia de gradiente isobárico lo cual favorece los desarrollos locales y en la zona se registra brisa de tipo 1, debido a ello los niveles de ozono comienzan a aumentar. Pero no es hasta el día 4, cuando el ozono alcanza niveles de episodio en El Arenosillo y concentraciones máximas cercanas a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya y Huelva.

El día 5 se forma una baja sobre el tercio norte de la Península y en la zona de Huelva se desarrolla brisa de tipo 3. Los ciclos diarios de ozono siguen siendo típicos, pero las concentraciones máximas no llegan a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , por lo que no se pueden considerar como episódicas.

### **Evento del 27 de octubre de 2000**

El día 27 en El Arenosillo se registró un episodio de  $148$  a las 17 horas, para entender la situación que lo originó hay que analizar las condiciones atmosféricas desde el día 23. Este día se desarrolló brisa de tipo 1 en la zona de Huelva, favorecida por un débil gradiente de presión, debido al anticiclón Atlántico y a la depresión situada en las Islas Británicas. El día 24 la dorsal anticiclónica alcanza las costas gallegas y se forma un centro de altas presiones en el norte de África, en Huelva de nuevo se desarrolla la brisa de tipo 1.

El día 25 se repite la misma situación del día 24, pero el día 26 la brisa de tipo 1 no se desarrolla de forma tan clara ya que se ve forzada por viento del noroeste originado por el desplazamiento del anticiclón hacia el norte y la entrada de un frente frío por el noroeste.

Desde el día 23 debido a los desarrollos de brisa, la concentración de ozono ha ido en aumento, hasta llegar al día 27 en el que de nuevo se produce brisa y se alcanzan concentraciones episódicas en El Arenosillo, obteniéndose durante estos días ciclos diarios de gran amplitud.

Esta situación finaliza con el desplazamiento hacia el sur del centro de bajas presiones que se encontraba sobre las Islas Británicas, causando un flujo del noroeste que alcanza la zona sudoeste de la Península y produce que las concentraciones de ozono bajen de forma considerable.

### **Evento del 26 de mayo al 2 de junio de 2001**

Una borrasca Atlántica y un anticiclón en las Islas Británicas hacen que en la Península Ibérica se tenga una total ausencia de isobaras, facilitando los días 24 y 25 los procesos de brisa de tipo 3, comenzando a acumularse ozono en la región.

El día 26 el centro de una alta presión ubicada en el Golfo de Vizcaya se observa en los mapas sinópticos para esta jornada y otro en el Mediterráneo occidental, dejando a la Península Ibérica en una zona con gradientes de presión muy débiles. Los siguientes días, del 27 al 31, la meteorología sinóptica es prácticamente la misma, el anticiclón que en un principio se encontraba centrado en el Golfo de Vizcaya se extiende afectando a gran parte de Europa y bloquea la entrada en el continente de la borrasca que se encuentra en su parte posterior en el Atlántico.

Estas condiciones facilitan el desarrollo de brisa de tipo 1 durante estas seis jornadas, incrementándose las concentraciones de ozono, obteniéndose ciclos diarios de ozono bien definidos y de gran amplitud. El día central del evento es el 31 de mayo, en el que se registra en El Arenosillo un máximo de 155 a las 16 horas y de  $175 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (muy cercano al umbral de información a la población) en Valverde a las 17 horas.

Los dos primeros días del mes de junio las concentraciones siguen siendo episódicas sólo en Valverde. En los mapas sinópticos de estos días se observa una borrasca en el Atlántico, al sudoeste de la Península y en los registros de vientos del día 1 se mide viento del sudoeste con velocidades muy altas, el día 2 se forma una baja relativa en la península ibérica y el día 3 esta situación se repite, estableciéndose brisa de tipo 2. Este cambio en las condiciones atmosféricas hace que el ozono no se acumule y la masa de aire con ozono que ha estado recirculando y causado las concentraciones de ozono episódicas se disperse, traduciéndose en ciclos diarios más suaves y valores de ozono más pequeños.

### **Evento del 18 al 23 de junio de 2001**

Durante este período de seis días se registraron concentraciones episódicas de forma simultánea en varios de los emplazamientos de medida. El día antes de comenzar el evento las concentraciones máximas de ozono no alcanzaban los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los ciclos diarios eran suaves, debido al flujo del noroeste provocado por un anticiclón Atlántico cuya dorsal alcanzaba las costas gallegas.

El día 18 la situación cambió ligeramente, el anticiclón se ubicó al noroeste de la Península y las isobaras más separadas sobre la Península facilitaron la presencia de brisa de tipo 1 en la zona de Huelva, teniendo como consecuencia un aumento en el nivel de ozono y registrándose concentraciones episódicas de  $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde y  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya. El día 19 igualmente se desarrolla brisa de tipo 1, pero las concentraciones de ozono descienden, no registrándose episodios en ninguna estación.

Este descenso en las concentraciones de ozono se hubiera podido deber a la presencia en la atmósfera de aerosoles, puesto que una baja al norte de Africa estaría posibilitando la entrada de polvo sahariano en altura. El día 20 se tiene idéntica situación de brisa, con episodios de nuevo en Cartaya y Valverde, al final del día el viento sigue soplando del sudoeste y lo hace durante todo el siguiente día 21 pero de forma suave.

Este flujo tendría su origen en la baja relativa que se ha formado en el centro de la Península unido a la presencia de otra baja en el Atlántico, a pesar de ello de nuevo en Valverde se registra un episodio con un máximo de  $153 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

En las primeras horas del día 22 el flujo del sudoeste, que había estado soplando durante el día anterior, cesa y se produce un giro hacia el nordeste. Este cambio de dirección provoca un aumento de ozono nocturno en las estaciones de El Arenosillo, Huelva y de forma muy apreciable en Valverde. En las que se registra casi  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  entre las 5 y las 6 horas de la mañana.

Durante este día 22 se desarrolla brisa de tipo 3 favorecida por la ausencia de gradiente isobárica bajo la que se encuentra la Península Ibérica. En todas las estaciones el ozono comienza a aumentar y en Valverde se produce en este día a las 15 horas la superación del umbral de información a la población con una concentración de  $185 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Al día siguiente, de nuevo se desarrolla brisa de tipo 3 y se forma una baja sobre el tercio nororiental de la Península, pero es ahora en El Arenosillo donde se produce la superación del citado umbral, con una concentración máxima de  $191 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas.

La baja que se había formado el día 23 sobre la Península, aparece el día 24 con su centro ubicado en el sudoeste de la misma, registrándose en la zona de estudio viento con componente sur, prácticamente desaparecen los ciclos diarios de ozono y el descenso de las concentraciones se produce de forma acusada, esta nueva situación y la bajada de ozono probablemente se debería a la entrada de una masa de aire sahariano.

Las condiciones sinópticas que propiciaron el desarrollo de circulaciones locales en la zona de Huelva, también favorecieron este mismo tipo de circulaciones en otros lugares de la Península Ibérica, facilitando la formación y acumulación de ozono. Así, se ha documentado la ocurrencia de altas concentraciones de ozono para estas mismas fechas en algunos puntos del norte de España (Gangoiti et al., 2004).

### **Evento del 29 al 30 de julio de 2001**

Se producen dos episodios en una única estación, el día 29 en Valverde con una máximo de  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas y el día 30 de  $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas. En los días precedentes se estuvieron registrando ciclos diarios de ozono con concentraciones máximas que no superaban los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , debido al desarrollo de brisa 2, favorecido por la presencia de una baja relativa sobre la Península Ibérica.

El día 29, en los mapas de presión en superficie sigue apareciendo la baja en el centro peninsular, se tiene viento que va rolando del sudeste al sudoeste y después del noroeste a lo largo del día. El día 30 la situación sinóptica es similar, pero en este caso si que se desarrolla brisa de tipo 1, aumentando ligeramente las concentraciones de ozono respecto al día anterior, observándose que los ciclos de ozono son más amplios, es decir, la atmósfera está más cargada de ozono que en días anteriores. El día 31 el viento sopla desde el sur y sudoeste lo cual hace disminuir las concentraciones de ozono.

### **Evento del 23 al 24 de agosto de 2001**

En estos dos días se produce un evento con concentraciones episódicas en las estaciones de El Arenosillo, Cartaya y Valverde. La máxima se midió el día 23 en El Arenosillo con  $159 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y el máximo más pequeño este mismo día en Cartaya con  $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Desde mediados del mes de agosto se ha ido desarrollando en la zona de Huelva brisa de tipo 2, y las concentraciones de ozono no alcanzan los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  como valor máximo. Desde el día 20 y hasta el 23 se desarrolla brisa de tipo 3.

Este cambio se produjo por la presencia al sudoeste de la Península de un anticiclón, la ausencia de gradiente isobárico en la zona de estudio, y la formación sobre el centro peninsular de una baja, que entre los días 22 y 23 se desplaza hacia el nordeste.

Desde el día 20, en el que se comienza a producir brisa de tipo 3, se va formando ozono que recircula en la región. Pero no es hasta el día 23, cuando la brisa ya está bien establecida y se ha almacenado suficiente ozono en la atmósfera, cuando se produce el primer episodio. El día 24, bajo esta misma situación sinóptica se pasa de brisa de tipo 3 a brisa de tipo 1, por lo que de nuevo se miden concentraciones episódicas.

Al final del día 24 el viento que sopla del sudoeste (dirección de la brisa marina) no cesa y permanece soplando desde este tercer cuadrante, siendo variable tanto en dirección como en velocidad. El día 25 la situación es la misma que la de la noche del 24 al 25 y este flujo del sur y sudoeste ha sido ocasionado por la presencia de tres centros de baja presión posicionadas en línea, uno sobre el norte de África, otra sobre la zona media de Portugal y el tercero ya en el Atlántico. El descenso de ozono que se produce durante los días 25 y 26 podría haberse debido a que este flujo tiene un origen sahariano y transportaría material, el cual causa la eliminación del ozono.

#### **Evento del 13 al 15 de septiembre de 2001**

Los días 13 y 15 se midieron concentraciones episódicas en Valverde y el 14 tanto en esta estación como en El Arenosillo. El máximo se registró en Valverde el día 15 con  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y en El Arenosillo se midió un máximo de  $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas.

Los días precedentes al evento, en la región hubo circulaciones de tipo 2. Desde el día 12 y hasta el día 14 se formó una baja sobre la Península que fue oscilando entre el centro y el nordeste peninsular. Los registros de viento en superficie muestran situaciones no claras, durante el día 12 se tenía brisa de tipo 2 y el día 13 se pasa a brisa de tipo 3, el cambio en la dirección de la brisa nocturna es muy probablemente lo que provoca el día 13 que se registre el episodio de Valverde. Durante el día 14 el comportamiento del viento es complejo, ya que comienza como si se desarrollase de brisa tipo 2, pero termina con dirección del nordeste como la brisa de tipo 3.

La masa de aire que se sitúa sobre la provincia parece ir trasladándose desde el noroeste al sudoeste después del nordeste, y debido a ello se va cargando de ozono, lo cual se manifiesta en los ciclos diarios de ozono amplios. El día 15, gracias a la total ausencia de isobaras sí que parece que se forme claramente la brisa de tipo 3, y de nuevo hay situación episódica en Valverde.

El día 16 se tiene un centro anticiclónico sobre el Atlántico y al noroeste de la Península, y una baja sobre el norte de África, esta situación favorece la llegada de aire sahariano a la zona provocando una disminución considerable de las concentraciones de ozono.

#### **Evento del 21 al 22 de junio de 2002**

Los días 19 y 20 de junio en la zona de Huelva se desarrollaba brisa de tipo 2, favorecida por la baja que se había formado sobre el centro peninsular. En el Atlántico se ubica una alta presión con un frente frío entrando por el oeste. Los ciclos de ozono estos dos días no son amplios, puesto que en ninguna estación se superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de máximo.

El desplazamiento del anticiclón Atlántico hacia las costas del Cantábrico el día 21 provoca un escaso gradiente isobárico sobre el sur peninsular, lo cual hace que en la zona de estudio se desarrollen las circulaciones locales de tipo 3. Debido a esta nueva situación las concentraciones de ozono se incrementan en todas las estaciones con concentraciones episódicas en Valverde y Cartaya.

Al día siguiente, el día 22, la situación se repite y en la región se va acumulando el ozono, registrándose episodios en tres estaciones. En Valverde se mide una concentración máxima de  $178 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas (muy cercano al valor límite del umbral de información a la población), en Cartaya los  $154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y en El Arenosillo los  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  también a las 16 horas.

La formación de una baja en el centro de la Península, los días 23 y 24, provoca de nuevo el desarrollo de brisa de tipo 2, por lo que las concentraciones de ozono descienden, a pesar de que los ciclos diarios están definidos, escasamente se llegan a los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de máxima. De nuevo esta es una situación en la que se produce un evento, con brisa de tipo 3, entre medio de brisas de tipo 2.

### **Evento del 15 al 18 de julio de 2002**

El día 13 se observa en los mapas de presión en superficie una baja relativa sobre la Península Ibérica favoreciendo el desarrollo de brisa de tipo 2 y un anticiclón Atlántico de gran extensión con una dorsal muy cercana a las costas gallegas. Los ciclos diarios son suaves y no superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de máxima en ninguna estación.

La evolución del anticiclón Atlántico hacia Europa deja a la Península Ibérica en una situación con escaso gradiente isobárico. Debido a ello el día 14 se forma en la zona de Huelva brisa de tipo 1, comenzando a acumularse ozono en la región. Durante los siguientes cuatro días, a escala sinóptica las condiciones prácticamente son las mismas, propiciándose los procesos mesoescalares de tipo 1.

El día central del evento, el 16, se registran concentraciones episódicas en todas las estaciones con máximas de  $172 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cartaya y de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde.

Los días 17 y 18, a pesar de seguir la Península bajo condiciones anticiclónicas se observa una borrasca Atlántica en la parte posterior del anticiclón, acercándose al continente. El día 19 se encuentra más cerca de las costas, y en la zona de Huelva se comienza a registrar viento con componente sur, el cual se intensifica durante la jornada del 20. Por ello, en estas dos jornadas se tiene la fase final del evento. Los ciclos diarios bien definidos y de gran amplitud de los días 15 al 18, dejan paso a concentraciones de ozono casi constantes los días 19 y 20, con concentraciones máximas que oscilan entre los  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### **Evento del 24 al 28 de julio de 2002**

A finales de julio de 2002 se tuvieron cinco días con concentraciones episódicas de ozono. Los días precedentes, 22 y 23, la situación sinóptica venía definida por el centro de una alta presión centrado en el sudoeste de la Península, lo cual originaba viento del noroeste. En el Atlántico se ubica otro centro de altas presiones. Probablemente por esta razón durante la noche el viento dominante procedía de esta dirección y durante el día se desarrolla brisa, se tenían días con brisa de tipo 2. Las concentraciones máximas no alcanzaban los  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y apenas se percibía ciclo diario de ozono.

El desplazamiento del anticiclón Atlántico de sudoeste a nordeste, produce una total ausencia de gradiente de presión en el sur de la Península, favoreciendo los días 24 y 25 la formación de brisa de tipo 1.

Este hecho hace que las concentraciones de ozono se incrementen de forma considerable, registrándose concentraciones episódicas en El Arenosillo, Valverde y Cartaya durante estos días. En El Arenosillo se alcanzaron los  $164 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  el día 24, en Cartaya los  $176 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , y los  $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde.

En la jornada del 26 de nuevo las concentraciones volvieron a ser episódicas en las tres estaciones ya mencionadas. El anticiclón se sigue moviendo y se encuentra frente a las costas cantábricas, sobre la Península comienza a formarse una baja, la brisa de tipo 1 sigue siendo la que domina la dinámica atmosférica de la zona.

Los días 27 y 28 las concentraciones de ozono tienen una tendencia decreciente y ya sólo en Valverde se llegan a medir concentraciones episódicas, lugar interior en los que los procesos de destrucción son menos intensos. La brisa de tipo 1 sigue dominando, pero a nivel sinóptico vuelve a aparecer una baja relativa sobre el centro peninsular, situación que se traduce en los días siguientes en formación de brisa de tipo 2. Los días 29 y 30 las concentraciones máximas superan ligeramente los  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los ciclos diarios son suaves. De nuevo un evento producido por brisa de tipo 1, entre jornadas anteriores y posteriores con brisa de tipo 2.

### **Evento del 11 al 12 de junio de 2003**

Se registran concentraciones episódicas de ozono en la zona en las estaciones de Cartaya, Valverde y El Arenosillo. Para entender esta situación hay que trasladarse a las condiciones de los días 6 y 7 de este mismo mes en los que también se produjeron episodios. Durante estos días se registra brisa de tipo 3, y en los días sucesivos el almacenamiento de ozono fue continuo gracias a los desarrollos locales. El día 9 se tiene una depresión Atlántica con un frente frío en avance hacia Europa, pero que está siendo bloqueada por un anticiclón centrado en el noroeste peninsular.

Esto ocasiona que sobre la Península Ibérica haya un escaso gradiente isobárico y se sigue desarrollando la brisa de tipo 3. Los niveles de ozono están cercanos a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . El día 10 el frente consigue avanzar y entra en la Península, pero la situación en el sudoeste sigue siendo la misma del día anterior, con brisas y ciclos diarios de ozono con formas cuadradas y concentraciones máximas cercanas a los  $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El día 11, el frente sigue ubicado en el noroeste de España, pero en el centro se forma una baja. La Península en estos días se encuentra entre dos centros de alta presión, uno en el Atlántico (justo detrás del frente frío) y otro sobre el Mediterráneo. Estas condiciones sinópticas siguen favoreciendo el desarrollo de la brisa y debido a que durante estos días las condiciones locales han sido muy similares y se ha ido enriqueciendo la masa aérea de ozono, en la jornada del día 11 se producen altas concentraciones de ozono en Cartaya, El Arenosillo y Valverde.

En El Arenosillo se supera el umbral de información a la población con un máximo de  $195 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas, en Cartaya se alcanzan los  $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 16 horas y en Valverde los  $173 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 18 horas, muy cercano a la superación del umbral a la información.

El día 12, después de muchos días con brisa, sopla el viento del este y rola al sudeste, muy posiblemente originado por la mayor influencia del anticiclón que sigue centrado sobre el Mediterráneo occidental. A pesar de esto, se miden concentraciones episódicas en El Arenosillo,  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 14 horas y en Valverde  $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a las 15 horas.

El día 15 los ciclos de ozono prácticamente desaparecen, midiéndose concentraciones casi constantes y con valores que no superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , este comportamiento fue causado por el viento que comenzó soplando del este y fue girando a sudeste y sur, para posteriormente soplar desde el sudoeste el resto del día, probablemente originado por una depresión centrada al noroeste de África.

### **Evento del 7 al 10 de julio de 2003**

Durante cuatro días de se registran episodios, el día 11 en Valverde y El Arenosillo, y el día 10 en las estaciones de El Arenosillo, Huelva y Valverde.

El comienzo de este episodio está en la jornada del 5 de julio, donde un anticiclón Atlántico y una baja centrada en la Península, con isobaras muy separadas permite la formación de brisa de tipo 1 en la zona de Huelva y la ocurrencia de un episodio en El Arenosillo, con un máximo de  $147 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Durante los días 6 y 7 la situación es idéntica, con brisa de tipo 1, puesto que en los mapas de presión en superficie se observa la total ausencia de isobaras en toda la mitad sur de España. Las concentraciones de ozono van aumentando y suben rápidamente a primeras horas de la mañana, indicando que se tiene una masa de aire que se va enriqueciendo en ozono día a día, y que recircula por la zona, registrándose situaciones episódicas en Valverde y El Arenosillo.

El día 8 la meteorología sinóptica y local es la misma que la de días precedentes y los episodios se extienden también a la estación de Huelva. El día 9 se forma una baja sobre la península con isobaras cerradas, este hecho tiene cierta influencia sobre la zona, puesto que se registra un ligero aumento de la velocidad del viento, lo cual ocasiona un pequeño descenso de las concentraciones máximas, pero igualmente se miden valores episódicos en El Arenosillo y Valverde, con concentraciones máximas de  $142 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivamente.

La jornada del día 10 se puede considerar el día central del evento, con circulaciones locales de tipo 1 y concentraciones máximas de  $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en El Arenosillo,  $167 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Valverde y  $148 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en Huelva. Estas concentraciones son el resultado de una atmósfera en la que se ha ido acumulando ozono durante cinco días y que cuando se tienen circulación locales que producen estos niveles.

Durante este mismo día se observa la entrada de un frente frío hacia Europa asociado a un potente anticiclón, que al día siguiente se hace algo más intenso, el frente ya en situación de frontolisis, se aproxima a las costas cantábricas.

En la zona de estudio tanto el día 11 como el 12, la brisa pierde intensidad, y aparece viento del noroeste, esto ocasiona la disminución de la concentración de ozono, muy probablemente debido al fenómeno de “limpieza” y renovación del aire que ha permanecido recirculando durante varios días.

El día 11 sólo en Valverde permanecen las concentraciones que se puede clasificar de episódicas y a partir del 12 las concentraciones descienden y los ciclos se suavizan, reflejo de la menor intensidad de los procesos de formación de ozono.

### Evento del 10 al 12 de septiembre de 2003

Tanto el día 10 como el día 12 se registran episodios en El Arenosillo de forma puntual y el día 11, jornada central del evento, lo hace de forma global en las tres estaciones costeras. Los días 7 al 9 de este mismo mes el campo de vientos en superficie se caracterizaba por una situación con advección del noroeste, originada por un anticiclón sobre las Azores y una configuración depresionaria que se desplazaba hacia Europa con varios frentes asociados.

Durante estas jornadas los máximos de ozono están sobre los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y los ciclos diarios son suaves, siendo casi constantes en Huelva y Cartaya. El día 10 el anticiclón se desplaza hacia Europa, alcanzando una dorsal del mismo el norte de la Península y bloqueando los centros de bajas presiones, esta nueva situación sinóptica es la que originó el evento.

Puesto que en la mitad sur peninsular la ausencia de gradiente isobárico favorece en las zonas costeras el desarrollo de circulaciones locales de origen térmico, en Huelva se tuvo brisa de tipo 1. Esto hizo aumentar los niveles de ozono y que se produjera un episodio en El Arenosillo. El día 11 la situación sinóptica es la misma, de nuevo la brisa de tipo 1 es la que caracteriza la dinámica de la atmósfera en la costa de Huelva y se producen concentraciones episódicas en El Arenosillo, con un máximo de  $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en Cartaya con un máximo de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  y en Huelva, con un máximo de  $147 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El día 12, con el anticiclón afectando a gran parte de Europa, se vuelve a tener brisa de tipo 1, pero sólo en El Arenosillo es dónde se registran las concentraciones episódicas. Los siguientes días el ozono tiende a dispersarse y aunque se obtienen ciclos diarios bien definidos, sus valores máximos no superan los  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La disminución de ozono el día 13 se puede deber a que la velocidad del viento, se mantiene entre 3 m/s y 4 m/s durante el régimen de brisa terrestre (dirección del nordeste), superior a las registradas en este mismo período en los días precedentes. Este hecho pudiera estar ocasionado por el acople con viento de mayor escala, el cual provocaría una mayor dispersión de la masa de aire con ozono y sus precursores, ocasionando que durante este día las concentraciones no lleguen a ser episódicas.

En este evento hay que destacar el hecho de que los episodios afectaran únicamente a las estaciones costeras, esto pudiera ser explicado por que la brisa no se desarrollara con suficiente intensidad como para tener un gran recorrido y la masa con ozono no alcanzaría la zona interior donde se encuentra Valverde.

### LISTADO CON LOS EPISODIOS DE OZONO

A continuación se muestra en forma de tabla un listado con todos los episodios de ozono, en ella se indica la fecha de ocurrencia, la duración del evento, la concentración máxima diaria, la hora de ocurrencia de este máximo y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas.

Año	Mes	Día	Duración	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
				Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h
2000	6	6	2	142	18	128									
2000	6	7		145	15	137	148	15	139						
2000	6	13	1				142	15	118						
2000	7	5	1				145	16	121						
2000	7	12	5	170	16	160	144	14	133						
2000	7	13		145	14	129									
2000	7	15		202	17	189	160	16	142						
2000	7	16		150	14	135	147	12	126						
2000	7	20	1	159	19	133	162	16	145						
2000	7	29	7	151	16	137	150	15	134						
2000	7	30		142	13	119									
2000	7	31		174	16	148	172	17	153						
2000	7	1		154	17	142	145	15	134						
2000	8	2		143	16	128									
2000	8	4		148	16	137									
2000	8	8	2	156	14	134	150	15	133						
2000	8	9		150	14	139									
2000	8	15	2				151	13	124						
2000	8	16		150	16	132									
2000	9	4	5	141	15	121									
2000	9	6		148	15	137									
2000	9	7		182	14	168	188	16	142						
2000	9	8		158	17	151	154	13	145						
2000	9	13	2	148	16	129	142	15	124						
2000	9	14		152	18	125									
2000	9	22	1	149	15	130									
2000	10	4	1	161	17	138									
2000	10	27	1	148	17	121									

**Tabla.** Histórico con las situaciones episódicas. Se recoge la fecha de ocurrencia, la duración del evento en días, la concentración máxima diaria ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la hora de ocurrencia del máximo (GTM) y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Año	Mes	Día	Duración	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
				Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h
2001	5	26	8	167	16	148				149	18	135	151	18	121
2001	5	27								141	14	125	149	19	144
2001	5	28								143	16	133	157	20	143
2001	5	30			147	16	136						159	18	141
2001	5	31			155	16	142						175	17	150
2001	6	1											165	15	147
2001	6	2											166	16	153
2001	6	5		1									158	17	111
2001	6	13	1	141	14	122									
2001	6	18	6				160	16	136				157	17	140
2001	6	20					143	16	128				155	17	133
2001	6	21											153	17	142
2001	6	22											185	15	148
2001	6	23			191	18	161						151	19	140
2001	6	29	3	158	16	144							144	18	136
2001	6	30											165	17	145
2001	7	1											152	17	141
2001	7	11	2	147	20	125							154	17	144
2001	7	12											154	17	14
2001	7	20	1										142	20	130
2001	7	22	1	155	17	137									
2001	7	29	2										152	15	144
2001	7	30											155	16	116
2001	8	6	1										161	17	144
2001	8	10	1										147	16	119
2001	8	23	2	159	15	143	141	13	127				142	15	125
2001	8	24			151	18	138	146	14	133				155	17
2001	9	1	1										142	16	131

**Tabla (continuación).** Histórico con las situaciones episódicas. Se recoge la fecha de ocurrencia, la duración del evento en días, la concentración máxima diaria ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la hora de ocurrencia del máximo (GTM) y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Año	Mes	Día	Duración	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde					
				Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h			
2001	9	13	3	145	14	134							145	14	123			
2001	9	14											143	17	131			
2001	9	15											152	16	142			
2001	4	24	2	152	18	142												
2002	4	25		162	18	147												
2002	5	15	1										147	17	127			
2002	5	19	1				142	16	127									
2002	5	29	2				141	14	121				157	17	133			
2002	5	30											155	17	132			
2002	6	11	1	142	18	136	146	16	136				146	17	127			
2002	6	16	2										142	14	128			
2002	6	17											150	18	131			
2002	6	21	2				155	14	134				169	15	138			
2002	6	22					148	12	128				154	16	128	178	16	150
2002	6	28	1	144	14	129	144	16	136									
2002	7	5	1										142	15	114			
2002	7	15	4				143	19	126	147	18	136	157	19	130			
2002	7	16					149	16	133				172	17	149	160	20	142
2002	7	17					145	16	125				169	15	145	147	18	139
2002	7	18					166	15	138							166	15	138
2002	7	24	5	164	17	151	176	14	157				157	19	140			
2002	7	25		156	16	139	156	14	141				145	12	132			
2002	7	26		149	15	140	160	12	138				168	14	150			
2002	7	27		146	15	133							146	15	133			
2002	7	28		147	18	127							147	18	127			
2002	8	1	1	145	17	112	150	13	142				152	16	135			
2002	8	7	3				143	17	133				145	17	136			
2002	8	8					149	18	118				175	18	153	170	20	163
2002	8	9					147	12	129							147	12	129

**Tabla (continuación).** Histórico con las situaciones episódicas. Se recoge la fecha de ocurrencia, la duración del evento en días, la concentración máxima diaria ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la hora de ocurrencia del máximo (GTM) y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Año	Mes	Día	Duración	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde			
				Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	
2002	8	12	2	154	18	127	155	15	143							
2002	8	13											150	14	122	
2002	8	28	1										145	17	133	
2002	8	31	1										142	15	124	
2002	9	2	1										146	13	127	
2002	9	11	1	145	16	117										
2003	5	3	1	147	17	132										
2003	5	9	2	143	14	131										
2003	5	10			144	18	134									
2003	5	13	2	153	15	131										
2003	5	14			149	16	136									
2003	5	21	3				149	14	128							
2003	5	22			145	15	127	143	15	124						
2003	5	23			152	17	133									
2003	6	6	2										160	17	141	
2003	6	7			141	16	130									
2003	6	11	2	195	14	157	141	16	121				173	18	142	
2003	6	12			152	14	131							155	15	147
2003	6	18	1	176	16	156	152	16	134				159	19	149	
2003	6	20	1										161	16	145	
2003	7	5	1	147	14	123										
2003	7	7	4	147	18	137							170	16	138	
2003	7	8			168	13	146				150	16	135	145	17	132
2003	7	9			141	12	127							141	15	131
2003	7	10			170	14	155				148	17	138	167	15	149
2003	7	18	1	180	16	146				148	14	131	143	17	133	

**Tabla (continuación).** Histórico con las situaciones episódicas. Se recoge la fecha de ocurrencia, la duración del evento en días, la concentración máxima diaria ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la hora de ocurrencia del máximo (GTM) y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Año	Mes	Día	Duración	Arenosillo			Cartaya			Huelva			Valverde		
				Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h	Máximo	Hora	Media 8h
2003	7	29	17	157	15	129	149	16	120	171	16	130	195	18	157
2003	7	30		164	14	135				162	15	121	196	16	149
2003	7	31		169	18	161				181	15	146	189	17	159
2003	8	1		207	15	164				193	16	179	146	2	121
2003	8	2								149	15	116	171	16	139
2003	8	3								156	15	115	153	18	136
2003	8	4		157	13	133				147	14	141	166	17	146
2003	8	5		186	17	144							170	16	140
2003	8	6		166	13	140							165	17	141
2003	8	7		176	14	157			144	15	132	181	16	150	
2003	8	8		164	13	149			155	16	138	184	17	149	
2003	8	9		169	14	157			157	14	129	157	17	132	
2003	8	10		153	15	138			143	18	134	149	16	132	
2003	8	11		171	14	154			147	19	124	159	17	140	
2003	8	12		181	14	147						173	17	147	
2003	8	13		172	17	160			162	18	135	190	14	165	
2003	8	14		201	15	168			157	17	137	169	16	149	
2003	8	19	1	157	14	130									
2003	9	6	1	142	15	126						157	16	135	
2003	9	10	3	164	15	146	150	17	115	147	17	127			
2003	9	11		157	15	151									
2003	9	12		154	15	128									
2003	9	16	3	143	15	128				147	17	129	146	17	125
2003	9	17		151	17	133			152	18	133				
2003	9	18		143	14	131									
2003	9	27	1	142	15	109									

**Tabla (continuación).** Histórico con las situaciones episódicas. Se recoge la fecha de ocurrencia, la duración del evento en días, la concentración máxima diaria ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), la hora de ocurrencia del máximo (GTM) y el valor medio del período de las 12 a las 20 horas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).